

**CAMILA RODRIGUES CARNEIRO**

**EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE CAROTENOIDES DO ÓLEO DE PEQUI  
(*Caryocar brasiliense*)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Jane Sélia dos Reis Coimbra

Coorientadoras: Simone Monteiro e Silva  
Rita de Cássia Superbi de Souza

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C289e  
2023

Carneiro, Camila Rodrigues, 1998-

Extração líquido-líquido de carotenóides do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) / Camila Rodrigues Carneiro. – Viçosa, MG, 2023.

1 dissertação eletrônica (117 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Jane Sélia dos Reis Coimbra.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2023.

Referências bibliográficas: f. 101-115.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.281>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Óleos vegetais. 2. Pequi. 3. Carotenóides. 4. Extração por solventes. I. Coimbra, Jane Sélia dos Reis, 1962-.

II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 22. ed. 665.3

Bibliotecário(a) responsável: Euzébio Luiz Pinto CRB-6/3317


**CAMILA RODRIGUES CARNEIRO**

**EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE CAROTENOIDES DO ÓLEO DE PEQUI  
(*Caryocar brasiliense*)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.


APROVADA: 24 de fevereiro de 2023.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente  
 CAMILA RODRIGUES CARNEIRO  
Data: 25/05/2023 10:34:32-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Camila Rodrigues Carneiro  
Autora

Documento assinado digitalmente  
 JANE SELIA DOS REIS COIMBRA  
Data: 26/05/2023 20:02:28-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Jane Sélia dos Reis Coimbra  
Orientadora

*Aos meus pais e irmãos.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelos momentos de alegria e por ser meu sustento, fazendo-me enxergar sempre caminhos em meio aos momentos de dificuldade.

À minha irmã Regiane, por todo encorajamento, investimento e apoio dedicados durante toda minha vida e trajetória acadêmica.

Aos meus pais Ediana e Amintas, e irmãos Hamilton e Matheus pela existência, carinho e incentivo a mim dedicados.

Aos meus amigos Cláudio, Graça e Camila, por todo apoio e receptividade aos fins de semana, vocês se tornaram também minha família.

À Universidade Federal de Viçosa e ao PPGENQ, pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos (Código de Financiamento 001).

À professora Jane pela orientação, paciência e dedicação durante todo o processo, desde o planejamento a execução deste trabalho.

As professoras coorientadoras Rita e Simone pela colaboração e proatividade em contribuir sempre.

Ao professor César por todo empenho e grande apoio dedicados em prol do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Operações e processos (LOP/LEMA) e a meus colegas de trabalho Adamu, André, Danielle, José Roberto, Jhonathan, Maria Emília e Neuza por toda ajuda e pelos inúmeros momentos compartilhados.

Nas pessoas de Maurício Leite, Dilson Rocha, Pedro Rodrigues, Elder Xavier e Javier Falconi, gostaria de agradecer ao prof. Márcio Arêdes e ao laboratório de biocombustíveis pela assistência e oportunidade de conviver harmoniosamente com profissionais de excelência e pessoas tão amigáveis.

À Andréia Ribeiro, Natália Romana, Aline, Gabriela e demais colegas da república 203 pelo convívio e encorajamento nesta jornada.

Agradeço também a todos meus amigos de pedra do Anta pelo incentivo e por todas as caronas na volta pra casa nos fins de semana. Finalizo mais essa etapa com um muito obrigada a todos aqueles que acreditam em mim!

## **BIOGRAFIA**

CAMILA RODRIGUES CARNEIRO, filha de Ediana Rodrigues Carneiro e Amintas João Carneiro, nascida em 04 de outubro de 1998, na cidade de Viçosa, estado de Minas Gerais.

Durante a educação básica, concluiu as etapas de educação infantil, ensino fundamental e ensino médio estudando nas escolas Iracema Rosa de Jesus Viana, Doutor Raimundo Campos Viana filho e José Albino Leal, localizadas em Pedra do Anta - MG, cidade do município de Jacutinga, no qual sempre viveu junto de seus pais e irmãos.

Em março de 2016 iniciou o curso de Engenharia química no Centro Universitário de Viçosa (UNIVIÇOSA), graduando-se em dezembro de 2020.

Em março de 2021 iniciou o curso de mestrado em Engenharia química na Universidade federal de Viçosa, seguindo a linha de pesquisa Desenvolvimento de processos e materiais, concluindo-o em fevereiro de 2023.

*“Deus não escolhe os capacitados, mas capacita os escolhidos. Fazer ou não fazer algo só depende de nossa vontade e perseverança”.*

(Albert Einstein)

## RESUMO GERAL

CARNEIRO, Camila R., M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2023. **Extração líquido-líquido de carotenoides do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*)**. Orientadora: Jane Sélia dos Reis Coimbra. Coorientadoras: Rita de Cássia Superbi de Souza e Simone Monteiro e Silva.

O óleo de pequi é um produto obtido a partir da polpa e amêndoa do pequi, um fruto nativo do cerrado brasileiro, ainda pouco explorado economicamente. É um produto rico em compostos bioativos, tais como carotenóides, ácidos graxos e vitaminas do tipo A, C e E, biocompostos de uso nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. Dentre estes, os carotenoides do óleo de pequi podem aumentar a disponibilidade de pigmentos naturais no mercado e agregar valor à cadeia produtiva do pequi. Neste contexto, a extração líquido-líquido é uma operação unitária adequada à separação desses pigmentos, pois pode ser realizada em temperatura ambiente, o que auxilia na preservação dos carotenoides que são compostos termossensíveis. Contudo, dados relacionados a separação de pigmentos de óleos vegetais e outras matrizes graxas ainda são escassos em literatura, o que dificulta a otimização do processo. Neste contexto, este trabalho visa contribuir para o desenvolvimento de processos de separação de pigmentos e outros biocompostos, através de dados obtidos com a extração líquido-líquido de carotenoides do óleo de pequi utilizando solventes de baixa toxicidade em diferentes condições operacionais. Assim sendo, após a caracterização físico-química e reológica do óleo, foram determinados dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas pseudobinários compostos por Óleo de pequi + ácido acético, Óleo de pequi + DMSO e Óleo de pequi + etanol, nas temperaturas 25°C, 35°C e 45°C, utilizando as proporções solvente-óleo 50/50, 60/40, 65/35 e 70/30. Dessa forma, tendo em vista que o maior coeficiente de partição foi alcançado a 35°C utilizando ácido acético numa proporção solvente-óleo 65/35, executou-se nas mesmas condições a extração em múltiplos estágios, a qual possibilitou uma recuperação de 61,52% do total de carotenoides inicialmente presentes no óleo, valor que excede em 50,44% do total recuperado nas mesmas condições utilizando um único estágio. Além disso, foram realizadas extrações utilizando misturas dos solventes ácido acético-DMSO e ácido acético-acetona bem como a determinação dos dados de equilíbrio para esses sistemas. A correlação dos dados

experimentais para construção da curva binodal foi feita utilizando a metodologia de Merchuk, Andrews e Asenjo (1998), e o melhor desempenho de extração foi obtido pelo sistema óleo de pequi + ácido acético + acetona, demonstrando que o uso da acetona como co-solvente contribui para eficiência da extração de pigmentos naturais em matrizes graxas. Ademais, para todos os sistemas pseubinários e pseudoternários avaliados neste estudo foi visto que o aumento da temperatura promove uma diminuição da região bifásica, na qual é possível realizar a separação de carotenoides e outros compostos presentes no óleo, utilizando-se o método de extração líquido-líquido.

**Palavras-Chave:** *Caryocar brasiliense*. Vitamina A. Extração líquido-líquido. Dados de Equilíbrio.

## GENERAL ABSTRACT

CARNEIRO, Camila R., M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2023. **Liquid-liquid extraction of carotenoids from pequi oil (*Caryocar brasiliense*).** Adviser: Jane Sélia dos Reis Coimbra. Co-advisers: Rita de Cássia Superbi de Souza and Simone Monteiro e Silva.

Pequi oil is a product obtained from the pulp and almond of the pequi, a native fruit of the Brazilian cerrado, still little explored economically. It is a product rich in bioactive compounds, such as carotenoids, fatty acids and vitamins of type A, C and E, biocompounds used in the food, cosmetic and pharmaceutical industries. Among these, pequi oil carotenoids can increase the availability of natural pigments in the market and add value to the pequi production chain. In this context, liquid-liquid extraction is a suitable unit operation for separating these pigments, as it can be performed at room temperature, which helps preserve carotenoids, which are thermosensitive compounds. However, data related to the separation of pigments from vegetable oils and other fatty matrices are still scarce in the literature, which makes it difficult to optimize the process. In this context, this work aims to contribute to the development of separation processes for pigments and other biocompounds, through data obtained from the liquid-liquid extraction of carotenoids from pequi oil using low toxicity solvents under different operational conditions. Therefore, after the physical-chemical and rheological characterization of the oil, liquid-liquid equilibrium data were determined for the pseudobinary systems composed of Pequi oil + acetic acid, Pequi oil + DMSO and Pequi oil + ethanol, at temperatures 25 °C, 35°C and 45°C, using solvent-oil proportions 50/50, 60/40, 65/35 and 70/30. Thus, bearing in mind that the highest partition coefficient was reached at 35°C using acetic acid in a solvent-oil ratio 65/35, the multistage extraction was carried out under the same conditions, which allowed a recovery of 61, 52% of the total carotenoids initially present in the oil, a value that exceeds 50.44% of the total recovered under the same conditions using a single stage. In addition, extractions were performed using mixtures of acetic acid-DMSO and acetic acid-acetone solvents, as well as the determination of equilibrium data for these systems. The correlation of the experimental data for the construction of the binodal curve was carried out using the methodology of Merchuk, Andrews and Asenjo (1998), and the best extraction performance was obtained by the pequi oil + acetic acid +

acetone system, demonstrating that the use of acetone as a co-solvent it contributes to the efficiency of the extraction of natural pigments in fatty matrices. Furthermore, for all pseudoternary and pseudoternary systems evaluated in this study, it was seen that the increase in temperature promotes a decrease in the biphasic region, in which it is possible to perform the separation of carotenoids and other compounds present in the oil, using the liquid-liquid extraction method.

**Keywords:** *Caryocar brasiliense*. Vitamin A. Liquid-liquid extraction. Equilibrium Data.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação das partes externa (A) e internas do pequi (B) e (C).....	25
Figura 1.2: Óleo de Pequi.....	29
Figura 1.3: Fluxograma do processo artesanal de obtenção do óleo de pequi. ....	33
Figura 1.4: Descascamento dos frutos.....	34
Figura 1.5: Cozimento dos frutos. ....	34
Figura 1.6: Maceração dos frutos cozidos.....	34
Figura 1.7: Concentração do óleo. ....	35
Figura 1.8: Processo de extração mecânica do óleo de pequi.....	35
Figura 1.9: Processo de extração sólido-líquido do óleo de pequi. ....	37
Figura 1.10: Representação estrutural de alguns carotenoides. ....	41
Figura 1.11: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário.....	44
Figura 2.1: Etapa de degomagem do óleo de pequi.....	50
Figura 2.2: Aspecto visual dos óleos de pequi bruto (A) e degomado (B).....	53
Figura 2.3: Cromatograma do perfil de fumes de óleo de pequi.....	58
Figura 2.4: Densidade dos óleos de pequi bruto e degomado em função da temperatura.....	60
Figura 2.5: Viscosidade do óleo de pequi bruto em função da temperatura e taxa de cisalhamento. ....	61
Figura 2.6: Viscosidade do óleo de pequi degomado em função da temperatura e taxa de cisalhamento .....	62
Figura 2.7: Tensão de cisalhamento do óleo de pequi bruto em função da temperatura e taxa de cisalhamento. ....	63
Figura 2.8: Tensão de cisalhamento do óleo de pequi degomado em função da temperatura e taxa de cisalhamento. ....	64
Figura 3.1: Célula de equilíbrio líquido-líquido .....	71
Figura 3.2: Mapeamento para delimitação das regiões bifásica e monofásica do sistema óleo de pequi + DMSO + ácido acético.....	75

Figura 3.3: Composições de equilíbrio do sistema Óleo de pequi + ácido acético em diferentes temperaturas .....	79
Figura 3.4: Composições de equilíbrio do sistema Óleo de pequi + DMSO em diferentes temperaturas .....	80
Figura 3.5: Composições de equilíbrio do sistema Óleo de pequi + etanol em diferentes temperaturas .....	81
Figura 3.6: Curva binodal para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO à 25 °C. ....	90
Figura 3.7: Curva binodal para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO à 35 °C. ....	90
Figura 3.8: Curva binodal para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO à 45 °C. ....	91
Figura 3.9: Influência da temperatura nas curvas binodas. ....	91
Figura 3.10: Curva binodal para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + acetona à 25 °C. ....	95
Figura 3.11: Curva binodal para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + acetona à 35 °C. ....	95
Figura 3.12: Curva binodal para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + acetona à 45 °C .....	96
Figura 3.13: Influência da temperatura nas curvas binodais .....	96

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1.1: Composição geral (g/100g amostra), carotenoides e fenólicos totais (mg/100g), minerais (mg/100g) e vitaminas ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ), para a amêndoa e polpa do pequi. ....	26
Quadro 1.2: Ácidos graxos da polpa e amêndoa do pequi cultivado em diferentes estados brasileiros. ....	27
Tabela 1.1: Exemplos de aplicação das técnicas de extração do óleo de pequi.....	31
Tabela 1.2: Exemplos de extração sólido-líquido de óleo de pequi, com diferentes condições de operação e tipos de solventes.....	38
Tabela 1.3: Exemplos de extração supercrítica de óleo de pequi, rendimento e condições operacionais.....	40
Tabela 1.4: Exemplos de extração de pigmentos naturais utilizando diferentes solventes e as concentrações obtidas.....	43
Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do óleo de pequi bruto, degomado e comercial.....	54
Tabela 2.2: Teores de lipídios, compostos polares totais e sedimentos do óleo de pequi. ....	57
Tabela 2.3: Ácidos graxos identificados no óleo de pequi e suas proporções. ....	58
Tabela 3.1: Dados das linhas de amarração e composição global do sistema Óleo de pequi + ácido acético.....	79
Tabela 3.2: Dados das linhas de amarração e composição global do sistema Óleo de pequi + DMSO.....	80
Tabela 3.3: Dados das linhas de amarração e composição global do sistema Óleo de pequi + etanol.....	81
Tabela 3.4: Coeficientes de partição e concentração de carotenoides no extrato: Extração com ácido acético, utilizando diferentes temperaturas e proporções Solvente-óleo.. ....	83
Tabela 3.5: Coeficientes de partição e concentração de carotenoides no extrato: Extração com DMSO, utilizando diferentes temperaturas e proporções Solvente-óleo.. ....	83
Tabela 3.6: Coeficientes de partição e concentração de carotenoides no extrato: Extração com etanol, utilizando diferentes temperaturas e proporções Solvente-óleo... ..	83

Tabela 3.7: Dados da extração de carotenoides do óleo de pequi, realizada em múltiplos estágios.....	85
Tabela 3.8: Dados experimentais para a construção da curva binodal (à esquerda) do sistema: Óleo de pequi (1), DMSO (2) e ácido acético (3).....	86
Tabela 3.9: Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.7 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.....	87
Tabela 3.10: Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.8 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.....	87
Tabela 3.11: Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.9 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.....	87
Tabela 3.12: Dados experimentais para a construção da curva binodal (à direita) do sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.....	88
Tabela 3.13: Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.7 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.....	88
Tabela 3.14: Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.8 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.....	88
Tabela 3.15: Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.9 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.....	88
Tabela 3.16: Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.10 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.....	89
Tabela 3.17: Dados de equilíbrio para o sistema (1) Óleo de pequi, (2) DMSO e (3) ácido acético. ....	89
Tabela 3.18: Coeficientes de partição e concentração de carotenoides no extrato: Extração com misturas dos solventes ácido acético e DMSO.....	92
Tabela 3.19: Dados experimentais para a construção da curva binodal do sistema: Óleo de pequi (1), Ácido acético (2) e Acetona (3).....	93
Tabela 3.20: Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.6 para o sistema Óleo de pequi (1), Ácido acético (2) e Acetona (3). ....	93
Tabela 3.21: Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.7 para o sistema Óleo de pequi (1), Ácido acético (2) e Acetona (3). ....	94
Tabela 3.22: Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.8 para o sistema Óleo de pequi (1), Ácido acético (2) e Acetona (3). ....	94
Tabela 3.23: Dados de equilíbrio para o sistema (1) Óleo de pequi, (2) ácido acético e (3) Acetona.....	94

Tabela 3.24: Coeficientes de partição e concentração de carotenoides no extrato:  
Extração com misturas dos solventes ácido acético e acetona.....97

## **LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

ANVISA – Associação Nacional de Vigilância sanitária

ASTM – American Society for Testing and Materials

CD – Constante dielétrica

DMSO – Dimetilsulfóxido

ELL – Extração Líquido-Líquido

FAME – Ésteres metílicos de ácidos graxos

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

THF - Tetraidrofurano

## SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO .....	20
2. OBJETIVOS .....	23
2.1 Objetivo Geral .....	23
2.2 Objetivos Específicos .....	23
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
1.1 O bioma cerrado brasileiro .....	24
1.2 Pequi.....	24
1.3 Óleo de Pequi .....	29
1.4 Métodos de extração do óleo de pequi .....	31
1.4.1 Extração artesanal .....	32
1.4.2. Extração mecânica.....	35
1.4.3 Extração sólido-líquido .....	36
1.4.4 Extração supercrítica.....	39
1.5 Carotenóides.....	40
1.6 Extração de carotenoides.....	42
1.7 Extração líquido-líquido.....	42
1.8 Dados de equilíbrio .....	44
CAPÍTULO 2- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E REOLÓGICA DO ÓLEO DE PEQUI BRUTO, DEGOMADO E COMERCIAL.....	47
RESUMO.....	47
1. Introdução .....	48
2. Materiais e métodos .....	49
2.1 Matéria-prima, reagentes e equipamentos .....	49
2.2 Caracterização físico-química do óleo de pequi bruto, degomado e comercial..	49
2.2.1 Degomagem ácida .....	50
2.2.2 Índices de acidez, peróxido, iodo, saponificação e teor de umidade.....	50
2.2.3 Teor de carotenoides totais .....	50
2.2.4 Teor de Lipídios.....	51
2.2.5 Perfil lipídico .....	51
2.2.6 Teor de água e sedimentos .....	52
2.3 Caracterização reológica do óleo de pequi bruto e degomado. ....	52
2.3.1 Viscosidade .....	52
2.3.2 Densidade .....	52

2.3.3 Ponto de Fluidez.....	52
3. Resultados e discussão.....	53
3.1 Índices de acidez, peróxido, iodo, saponificação, umidade e teor de carotenoides totais.....	54
3.2 Teores de lipídios, compostos polares totais e sedimentos .....	57
3.3 Perfil lipídico .....	58
3.4 Comportamento reológico: Densidade, viscosidade e fluidez .....	59
3.4.1 Densidade .....	59
3.4.2 Viscosidade .....	60
3.4.3 Ponto de fluidez.....	64
4. Conclusão .....	64
CAPÍTULO 3 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE CAROTENOIDES DO ÓLEO DE PEQUI UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS .....	64
RESUMO.....	66
1. Introdução .....	67
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
2.1 Matéria-prima, reagentes e equipamentos .....	70
2.2 Métodos.....	70
2.2.1 Extração líquido-líquido de carotenoides: Determinação dos coeficientes de partição e dados de equilíbrio para os sistemas pseudobinários. ....	70
2.2.1.1 Quantificação das composições de equilíbrio .....	71
2.2.1.2 Quantificação da concentração de carotenóides.....	72
2.3 Otimização da extração de carotenoides do óleo de pequi.....	73
2.3.1 Extração líquido-líquido de carotenoides em múltiplos estágios .....	73
2.3.2 Extração líquido-líquido de carotenóides utilizando mistura de solventes	74
2.3.2.1 Mapeamento do sistema ternário óleo + DMSO + ácido acético.....	75
2.3.2.2 Construção da curva binodal.....	76
2.3.2.3 Construção das linhas de amarração .....	77
3. Resultados e discussão.....	78
3.1 Dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas pseudobinários e coeficientes de partição, obtidos na extração de carotenoides. ....	78
3.2 Otimização da extração de carotenoides do óleo de pequi .....	85
3.2.1 Extração líquido-líquido em múltiplos estágios.....	85
3.2.2 Extração líquido-líquido de carotenoides utilizando mistura de solventes.	86
<i>*Sistema 1: Óleo de pequi + Ácido acético + DMSO.....</i>	86
<i>*Sistema 2: Óleo de pequi + ácido acético + acetona .....</i>	93

4. Conclusão .....	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	101
APÊNDICE 1 .....	116

## 1. INTRODUÇÃO

O Cerrado é um bioma de clima tropical constituído por vegetação rasteira, demarcada pela presença de arbustos, árvores e gramíneas que coexistem sobre um solo ácido com relevo suavemente ondulado e grande disponibilidade de recursos hídricos. No Brasil, o cerrado é o segundo maior bioma, o qual apresenta condições climáticas e de solo que favorecem o desenvolvimento de diversas espécies frutíferas com grande potencial de utilização agrícola e tecnológica (GEÖCZE et al., 2021; REIS; SCHMIELE, 2019).

Neste contexto, uma das espécies frutíferas nativas mais desenvolvidas no cerrado é o pequi (*Caryocar brasiliense*), uma árvore de copa frondosa, que pode atingir até 12 m de altura. Seu fruto, o pequi, é composto por um exocarpo de coloração marrom esverdeada, bem como por dois mesocarpos, o externo formado por uma polpa branca e o interno, que é a porção comestível do fruto, de coloração amarelo-claro a alaranjado escuro, que reveste um endocarpo marrom e espinhoso (AMARAL et al., 2014; CORREA et al., 2008).

O pequi é um fruto de importância econômica para populações agroextrativistas e comerciantes de cidades situadas no Estado de Goiás e norte do estado de Minas Gerais. É considerado um produto de excelência pela riqueza em compostos bioativos, com uso na medicina popular para o combate ao envelhecimento, prevenção e tratamento de doenças relacionadas a visão, assim como agente anti-inflamatório, cicatrizante e gastroprotetor, dentre outras aplicações (TORRES et al., 2018; GEÖCZE et al., 2021).

Sua versatilidade de consumo como tempero, ingrediente em diversas receitas e como matéria-prima para produção de alimentos como sorvetes, licores, farinha e ração animal faz com que o seu cultivo, sua coleta e seu processamento sejam fonte de renda para muitas famílias. O óleo extraído da polpa e da amêndoa do fruto é o produto derivado do pequi mais conhecido e que mais impacta sua cadeia produtiva. É rico nos compostos bioativos carotenoides, ácidos graxos e vitaminas do tipo A, C e E, e apresenta coloração alaranjada, aroma suave e o sabor característico do fruto (COLOMBO et al., 2015; MIRANDA-VILELA et al., 2009). O elevado teor de carotenoides capacita-o para emprego nas indústrias farmacêutica e cosmética, para formulação de medicamentos e cremes de pele, e na indústria de alimentos, como ingrediente e substituinte aos corantes artificiais (MESQUITA; TEIXEIRA;

SERVULO, 2017; PIANOVSKI et al., 2008). Portanto, investir na separação de carotenoides e de outros componentes presentes no óleo e no fruto de pequi contribuirá para introduzir novos produtos no mercado e agregar valor ao pequi e seus derivados.

Contudo, a separação e concentração de pigmentos de produtos biológicos enfrenta desafios decorrentes da baixa estabilidade daqueles à luz e à temperatura, o que exige uma cautelosa logística de transporte, conservação e processamento tanto do pequi “in natura”, quanto do óleo. Assim, a preservação da integridade dos bioativos é uma maneira de garantir a manutenção das suas características tecnológicas e funcionais (BERNI et al., 2019; ALVES et al., 2017).

Tratando-se da extração de carotenoides, como neste caso, em que o componente se encontra na matriz líquida óleo de pequi, a extração líquido-líquido (ELL) é um método que pode ser usado. A ELL é uma operação unitária que envolve a separação de componentes por meio da diferença de solubilidade dos mesmos, nas duas fases parcialmente miscíveis que compõem o sistema. Essas fases são formadas devido ao contato do óleo (alimentação), com um solvente líquido que irá extrair preferencialmente os carotenoides presentes na mistura inicial. Nesse sentido, a eficiência de extração, depende, entre outros fatores, da distribuição dos componentes entre as fases e da seletividade do solvente, sendo necessário escolher um solvente com as características mais apropriadas (FRANK et al., 2008). Para a extração de pigmentos, são empregados principalmente solventes orgânicos, tais como hexano, metanol e acetona que apresentam grande afinidade por esses compostos, contudo apresentam riscos operacionais e ambientais, uma vez que são tóxicos e inflamáveis. Neste contexto, com o intuito de tornar o processo extrativo mais sustentável e seguro, a extração com solventes renováveis ou de menor toxicidade, tais como o DMSO e o etanol, vem sendo estudada. O menor custo destes dois solventes, a afinidade com compostos hidrofóbicos, a capacidade para extrair tanto os carotenoides polares como os não polares com eficiência são consideradas vantagens para o emprego de ambos solventes (YANG et al., 2015).

De forma geral, a extração de pigmentos naturais do pequi e outros frutos, é reportada em literatura (PINTO et al., 2018; ALVES, 2017; NELLIS; CORREIA; SPOTO, 2017; MACHADO et al., 2013). Contudo, a extração de carotenoides de matrizes graxas, como óleos vegetais, ainda é pouco desenvolvida, o que

consequentemente tornam escassos dados de equilíbrio relacionados a esse processo. Tais dados são necessários para a obtenção de dados de coeficientes de partição de pigmentos em solventes e seletividade de diferentes tipos de solventes, bem como para determinação de condições operacionais que possibilitem um maior rendimento extrativo. Assim, tais dados são igualmente necessários para a modelagem do processo extrativo (SOTOFT et al., 2010; GEANKOPLIS, 1993).

Portanto, o presente trabalho teve por objetivo realizar a extração líquido-líquido de carotenoides do óleo de pequi, utilizando diferentes solventes e condições operacionais, visando o fornecimento de uma base de dados confiável para o desenvolvimento de pesquisas relacionadas a separação de pigmentos naturais em óleos vegetais.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Utilizar a extração líquido-líquido para a separação de carotenoides do óleo de pequi e determinar as condições operacionais para a extração eficiente dos pigmentos.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização físico-química e reológica do óleo de pequi.
- Determinar os dados de equilíbrio para sistemas pseudobinário, composto por óleo de pequi + solventes (Ácido acético, etanol e DMSO), e pseudoternário composto por óleo de pequi + ácido acético + (DMSO ou acetona) a 25, 35 e 45°C.
- Avaliar a partir dos coeficientes de partição (K), a eficiência de extração de carotenoides utilizando o solvente etanol, classificado como renovável, o ácido acético e o DMSO, classificados como de baixa toxicidade.
- Definir condições operacionais (temperatura, tipo de solvente, relação solvente:óleo) que possibilitem um maior rendimento extrativo, com exigência de menores quantidades de solvente e energia de vaporização.

## CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 O bioma cerrado brasileiro

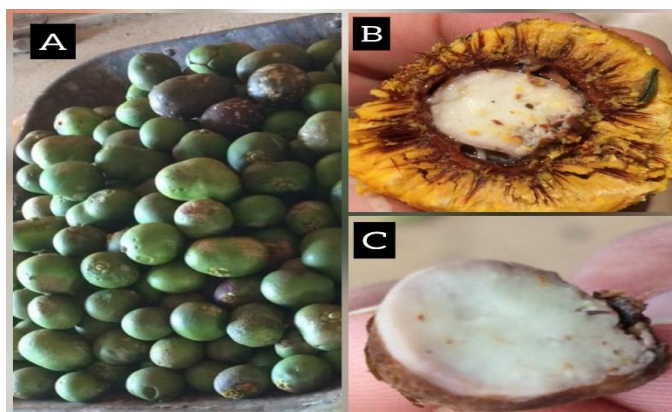
O Brasil é um país cuja diversidade biológica contempla 30% das espécies animais e vegetais existentes no planeta que estão distribuídas em seis grandes biomas, o Cerrado, os Campos e Florestas Meridionais, a Floresta Atlântica, Caatinga, Floresta Amazônica e o Pantanal (RIBEIRO E WALTER, 2008).

O Cerrado é o segundo maior bioma do país e ocupa uma área de 204 milhões de hectares, correspondente a 25% de todo território nacional. A vegetação típica do cerrado é semelhante à de savana, uma vez que é constituída predominantemente por árvores baixas (até 20 metros de altura), arbustos e gramíneas. Essas árvores, apresentam troncos tortuosos, ramos retorcidos, cascas espessas e folhas grossas, principalmente em virtude do déficit de micronutrientes do solo, como o alumínio por exemplo (RIBEIRO et al. 2011). Um dos grandes destaques do Cerrado está relacionado a suas espécies frutíferas nativas, dentre as quais cita-se o pequi (*Caryocar brasiliense*), a macaúba (*Acrocomia aculeata*), o tucumã (*Astrocaryum aculeatum*), e muitas outras que são reconhecidas pelo elevado valor nutricional, e atrativos sensoriais como cor, sabor e aroma peculiares, ainda pouco explorados economicamente (GEÖCZE et al., 2021; SCHIASSI et al., 2018). Nesse contexto, o pequi destaca-se pelo seu conteúdo nutricional e potencial terapêutico.

### 1.2 Pequi

O pequi, também conhecido como piqui, piquiá, piqui-do-cerrado, piquiá bravo, pequerim, amêndoa de espinho, grão-de-cavalo ou suarí, é o fruto do pequizeiro, árvore frutífera nativa do Cerrado, pertencente à família caryocaraceae, do gênero *Caryocar*. O nome “pequi” tem origem na cultura indígena tupi, e significa “casca espinhosa”, se referindo aos espinhos do endocarpo do fruto (AMARAL et al. 2014)

O pequi é um fruto drupóide (Figura 1.1), com casca de coloração verde-amarelada, epicarpo coriáceo carnosos, protegido por um mesocarpo amarelo claro e algumas sementes (Amaral et al. 2014). É constituído em cerca de 84% por casca, 6%, por endocarpo, 8% pela polpa e os 2% restantes por amêndoas, totalizando uma massa média de 120 g. A altura média do pequi é de 5,8 cm e o diâmetro varia entre 5,54 cm e 6,48 cm (DE LIMA et al. 2007).



**Figura 1.1:** Representação das partes externa (A) e internas do pequi (B) e (C).

A composição química do pequi também pode variar de acordo com a parte do fruto (polpa ou amêndoa) e a região de cultivo. Portanto, a Tabela 1 apresenta a composição da polpa e amêndoa do pequi para compilar as variações quanto aos constituintes dos macronutrientes e micronutrientes. A polpa e a amêndoa são ricas em proteínas, lipídios e fibras alimentares, como pectina (ramnogalacturonan) e hemicelulose (arabinogalactanas, xilanas e glucomananas). Além disso, possuem alto percentual de carotenóides, compostos fenólicos, vitamina C (ácido ascórbico) e tocoferóis, componentes bioativos com expressiva capacidade antioxidante tanto para sequestro de radicais livres quanto para redução da oxidação (Pessoa et al. 2015). O teor fenólico da polpa (209 mg/100g) é superior ao de outras polpas de frutas, como açaí (*Euterpe oleracea*), com 136,8 mg/100g, goiaba (*Psidium goiaba*) com 83,1 mg/100g e morango (*Fragaria vesca*), com 132,1 mg/100g. Portanto, a fruta é uma excelente fonte natural de compostos bioativos extraíveis de interesse industrial para a produção de medicamentos e alimentos funcionais (PESSOA et al. 2015; TORRES et al. 2016).

**Quadro 1.1:** Composição geral (g/100g amostra), carotenoides e fenólicos totais (mg/100g), minerais (mg/100g) e vitaminas ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ), para a amêndoa e polpa do pequi.

Composição do pequi	Polpa					Amêndoa	Referências
	Estados brasileiros						
	Minas Gerais	Tocantins	Goiás	Mato Grosso	Piauí		
Proteínas (g)	2.9 $\pm$ 0.49	1.74 $\pm$ 0.01	2.03 $\pm$ 0.25	2.63 $\pm$ 0.28	3.00 $\pm$ 0.13	1.74 $\pm$ 0.01	(De Lima et al. 2007; Ribeiro, 2011)
Cinzas (g)	0.67 $\pm$ 0.05	0.57 $\pm$ 0.02	0.66 $\pm$ 0.02	0.62 $\pm$ 0.01	0.63 $\pm$ 0.01	0.57 $\pm$ 0.02	
Lipídios (g)	27.13 $\pm$ 0.89	19.03 $\pm$ 1.61	18.95 $\pm$ 0.65	32.57 $\pm$ 0.78	33.4 $\pm$ 3.76	19.03 $\pm$ 1.61	
Carboidratos (g)	7.02	6.78	6.4	3.6	11.45	6.78	
Umidade (%)	52.37 $\pm$ 1.34	61.56 $\pm$ 1.32	61.54 $\pm$ 1.22	53.2 $\pm$ 0.38	41.5 $\pm$ 2.00	61.56 $\pm$ 1.32	
Fibras totais (g)	9.91 $\pm$ 0.17	10.32 $\pm$ 0.11	10.42 $\pm$ 0.18	7.43 $\pm$ 0.15	10.2 $\pm$ 0.2	10.32 $\pm$ 0.11	
Valor Energético (kcal)	283.85	205.35	204.27	317.85	358.4	205.35	
Fenólicos totais (mg/100g)	215.87 $\pm$ 0.17	207.8 $\pm$ 0.09	221.2 $\pm$ 0.17	3.3 $\pm$ 0.14	209.00 $\pm$ 0.05	207.80 $\pm$ 0.09	
Carotenoides totais (mg/100g)	18.7 $\pm$ 1.24	13.35 $\pm$ 0.47	11.1 $\pm$ 0.72	0.54 $\pm$ 0.01	7.25 $\pm$ 0.6	13.35 $\pm$ 0.47	
<b>Composição mineral do pequi</b>							
<b>Constituintes (mg/100g)</b>	<b>Amêndoa</b>			<b>Polpa</b>			(Sousa et al. 2011; Miranda-vilela et al. 2009)
Cálcio	90.12 $\pm$ 0.71			50 – 60			
Cobre	---			240 – 400			
Ferro	2.28 $\pm$ 0.13			830 – 1600			
Fósforo	2214.46 $\pm$ 1.85			1.7 – 2.1			
Magnésio	452.11 $\pm$ 62.1			130			
Potássio	835.7 $\pm$ 15.46			134			
Sódio	---			210			
Selênio ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )	1.4 $\pm$ 0.01			---			
<b>Composição vitamínica do pequi</b>							
<b>Constituintes (<math>\mu\text{g}/100\text{g}</math>)</b>	<b>Amêndoa</b>			<b>Polpa</b>			(Franco, 1992)
Vitamina A	650			20000			
Vitamina B1	10			30			
Vitamina B2	360			463			

Majoritária parte dos lipídios do pequi consiste em ácidos graxos insaturados, que são grandes aliados na prevenção de doenças cardiovasculares. Os perfis de ácidos graxos com seus respectivos percentuais médios encontrados na polpa de pequi e amêndoa cultivados em diferentes regiões brasileiras estão listados no quadro 1.2. Os ácidos graxos oleico e palmítico se destacam dos demais ácidos graxos em menores proporções. A região de cultivo também interfere no percentual de ácidos graxos, considerando que existem condições climáticas e de solo, específicas para cada região do país.

**Quadro 1.2:** Ácidos graxos da polpa e amêndoa do pequi cultivado em diferentes estados brasileiros.

Ácidos graxos	Polpa (%)					Amêndoa (%)	Referência
	Goiás	Mato Grosso	Minas Gerais	Tocantins	Piauí		
Oleico (C18:1)	52,6 ± 0,02	51,56 ± 0,15	50,72 ± 1,49	63,54 ± 0,35	55,87 ± 0,3	43,59 ± 0,16	(De Lima et al. 2007; Ribeiro, 2011)
Palmítico (C16:0)	35,96 ± 0,02	40,37 ± 0,11	36,78 ± 0,56	28,14 ± 0,28	35,17 ± 0,27	43,76 ± 0,04	
Linoleico (C18:2)	1,58 ± 0,00	1,01 ± 0,00	1,13 ± 0,03	1,61 ± 0,00	1,53 ± 0,02	5,51 ± 0,08	
Esteárico (C18:0)	2,01 ± 0,02	2,30 ± 0,00	2,07 ± 0,07	1,39 ± 0,00	2,25 ± 0,04	2,54 ± 0,06	
Cis-vacênico	----	----	----	----	1,9 ± 0,08	1,38 ± 0,01	
Palmitoleico (C16:1)	0,95 ± 0,00	0,96 ± 0,00	1,18 ± 0,01	0,39 ± 0,00	1,03 ± 0,00	1,23 ± 0,03	
Eicosapentaenóico (C20:5)	----	----	0,27 ± 0,03	----	----	----	
Eicosamonoenóico (C20:1)	0,14 ± 0,00	0,14 ± 0,00	0,46 ± 0,01	0,34 ± 0,01	----	----	
Araquídico (C20:0)	0,13 ± 0,00	0,14 ± 0,00	0,23 ± 0,01	0,14 ± 0,00	0,23 ± 0,00	0,2 ± 0,00	
Mirístico (C14:0)	0,11 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,1 ± 0,00	0,10 ± 0,00	0,27 ± 0,00	0,46 ± 0,01	

Butírico (C4:0)	----	----	0,02 ± 0,00	----	----	----
Cáprico (C10:0)	----	----	---	----	----	----
Heptadecenóico (C17:1)	----	----	0,08 ± 0,00	----	----	----
Nervônico (C24:1)	----	----	0,08 ± 0,07	0,09 ± 0,00	----	----
Margárico (C17:0)	0,07 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,06 ± 0,00	----	----
Eicosatrienóico (C20:3)	----	----	0,07 ± 0,00	----	----	----
Láurico (C12:0)	0,04 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,00	----
Behênico (C22:0)	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00	----	----	----
Lignocérico (C24:0)	0,06 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,06 ± 0,00	----	----
Eláidico (C18:1)	----	----	----	----	----	----
Docosadienóico (C22:2)	----	----	0,02 ± 0,00	----	----	----
Caprílico (C10:0)	----	0,02	0,03 ± 0,00	----	----	----
Docosahexaenóico (C22:6)	----	----	----	----	----	----
Eicosapentaenóico (C20:3)	----	----	0,27 ± 0,03	----	----	----
Araquidônico (C20:4)	----	----	0,03 ± 0,00	----	----	----
<b>Total de saturados</b>	30,64	43,07	39,41	29,92	37,97	47,17
<b>Total de insaturados</b>	65,58	53,67	54,08	65,97	61,35	52,48
<b>Total de não identificados</b>	6,32	3,26	6,51	4,11	0,68	0,35

Os carotenoides são outro constituinte da polpa do pequi altamente valorizado, uma vez que possuem propriedades antioxidantes benéficas para a saúde humana, prevenindo câncer, doenças cardiovasculares e doenças da visão (PESSOA et al., 2015).

Ramos et al. (2017) relataram um teor médio de carotenoides de 231,09 µg/mg na polpa de pequi e os principais tipos de carotenoides: Anteraxantina (40,54%), zeaxantina (34,24%), criptoflavina (7,7%), β-caroteno (6,35%), ζ-caroteno+ (4,05%), β-criptoxantina (5,25%) e mutatoxantina (1,87%). No entanto, Oliveira et al. (2006), descrevem que o β-caroteno é o carotenóide mais abundante, e corresponde a 90% do conteúdo total de carotenóides da fruta. Azevedo-Meleiro & Rodriguez-Amaya

(2004), quantificaram violaxantina, luteína e zeaxantina como os principais carotenóides e  $\beta$ -criptoxantina,  $\beta$ -caroteno e neoxantina em menores quantidades. Neste contexto, considerando a escala de cores dos carotenoides e a coloração alaranjada do pequi, assim como do óleo extraído deste fruto, infere-se para ambos a predominância de carotenos tais como  $\beta$ -caroteno e seus isômeros, conforme quantificado por Oliveira et al. (2006).

### 1.3 Óleo de Pequi

Os frutos do pequizeiro (*Caryocar brasiliense.*), além de proteínas e carotenoides, também são ricos em lipídios, o que os capacita como matéria-prima para produção de óleos e gorduras vegetais. O óleo de pequi particularmente, pode ser obtido por extração artesanal, extração mecânica, extração sólido-líquido e extração supercrítica.

O óleo de pequi apresenta coloração alaranjada (Figura 1.2), aroma suave e o sabor característico do fruto. É considerado um produto de elevada qualidade nutricional pois contém alto percentual de ácidos graxos insaturados, sendo os principais os ácidos oleico e palmítico, bem como carotenoides, vitamina C e compostos fenólicos (COLOMBO et al., 2015; MIRANDA-VILELA et al., 2009).

Em vista disso, o óleo de pequi torna-se um produto muito benéfico para a saúde humana, benefícios esses provenientes de propriedades antioxidantes dos carotenoides, e ácidos graxos, com destaque para o ácido oleico que favorece a redução de triglicérides, bem como colesterol e índice glicêmico. Assim, além do uso culinário, o óleo de pequi é empregado pela medicina popular no tratamento e prevenção de doenças respiratórias, cardíacas e oculares (TORRES et al., 2018; MIRANDA-VILELA et al., 2009).



**Figura 1.2:** Óleo de Pequi.

Estudos relacionados a aplicabilidade medicinal do óleo de pequi vem sendo reportados em literatura. Miranda-Vilela et al., (2009), por exemplo, desenvolveram um processo de obtenção de capsulas gelatinosas de extratos da polpa do pequi, com potencial antioxidante e propriedades antimutagênicas. Objetivando-se comprovar a eficácia terapêutica do produto, foi realizado um estudo com 126 atletas antes e depois de uma maratona, o que resultou na confirmação do caráter promissor dos derivados do pequi, uma vez que esses esportistas apresentaram menor inflamação muscular, menor dano no DNA das células e menor estresse oxidativo, após a ingestão das cápsulas.

Colombo et al., (2015), por sua vez, avaliaram os efeitos da suplementação oral do óleo de pequi no tratamento de câncer, e constataram que a ingestão do produto reduziu os danos ao DNA e a peroxidação lipídica em um modelo de carcinogênese pulmonar induzida quimicamente *in vivo*. Neste contexto, outros estudos comprovaram a eficácia do óleo de pequi para redução do crescimento tumoral, potencialização dos efeitos anticâncer da terapia de hipertermia magnética e amenização de efeitos colaterais provenientes de quimioterapia em modelos de câncer de mama animal (MIRANDA-VILELA et al., 2011, 2013, 2014).

Nesse sentido, Torres et al., (2016), também descreveram que o óleo da amêndoa do pequi é capaz de retardar o processo oxidativo desencadeado por radicais livres, bem como melhorar as proteções hepatotóxica e anti-inflamatória do organismo, uma vez que contém elevado teor de ácidos graxos poli-insaturados, ácidos graxos essenciais ( $\omega$ -3 e  $\omega$ -6), vitamina A e outros compostos bioativos.

Além disso, são citadas a aplicabilidade do óleo de pequi como agente cicatrizante e hipotensor. Batista et al., (2010) avaliaram a atividade cicatrizante do produto em feridas cutâneas, concluindo que a utilização de um creme à base de óleo de pequi acelera o processo cicatricial de lesões em animais. De forma análoga, estudos de Miranda-vilela et al.,(2009), constataram que o óleo de pequi apresenta potencial para auxiliar na redução da pressão arterial de atletas.

Em decorrência de suas propriedades químicas, aroma e apresentar baixa temperatura de fusão (37°C), o óleo de pequi é bastante utilizado na culinária, como ingrediente de preparo em diversos pratos e receitas, e também como insumo pela indústria cosmética para formulação de sabonetes e cremes de pele, por exemplo (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

#### 1.4 Métodos de extração do óleo de pequi

O óleo vegetal, após ser processado, pode ser utilizado como ingrediente culinário, lubrificante, insumo para produção de biocombustíveis, bem como para fins farmacêutico, cosmético, dentre outras opções. Considerando a ampla empregabilidade deste produto, é desejado estabelecer as condições de operação das diferentes metodologias de processamento que possibilitem a extração de óleos vegetais de forma eficiente, com economia de tempo e custos (UITTERHAEGEN; EVON, 2017). O óleo de pequi particularmente, pode ser obtido por extração artesanal, extração mecânica, extração sólido-líquido e extração supercrítica.

A Tabela 1.1 lista exemplos de extrações do óleo de pequi utilizando as técnicas descritas, as respectivas condições operacionais e os rendimentos extrativos obtidos.

**Tabela 1.1:** Exemplos de aplicação das técnicas de extração do óleo de pequi.

Parte do fruto	Método de extração	Condições Operacionais	Rendimento de extração (%)	Referências
Polpa	Extração artesanal	Temperatura de cozimento: 100°C; Solvente extrator: água; Tempo de cozimento: 1h.	19,37	Ribeiro (2012)
	Extração mecânica	Secagem preliminar a 60 °C por 24 h; Prensagem contínua a 28°C.	22,4	
	Extração líquido-líquido	Solvente extrator: éter etílico; Tempo de extração:4h.	58,47	Johner et al., (2018)
		Solvente extrator: acetona; Tempo de extração:4h.	60,5	
	Extração Supercrítica	Solvente extrator: CO <sub>2</sub> ; Pressão = 40 Mpa; Temperatura de extração:333,15 K.	49%	

Conforme mostra a tabela, os maiores rendimentos extrativos são obtidos por extração sólido-líquido e extração supercrítica, métodos que utilizam metodologias

específicas e equipamentos mais sofisticados. Entretanto, até o momento tais metodologias são aplicadas principalmente em escala laboratorial, em estudos que envolvem a caracterização e aplicação medicinal do óleo de pequi (TORRES et al., 2016; PESSOA et al., 2015). Nesse sentido, considerando que o pequi é uma espécie ainda pouco utilizada economicamente, a exploração comercial dos frutos do pequizeiro para obtenção de óleo, é feita majoritariamente pelos métodos artesanal e mecânico, que apesar de menos eficientes são também capazes de produzir óleo de boa qualidade (TORRES et al., 2018). Um melhor detalhamento da técnica de cada uma das técnicas de extração citadas, é apresentada a seguir.

#### **1.4.1 Extração artesanal**

A extração artesanal do óleo de pequi é realizada com os frutos *in natura* submetidos a cozimento e à extração aquosa. Geralmente esse processo é realizado em caldeiras rudimentares, tais como panelas, latas de tinta e até mesmo um compartimento velho de geladeira (CAVALCANTI et al., 2015).

Por não serem utilizados equipamentos ou metodologias de obtenção sofisticadas, a produtividade e a qualidade do óleo são baixas quando comparado às outras técnicas. O rendimento do processo extrativo do óleo pelo método artesanal é baixo. Conforme Aquino (2011), para extrair 1 L de óleo de pequi são necessárias aproximadamente 50 dúzias do fruto e 10 h de trabalho.

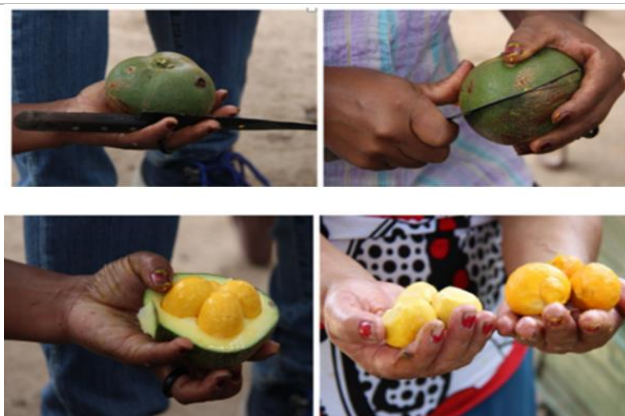
No entanto, a extração artesanal do óleo de pequi é uma técnica antiga de produção de óleo, que envolve uma série de operações unitárias de separação e troca térmica e é adotada por muitas famílias que residem em áreas de cerrado em condições de vulnerabilidade econômica, como sua principal fonte de renda. Nesse sentido, devido a sua significativa importância econômica e social, a técnica apresenta grande potencial para ser futuramente reconhecida como patrimônio cultural imaterial brasileiro.

Neste contexto, embora o rendimento de extração de óleo, seja menor do que aquele alcançado em outros métodos, o óleo de pequi obtido artesanalmente apresenta uma composição rica em nutrientes, bem como maior estabilidade durante o armazenamento a temperatura ambiente (RIBEIRO et al., 2012). Um fluxograma do processo artesanal de extração do óleo de pequi está representado na Figura 1.3.



**Figura 1.3:** Fluxograma do processo artesanal de obtenção do óleo de pequi.

Cada etapa do fluxograma mostrado está ilustrada nas Figuras 1.4, 1.5, 1.6, 1.7 conforme Aquino (2009) e Pozo (1997).



**Figura 1.4:** Descascamento dos frutos

O processo artesanal para obtenção do óleo de pequi inicia-se com o descascamento dos frutos. O recomendado é que eles sejam coletados do chão, para assegurar que estejam completamente maduros.



**Figura 1.5:** Cozimento dos frutos.

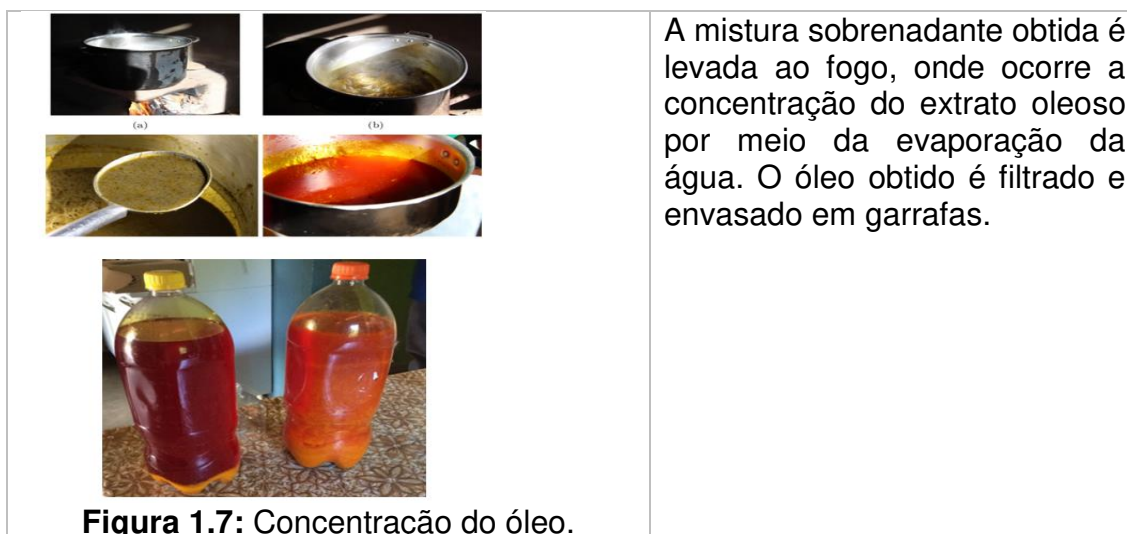
Após ser retirada a casca, o pequi é disposto em panelas ou grandes tachos, adicionado de água e levado ao cozimento com intuito de facilitar a desintegração de suas partes.

Após o cozimento por cerca de 40 min, aguarda-se a mistura esfriar. A água de cozimento é separada do fruto cozido por decantação e remoção com o auxílio de conchas ou escumadeiras.



**Figura 1.6:** Maceração dos frutos cozidos.

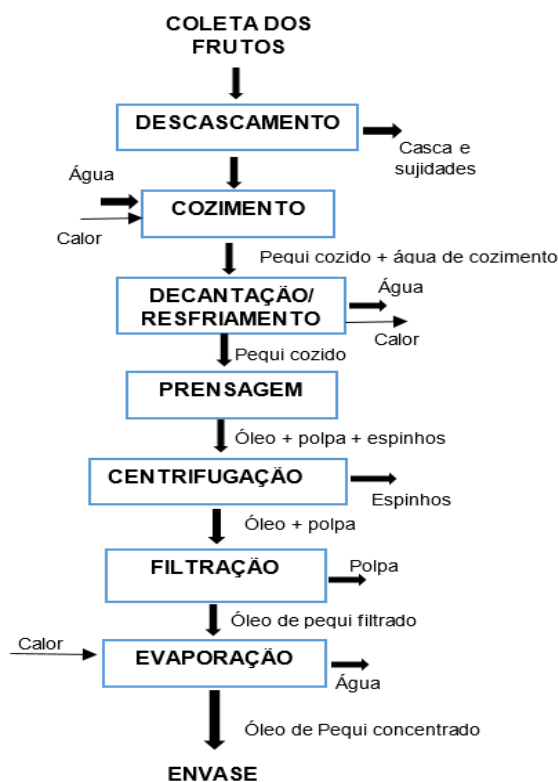
A maceração manual é realizada usando pilões após resfriamento do pequi cozido em grandes recipientes de madeira denominados gamelas. O trabalho é realizado em períodos do dia em que a temperatura ambiente é baixa. Durante a maceração ocorre a separação entre a polpa e a amêndoa e a maximização da transferência do sabor, odor, e outras características do pequi para o extrato oleoso. Para facilitar a ação dos pilões e indicar o fim do processo, água resfriada é adicionada. A água favorece a coagulação da gordura, sua estagnação na parte superior do recipiente e separação por decantação.



#### 1.4.2. Extração mecânica

A extração mecânica do óleo de pequi segue uma rota convencional de extração de óleos vegetais, caracterizada pela aplicação de forças de compressão para a separação de líquidos de sólidos (SAVOIRE et al., 2013).

A produção de óleo de pequi em escala industrial realizada por prensagem mecânica do fruto limpo e descascado, seguida da separação física, dos componentes óleo, polpa e espinhos foi patentada por Gonçalves (2005), e está representada na Figura 1.8.



**Figura 1.8:** Processo de extração mecânica do óleo de pequi.

Conforme ilustrado, a parte inicial do processo de extração de óleo de pequi por prensagem mecânica é similar ao método artesanal. A prensa pode ser do tipo hidráulica ou contínua. De acordo com Castanheira (2005), os frutos coletados são higienizados e descascados para remoção de sujidades superficiais e da casca. Depois ocorre a etapa de cozimento desses frutos, sob aquecimento a 80°C por 20 minutos, visando amolecer a parte carnosa dos mesmos. O cozimento facilita a prensagem, aumenta o rendimento do óleo extraído, além de inativar enzimas que podem causar reações de deterioração do produto. Após cozido, parte da água de cozimento é removida por decantação. O pequi é então prensado e a torta é separada.

A torta contém óleo, polpa e espinhos do fruto. Para a separação física destes componentes é empregada a centrifugação, em que os espinhos compõem a fase sedimentada e o óleo e a polpa a fase sobrenadante. O sobrenadante é separado e submetido a filtração para separar o óleo da polpa. A seguir o óleo é concentrado por meio da remoção de água por evaporação o que promove também o aumento de sua vida útil (CASTANHEIRA 2005; GONÇALVES, 2005).

A extração do óleo por prensagem, comparada à extração artesanal, apresenta vantagens como o uso de equipamentos e técnicas que possibilitam maior rendimento extrativo em menor tempo de processamento e uma maior preservação das suas propriedades naturais (SAVOIRE et al., 2013).

O uso combinado de duas técnicas extrativas, como a prensagem e a extração por solvente, geralmente é empregado pois aumenta a eficiência do processo e permite a extração do óleo residual na polpa separada na etapa de filtração (SAVOIRE et al., 2013; CASTANHEIRA, 2005).

**1.4.3 Extração líquido-líquido**

A extração líquido-líquido, conforme citado anteriormente é uma técnica também utilizada na produção de óleo de pequi. Seu princípio operacional consiste em extrair o óleo contido na polpa ou amêndoa do fruto, por meio do contato com um solvente líquido apolar, separar as fases formadas e recuperar o solvente utilizado no processo. Essas etapas descritas, são representadas na figura 1.9.



**Figura 1.9:** Processo de extração sólido-líquido do óleo de pequi.

Antes de iniciar o processo de extração, geralmente são realizadas etapas de secagem, trituração ou cozimento dos frutos, com intuito de facilitar a penetração do solvente e solubilização das moléculas de óleo (CAPRIOTTI et al., 2015). Após essa etapa preliminar, o solvente é colocado em contato com a matriz sólida do fruto e ocorre a migração do óleo presente da fase sólida para a fase líquida (solvente), em decorrência da maior afinidade entre esses componentes. Nesse sentido, formam-se duas fases, uma líquida rica em óleo e solvente extrator, denominada de extrato e outra sólida residual pobre em óleo, chamada de refinado. A separação dessas, pode ser feita por filtração. (AQUINO, 2009).

Após a filtração, o solvente extrator deve ser removido do óleo, uma vez que a maioria dos solventes apresentam custo elevado, bem como um determinado grau de toxicidade prejudicial à saúde e ao meio ambiente. Esse processo de remoção é geralmente feito por destilação, e o solvente recuperado pode ser reutilizado em outras ocasiões.

A extração do óleo de pequi, assim como outros vegetais é feita utilizando-se principalmente hexano como solvente, em virtude da apolaridade, seletividade e estreita faixa de ebulição desse composto, o que torna sua interação com o óleo mais fácil e a extração mais rápida (CUNHA, 2020; AQUINO, 2009). Contudo, além dessas propriedades de interesse, o hexano apresenta riscos operacionais, à saúde humana, e ao meio ambiente devido principalmente a sua toxicidade e inflamabilidade (PERRIER et al., 2017). Logo, isso tem impulsionado a substituição desse solvente orgânico por solventes renováveis como o etanol, que se destaca por ser menos tóxico e inflamável

(YARA-VARÓN et al., 2017). Além do etanol, solventes orgânicos que oferecem menores riscos operacionais são utilizados em menor proporção, para extração de óleo de pequi, dentre os quais cita-se acetona e isopropanol, por exemplo (ARAÚJO et al., 2018; PESSOA et al., 2015).

A eficiência do processo de extração de óleos depende além do tipo de solvente utilizado, de parâmetros operacionais como temperatura, frequência de agitação e tempo de contato, fatores esses que podem interferir na transferência de massa entre as fases sólida e líquida (KUMAR; SRIVASTAV; SHARANAGAT, 2021). Por exemplo, a cinética e rendimento de extração são favorecidos quando a operação é realizada sob altas temperaturas. Entretanto, como os carotenoides e outros compostos bioativos são sensíveis a luz e ao calor, é interessante executar a extração em temperaturas mais brandas, no intuito de preservar ao máximo os componentes naturais do óleo (PINTO et al., 2018).

A Tabela 1.2 relaciona alguns trabalhos de extração sólido-líquido de óleo de pequi com solventes.

**Tabela 1.2:** Exemplos de extração sólido-líquido de óleo de pequi, com diferentes condições de operação e tipos de solventes.

Parte do pequi	Solventes	Condições de operação	Teor de óleo extraído	Referências
Polpa	Hexano	69°C	59,96%	Cunha (2020)
		50°C U.B.S=10,37-1,36	42,5%-59,4%	Aquino (2009)
		-	49,58%	Pessoa et al., (2013)
		T= 50°C, AF= 22 Hz, CT= 16 horas S-L.R=1/10	60,17%	Aquino (2011)
	Etanol	T= 78,37 °C	34,82%	Cunha (2020)
		-	52,78%	Pessoa et al, (2013)
		T= 50°C, AF= (22 Hz), CT= 16 horas S-L.R=1/10	39,78	Aquino (2011)
	Acetona	50°C, AF (22 Hz), CT= 16 horas S-L.R=1/10	61,07	Aquino (2011)
Amêndoa	Hexano	55°C	98,42%	Araújo (2018)
	Etanol	55°C	76,12%	
	Acetona	55°C	85,99%	
	Isopropanol	55°C	87,93%	

Sendo: T= temperatura de operação (K); AF= frequência de agitação (Hz); CT= tempo de contato (s); S-L.R= razão sólido-líquido (%); U.B.S= umidade em base seca (%).

Conforme tabelado, o etanol comparado ao hexano e demais solventes orgânicos, também apresenta eficiência na extração de óleo de pequi, demonstrando que o uso de um solvente proveniente de fonte renovável, pode ser interessante no intuito de aumentar a segurança e sustentabilidade do processo extrativo de óleos vegetais.

Na extração líquido-líquido do óleo de pequi, dentre as técnicas existentes, em escala laboratorial e industrial, se destaca a metodologia de Soxhlet. Como vantagens desse método, podem ser citados o uso de quantidade reduzida de solvente, e o fato de que o mesmo não fica em contato direto com a amostra não fica em contato direto com o solvente, evitando assim a decomposição dos lipídeos (GOMES, 2019). No entanto, as partes do fruto são adicionadas ao extrator Soxhlet, após serem cozidas, trituradas ou prensadas, etapas empregadas para romper as células que comportam o óleo, facilitar a interação entre soluto (óleo) e solvente e coagular proteínas que auxiliam na separação das fases (AQUINO, 2011; OSTER 2013).

#### **1.4.4 Extração supercrítica**

A extração supercrítica é outra técnica de obtenção de óleo de pequi, a qual utiliza-se de fluidos em condições supercríticas, que apresentam propriedades como densidade, difusividade e viscosidade com características de gases e líquidos simultaneamente, o que é muito interessante uma vez que essas características conferem ao fluido maior capacidade para atuar como solvente. Outro diferencial do fluido supercrítico, diz respeito a sua seletividade que pode ser aumentada com a variação de parâmetros operacionais como temperatura e pressão, o que permite determinar as condições ótimas para extrair óleos vegetais específicos (GONÇALVES; ROMANO, 2019).

Existem na literatura poucos estudos que envolvem a extração supercrítica do óleo de pequi. Desses, podem ser citados os estudos de Johner et al., (2018) e Johner, Hatami e Meireles, (2018) que realizaram a extração do óleo de pequi utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico em diversos tempos de moagem e vazões de solvente e também uma pesquisa de Pessoa et al., (2015), na qual foi utilizado como solvente propano subcrítico para extrair óleo da polpa do pequi.

O solvente mais utilizado na maioria dos trabalhos que envolvem a extração supercrítica de óleos vegetais é o CO<sub>2</sub>, devido a sua facilidade em extrair compostos

lipofílicos e por oferecer vantagens como baixo custo, propriedades não tóxicas e não inflamáveis, e fácil remoção dos produtos extraídos (GONÇALVES; ROMANO, 2019). Entretanto, o uso do propano supercrítico também vem sendo estudado. A tabela 1.3, apresenta exemplos de extração supercrítica do óleo da polpa do pequi, utilizando os solventes citados.

**Tabela 1.3:** Exemplos de extração supercrítica de óleo de pequi, rendimento e condições operacionais.

Parte do pequi	Solventes utilizados	Condições de operação	Teor de óleo extraído (%)	Referências
<i>Polpa</i>	CO2	T=333,15 K, SR= $2,93 \times 10^{-4}$ kg/s, P=40 Mpa GT= 30s	49%	Johner et al., (2018)
	CO2	T=333,15 K, SR= $1,44 \times 10^{-4}$ kg/s P=40 Mpa Tm=50s	47%	Johner, Hatami e Meireles (2018)
	Propano	T=333,15 K, P=15 Mpa	43,7%	Pessoa et al., (2015)

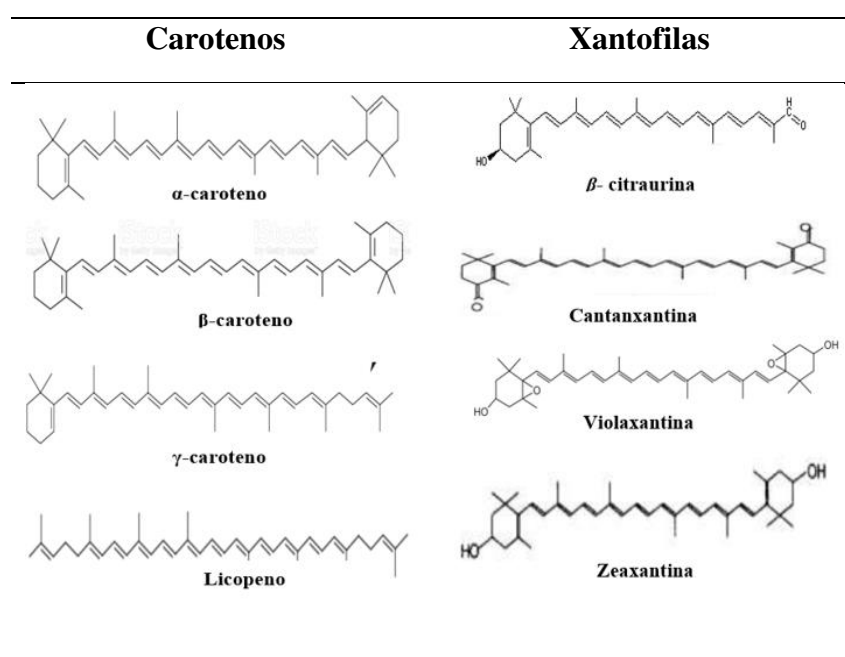
Sendo: T= temperatura de operação (K); SR= taxa de solvente (kg/s); GT= tempo de moagem (s); P= pressão de operação (Mpa).

Tratando-se da extração do óleo de pequi e outros vegetais, o método supercrítico é promissor, pois apresenta boa eficiência e não demanda altas temperaturas de extração, o que auxilia na preservação de compostos bioativos presentes no óleo, tais como carotenoides e ácidos graxos. Além disso, essa tecnologia apresenta outras vantagens como obtenção de um extrato oleoso com alta pureza e facilidade de separação entre soluto e o solvente utilizado no processo (JOHNER et al., 2018).

### 1.5 Carotenoides

Os carotenoides são um dos mais valiosos constituintes do óleo de pequi. Esses, são pigmentos lipossolúveis responsáveis pela coloração alaranjada do óleo, com propriedades antioxidantes e que trazem, de forma comprovada, benefícios para a saúde humana, fazendo com que o óleo de pequi assim como o fruto, tenha empregabilidade na prevenção do câncer, doenças cardiovasculares e problemas de visão (PINTO et al., 2018; ALVES et al., 2010).

Os carotenoides são classificados em carotenos ou xantofilas, de acordo com sua estrutura química. Os carotenos possuem uma cadeia hidrocarbonada linear ou cíclica em uma ou ambas as extremidades da molécula, enquanto as xantofilas compreendem os derivados oxigenados dos carotenos, cujos grupos são hidroxila ( $\beta$ -criptoxantina), ceto (cantaxantina), epóxido (violaxantina) e aldeído ( $\beta$ -citraurina). (RODRIGUEZ-AMAYA, 2008; MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017). As representações estruturais destas duas classes de carotenoides são mostradas na Figura 1.10.



**Figura 1.10:** Representação estrutural de alguns carotenoides.

**Fonte:** (Adaptado de MESQUITA; TEIXEIRA e SERVULO, 2017).

O teor de carotenoides do óleo de pequi é considerado elevado (33 mg/g), em comparação com outros óleos vegetais convencionais (MORENO et al., 2021). Neste contexto, Ribeiro et al., (2012), descrevem que o  $\beta$ -caroteno é o principal carotenoide encontrado no produto, correspondendo a 50% da composição de carotenoides totais nele presentes. A obtenção e concentração de compostos bioativos do pequi, com destaque para os carotenoides, a partir do óleo da polpa e amêndoa, visa aumentar a disponibilidade destes compostos no mercado. As alternativas para aplicação destes concentrados são como insumo pelas indústrias farmacêutica e cosmética, para formulação de medicamentos e cremes de pele, como ingrediente na produção de alimentos e na substituição aos corantes artificiais no setor alimentício (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

## 1.6 Extração de carotenoides

Quanto a extração de carotenoides, existem diversos métodos descritos em literatura, dentre os quais cita-se saponificação, extração com solventes, extração assistida por enzima, extração assistida por ultrassom e micro-ondas, extração por fluido supercrítico e outros. Entretanto, em casos que o componente se encontre aderido a uma matriz líquida, como o óleo de pequi, o método que mais se aplica é a extração com solventes líquidos, devido a simplicidade de execução em laboratório e em pequena escala, e também pela eficiência e baixo custo energético (LIU et al., 2021)

## 1.7 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido, é uma operação unitária que utiliza um solvente líquido para extrair um determinado soluto, presente em uma solução líquida, denominada de alimentação. Esse solvente deve ser insolúvel com a mistura inicial, de forma que a separação ocorra por diferença de distribuição do soluto de interesse entre os líquidos imiscíveis. Desse modo, são formadas duas fases, uma composta pelo solvente enriquecido com o soluto da solução de alimentação, chamada de extrato e a outra fase contendo líquido remanescente empobrecido do soluto, chamada de refinado (TADINI, 2016; TREYBAL, 1981). Quando comparada a outros métodos de separação, como evaporação e destilação, a extração líquido-líquido apresenta vantagens operacionais e econômicas, uma vez que os procedimentos podem ser realizados a temperatura ambiente e pressões atmosféricas. Além disso, a etapa de extração pode ser conduzida em um único estágio, ou também em múltiplos estágios no intuito de atingir uma eficiência desejada (TREYBAL, 1981).

Se tratando da extração de carotenoides e outros bioativos, uma das grandes vantagens da extração líquido-líquido é a possibilidade de execução em baixas temperaturas, o que evita a degradação térmica desses componentes. Nesse sentido, é imprescindível também escolher um solvente adequado, pois esse componente é primordial para a eficiência do processo e pode influenciar a estabilidade dos pigmentos, assim como a toxicidade do produto final (JIMÉNEZ-GONZÁLEZ; GUERRERO-BELTRÁN, 2021). Nessa escolha, algumas características da mistura inicial e do solvente devem ser analisadas, dentre as quais pode-se citar a

seletividade, a miscibilidade, a densidade, a facilidade de recuperação, a viscosidade, a reatividade, a toxicidade e o custo (MOLINA GRIMA, GONZÁLEZ e GIMÉNEZ, 2013).

A Tabela 1.4, apresenta exemplos de solventes utilizados na extração de carotenoides do pequi e alguns outros produtos naturais.

**Tabela 1.4:** Exemplos de extração de pigmentos naturais utilizando diferentes solventes e as concentrações obtidas.

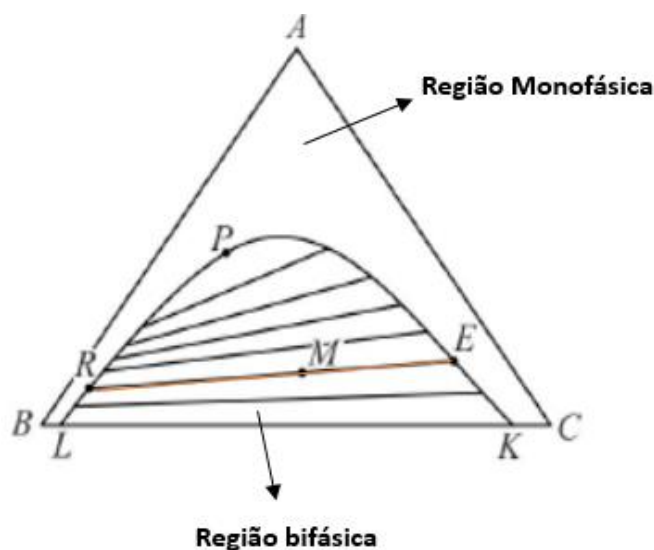
Fonte	Solventes	Pigmentos Extraídos	Concentração de pigmentos no extrato (mg/100g)	Referências
<b>Pequi</b>	Acetona	Carotenoides totais	10,93	Alves (2017)
	Acetona		23,86	Pinto et al., (2018)
	Água		0,25	(Machado et al., 2013)
	Etanol		0,56	(Machado et al., 2013)
<b>Tomate (Sweet Grape)</b>	Acetona/hexano	$\beta$ -caroteno / Licopeno.	25,71 / 26,53	(Nellis; Correia; Spoto, 2017)
	Acetona / clorofórmio		20,15 / 16,33	(Nellis; Correia; Spoto, 2017)
	Acetona / éter de petróleo		21,14 / 19,85	(Nellis; Correia; Spoto, 2017)
<b>Jenipapo (Genipa americana L.)</b>	Acetona	$\beta$ -caroteno	0,38	(Ribeiro; Barros; Silva, 2016)
	Éter de petróleo		0,49	(Ribeiro; Barros; Silva, 2016)
	Metanol		0,26	(Ribeiro; Barros; Silva, 2016)
<b>Salmão (Salmo salar)</b>	Acetona	$\beta$ -caroteno / Astaxantina.	0,036 / 0,046	Oliveira et al., (2011)
	Etanol		0,02 / 0,025	Oliveira et al., (2011)
	Metanol		0,025 / 0,029	Oliveira et al., (2011)
	Éter de petróleo		0,012 / 0,01	Oliveira et al., (2011)
	Hexano		0,025 / 0,028	Oliveira et al., (2011)
<b>Microalga (Chlorella pyrenoidosa)</b>	Acetona 90%	Clorofila	1280	Leal (2019)
	DMSO		2290	Leal (2019)
	Etanol		1950	Leal (2019)

De forma geral, a separação de pigmentos naturais em frutos e outros produtos naturais vem crescendo, entretanto a extração desses compostos em óleos vegetais é ainda escassa, embora sejam largamente produzidos, o que limita a expansão de

seu potencial tecnológico de utilização. Conforme descrito, o processo convencional de extração de pigmentos, utiliza principalmente solventes orgânicos como acetona, hexano, clorofórmio e metanol que embora eficientes, são poluentes e tóxicos, o que compromete a segurança e agrega problemas ambientais ao processo (PERRIER et al., 2017). Visando contornar esse obstáculo, a extração com solventes mais favoráveis ambientalmente vem sendo efetuada, dentre os quais se destacam o dimetilsulfóxido (DMSO) e o etanol, devido ao menor custo e afinidade com compostos hidrofóbicos, sendo capazes de extrair tanto os pigmentos polares (xantofilas) como os não polares (carotenos) com eficiência (YANG et al., 2015). Nesse sentido, esses e outros compostos renováveis ou de menor toxicidade, com características semelhantes apresentam potencial para serem utilizados puros ou combinados com outros solventes, no intuito de tornar a extração de carotenoides mais econômica e sustentável (YARA-VARÓN et al., 2017).

### 1.8 Dados de equilíbrio

A representação do equilíbrio líquido-líquido, é feita em diagramas triangulares ou em gráficos de dispersão, os quais descrevem, em uma determinada faixa de temperatura, a existência de uma ou duas fases líquidas para o sistema em estudo (TADINI, 2016). Em diagramas triangulares, conforme mostra a Figura 1.11, cada um dos vértices dos triângulos apresentam a composição dos componentes puros, enquanto os lados representam a mistura binária e os pontos localizados na região interior indicam uma mistura ternária dos componentes.



**Figura 1.11:** Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário.  
**Fonte:** Modificado de (TADINI, 2016)

A delimitação de miscibilidade do sistema, é simbolizada pela curva binodal (*LRPEK*). Assim, qualquer ponto-mistura localizado na parte exterior dessa curva será uma solução homogênea, formada por uma única fase, enquanto qualquer ponto-mistura localizado no interior da curva binodal, será uma mistura formada por duas fases líquidas parcialmente miscíveis. As linhas de amarração (*tie-lines*), como a linha (*RME*), se encontram localizadas no interior da curva binodal e relacionam as composições das fases extrato (rica no componente A) e refinado (rica no componente B), em equilíbrio. O ponto P, em que essas as composições se igualam é chamado de ponto crítico (*plait point*) e neste não é possível realizar a separação de fases (SILVA, 2011; GEANKOPLIS, 1993).

Neste contexto, para estimar a eficiência alcançada no processo de extração, é necessário conhecer o coeficiente de partição ou distribuição, descrito matematicamente pela razão entre as concentrações do soluto na fase extrato e na fase refinado (GEANKOPLIS, 1993). A determinação desse parâmetro pode ser feita a partir de dados de equilíbrio, sendo de grande importância para conhecer o grau de separação do processo extrativo. Assim, são desejáveis valores de coeficientes de partição acima da unidade, uma vez que isso indica facilidade de migração do soluto presente na solução inicial para a fase rica no solvente incorporado ao processo, o que possibilita que um número menor de estágios de equilíbrio e menor volume de solvente possam ser usados para realizar a extração eficiente de determinado componente de interesse (BESSA et al., 2015).

Três et al., (2007) estudaram a solubilidade do  $\beta$ -caroteno em etanol numa faixa de temperatura de 10 a 60 °C, constatando que o aumento da temperatura aumenta a solubilidade do carotenoide no solvente. Entretanto, Ribeiro et al., (2012) alerta que é mais viável realizar a extração em menores temperaturas, devido à termossensibilidade do corante.

Oliveira, Pinto e Resende (2017), investigaram a melhor categoria de extração de carotenoides do pequi, utilizando água e etanol como solventes, na proporção de 1:3 (m/m) fruto/solvente, em diferentes temperaturas (25, 45 e 65 °C) e tempos de extração (1, 12 e 24h). Neste caso, independente das condições de tempo e temperatura, maiores rendimentos foram obtidos por extração aquosa, o que demonstra que a água é também um solvente eficiente para extração de carotenoides, sendo benéfica por não apresentar sabor residual.

Neste contexto, alguns estudos também utilizaram água como um cossolvente para extração de carotenoides. Goiris et al. (2012), por exemplo, realizaram a extração de pigmentos de 32 espécies de microalgas utilizando os diferentes solventes: mistura etanol-água (3:1), acetato de etila, hexano e água, concluindo que a mistura etanol-água possibilitou uma maior eficiência de extração na maioria das espécies.

Chen et al., (2016), realizaram a extração de luteína da microalga *Chlorella Sorokiniana*, utilizando como solventes etanol, éter, THF, acetona e hexano. Desses, o etanol possibilitou um melhor rendimento de extração, sob pressão de 450 mbar, 35°C e 40 min de tempo de extração. A partir desse estudo, verificou-se também uma significativa degradação em extrações conduzidas com temperaturas acima de 55°C.

Visando propor dados para avanços no estudo da extração líquido-líquido de clorofila na etapa de refino do óleo destinado a produção de biodiesel, Leal (2019), realizou a extração de clorofila de biomassa da microalga *Chlorella pyrenoidosa* utilizando acetona 90%, DMSO e etanol. Dos solventes utilizados, a maior eficiência de extração foi alcançada com o uso do DMSO, que é um solvente de menor toxicidade, com potencial para ser empregado também na extração de carotenoides. Esse mesmo autor, obteve também dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema constituído por um óleo modelo similar ao óleo da microalga citada e misturas de acetona-etanol, acetona-DMSO em diferentes temperaturas (20, 25, 35 e 45 °C). Neste estudo, verificou-se que o aumento da temperatura aumenta a solubilidade entre o óleo e solvente, reduzindo a região bifásica dos sistemas, o que conseqüentemente dificulta a separação dos pigmentos inicialmente presentes no óleo.

Por meio da revisão de literatura efetuada, infere-se que ainda são escassos trabalhos que reportem dados de equilíbrio relacionados a separação de componentes presentes no óleo de pequi a partir de diferentes solventes. No entanto, podem ser utilizados como referências auxiliares, pesquisas desenvolvidas para extração de carotenoides do pequi, e outros frutos, assim como estudos que envolvam a separação de clorofila e outros pigmentos de óleo de microalga, por exemplo.

## **CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E REOLÓGICA DO ÓLEO DE PEQUI BRUTO, DEGOMADO E COMERCIAL**

### **RESUMO**

O óleo de pequi, é um alimento reconhecido pela riqueza em compostos bioativos tais como carotenoides, ácidos graxos e vitaminas, sendo por esse motivo muito utilizado na medicina popular, além da aplicação culinária. O óleo de pequi bruto, pode ser obtido por diferentes métodos e geralmente apresenta um elevado percentual de substâncias coloidais, bem como fosfolipídeos, fosfatídios e ácidos graxos livres, substâncias que precisam ser removidas no intuito de melhorar a qualidade do óleo e ampliar as possibilidades de utilização do mesmo. Neste contexto, o presente trabalho visou avaliar o efeito da operação de degomagem ácida sobre a qualidade do óleo de pequi, por meio da análise de propriedades físico-químicas (índices de acidez, peróxido, saponificação, iodo, refração e conteúdo de carotenoides totais) e reológicas (densidade, viscosidade e ponto de fluidez) do óleo comercial, bem como do óleo bruto antes e após a degomagem. Portanto, o óleo de pequi bruto e comercial apresentaram condições adequadas de uso, pois os índices de acidez e peróxidos determinados se enquadram dentro do limite estabelecido em legislação para óleos comestíveis, assim como os demais parâmetros avaliados. Ainda assim, a remoção de gomas, fosfolipídios e outros componentes por meio do processo de degomagem foi eficaz para aprimorar as características físico-químicas e reológicas, sem modificar de forma significativa as propriedades naturais do produto, ampliando a vida útil e as possibilidades de utilização na indústria alimentícia ou para outros fins.

## 1. Introdução

O pequi, é um fruto de importância econômica para populações agroextrativistas e comerciantes de cidades situadas no Estado de Goiás e norte do estado de Minas Gerais. É considerado um produto de excelência pela riqueza em compostos bioativos, com uso na medicina popular para o combate ao envelhecimento, prevenção e tratamento de doenças relacionadas a visão, assim como agente anti-inflamatório, cicatrizante e gastroprotetor, dentre outras aplicações (GEÖCZE et al., 2021; TORRES et al., 2018).

Sua versatilidade de consumo como tempero, ingrediente em diversas receitas e matéria-prima para produção de alimentos como sorvetes, licores, farinha e ração animal faz com que o seu cultivo, sua coleta e seu processamento sejam fonte de renda para muitas famílias. O óleo extraído da polpa e da amêndoa do fruto é o produto derivado do pequi mais conhecido e que mais impacta na sua cadeia produtiva. É rico nos compostos bioativos carotenoides, ácidos graxos e vitaminas do tipo A, C e E, apresenta coloração alaranjada, aroma suave e o sabor característico do fruto (COLOMBO et al., 2015; MIRANDA-VILELA et al., 2009). O elevado teor de carotenoides capacita-o para emprego nas indústrias farmacêutica e cosmética, para formulação de medicamentos e cremes de pele, e na indústria de alimentos, como ingrediente e substituinte aos corantes artificiais (MESQUITA; TEIXEIRA e SERVULO, 2017).

A depender da técnica e condições operacionais utilizadas para extração, o óleo de pequi bruto assim como outros óleos vegetais, apresentam um elevado percentual de substâncias coloidais, bem como fosfolipídeos, fosfatídios e ácidos graxos livres, substâncias essas capazes de interferir em propriedades físico-químicas, reológicas e organolépticas, como acidez, viscosidade, densidade, cor e estabilidade do produto (SYAHRUDDIN et al., 2022). Neste contexto, considerando que a obtenção do óleo de pequi é feita majoritariamente pelo método artesanal, no qual não se utiliza equipamentos específicos para separação de água, resíduos e outros componentes, um tratamento preliminar visando a remoção desses compostos presentes no óleo, torna-se útil para melhorar suas características de qualidade e ampliar suas possibilidades de utilização. Assim sendo, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito do processo de degomagem para a qualidade do óleo de pequi, através da avaliação de propriedades físico-químicas e reológicas do óleo bruto e degomado.

## **2. Materiais e métodos**

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Operações e Processos e no Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Federal de Viçosa, MG.

### **2.1 Matéria-prima, reagentes e equipamentos**

O óleo de pequi bruto foi doado pelo Instituto de Química da Universidade de Brasília (UNB), enquanto que o óleo de pequi comercial foi comprado em mercado local da cidade de Viçosa-MG.

Quanto aos reagentes, foram utilizados: Iodeto de potássio (99% de pureza), Hidróxido de potássio (85%), Hidróxido de sódio (99%), Ácido fosfórico (85%), Ácido clorídrico (36,5%), etanol (99,5%), éter de petróleo (90%), metanol (99,8%), hexano (99%), Tiosulfato de sódio (99%) e Clorofórmio (99%) adquiridos da Sigma Aldrich (EUA), bem como Ácido acético (CRQ; 99%) e solução Iodo Cloro (Êxodo Científica). Para o preparo das soluções utilizou-se água deionizada. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico (PA).

Os equipamentos utilizados na execução dos experimentos foram: Centrífuga (Heraus Multifuge X3R, Thermo Scientific, Estados Unidos), Espectrofotômetro (Kasuki, IL 592, Brasil), estufa (MA035, Marconi, Brasil), dessecadores de vidro, Cromatógrafo gasoso (CG 2010, Shimatzu, Japão), Reômetro (RN 4.1, Rheotest, Alemanha), Densímetro digital (EDM 4000, Schmidt Haensch, Alemanha), Banho termostático (Tecnal, TE-2005, Brasil) e Banho seco (Labnet International, D1200)

### **2.2 Caracterização físico-química do óleo de pequi bruto, degomado e comercial.**

Primeiramente, foram realizadas análises físico-químicas para os índices de acidez, peróxido, iodo, saponificação e refração, bem como teor de umidade, teor lipídico, perfil lipídico, teores de água e sedimentos e carotenoides totais, além de análises reológicas de viscosidade, ponto de fluidez e densidade do óleo bruto. Em seguida, realizou-se a degomagem ácida do produto e novas análises de índices de acidez, peróxido, iodo, saponificação e refração, bem como teor de carotenoides totais, viscosidade e densidade foram feitas para o óleo de pequi degomado. O óleo de pequi comercial, por sua vez, foi caracterizado quanto aos índices de acidez, peróxido, iodo, saponificação e refração, bem como teor de carotenoides totais.

### 2.2.1 Degomagem ácida

Para a degomagem ácida do óleo de pequi, ilustrada na figura 2.1, primeiramente, foram pesados 100 mL de óleo, em um Erlenmeyer de 125 mL, que logo após foi colocado numa chapa aquecedora, sob aquecimento a 70°C e agitação magnética, por 1 hora. Durante o aquecimento, foram adicionados lentamente 4% de ácido fosfórico e 4% de água em relação a massa de óleo previamente pesada. Após isso, colocou-se a mistura em um funil de separação, para separação de fases. Em seguida, a fase apolar superior obtida foi centrifugada (Heraus Multifuge X3R, Thermo Scientific, Estados Unidos) a 5000g por 5 min. Após a centrifugação, a mistura foi redirecionada para o funil de separação, onde realizou-se lavagem por aspensão com água quente até pH neutro. Por fim, o óleo degomado foi coletado, fracionado em tubos e armazenado para realização das análises físico-químicas.



**Figura 2.1:** Etapa de degomagem do óleo de pequi

### 2.2.2 Índices de acidez, peróxido, iodo, saponificação e teor de umidade

As análises dos índices de acidez, peróxido, iodo, saponificação, refração, e teor de umidade foram feitas de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (2008).

### 2.2.3 Teor de carotenoides totais

A quantificação do teor de carotenoides totais do óleo de pequi foi feita utilizando-se espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) (MPOB, 2005). Assim, inicialmente pesou-se 1 grama de óleo, que foram em sequência diluídas em 25 mL de solvente hexano. A medição foi realizada no comprimento de onda 446 nm, sendo

a concentração de carotenoides totais ( $\mu\text{g/g}$ ) calculada empregando-se a equação 2.1:

$$\text{Carotenoides totais } (\mu\text{g/g}) = V_s \times \frac{383}{100W} \times (a_s - a_b) \quad (2.1)$$

Em que:  $V_s$  é o volume do solvente utilizado na análise (mL),  $a_s$  é a absorvância da amostra,  $a_b$  é a absorvância do branco (hexano) e  $W$  é a massa da amostra (g).

#### 2.2.4 Teor de Lipídios

A quantificação do teor de lipídios presentes no óleo foi feita utilizando a metodologia proposta por Bligh & Dyer (1959). Dessa forma, pesou-se 2 gramas da amostra em tubos de 50 mL, adicionou-se 10 mL de clorofórmio, 10 mL de metanol e 8 mL de água. Os tubos contendo as misturas foram centrifugados (Heraus Multifuge X3R, Thermo Scientific, Estados Unidos) a 5000 g por 5 min. Foram realizadas mais 3 extrações nas mesmas condições adicionando-se 10 mL de clorofórmio aos frascos. O sobrenadante (fase apolar) foi transferido para frascos tipo Erlenmeyer de 125 mL, previamente secos e de massas conhecidas, os quais foram submetidos a evaporação dos solventes a  $90^\circ\text{C}$ . Após a evaporação dos solventes de extração, esses mesmos frascos foram colocados na estufa (MA035, Marconi, Brasil) a  $105^\circ\text{C}$  por 24 horas, resfriados em dessecador até  $25^\circ\text{C}$  e novamente pesados. Assim, o teor de lipídios foi determinado pela razão entre a massa final do extrato apolar obtido e a massa inicial de óleo utilizada nesta análise.

#### 2.2.5 Perfil lipídico

Para determinação da composição de ácidos graxos presentes no óleo de pequi, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa. No entanto, primeiramente, transferiu-se entre 10 a 50 mg de amostra para um frasco de derivatização. Adicionou-se ao tubo de amostra, 1 a 2 mL de uma solução de ácido sulfúrico a 3% em metanol. Os tubos contendo a amostra foram fechados e incubados a  $90^\circ\text{C}$  em banho seco durante 90 minutos sob agitação a 200 rpm em mesa agitadora. Após a incubação, resfriou-se a amostra em bancada, adicionou-se 1 mL de água deionizada e 2 mL de hexano (grau HPLC/GC, Sigma Aldrich, Alemanha) ao tubo e agitou-se em vortex. Retirou-se uma alíquota de 1 mL do sobrenadante, transferindo para um eppendorf contendo 0,05 g de sulfato de sódio anidro. Em seguida, o material foi agitado em

vortex e centrifugado a 5000 x g por 5 minutos, a 25°C. Uma alíquota de 200 µL da amostra líquida em hexano foi retirada e transferida para um frasco vial de 2000 µL. Adicionou-se ao vial 800 µL de hexano e a amostra foi analisada no cromatógrafo a gás para obtenção do perfil graxo. As condições cromatográficas (GC 2010, Shimadzu, Japão), foram: injeção direta de 1 µL da amostra, rampa de aquecimento linear de 100 °C para 270°C a 20°C · min<sup>-1</sup> e alta velocidade linear para melhor resolução de picos.

### **2.2.6 Teor de água e sedimentos**

A análise dos teores de água e sedimentos do óleo de pequi, foi feita aplicando-se a metodologia descrita na ASTM D2709-22. Primeiramente, 20 gramas de óleo foram pesados em tubos falcon de 50 mL devidamente calibrados, os quais foram centrifugados (Heraus Multifuge X3R, Thermo Scientific, Estados Unidos) a 5000g por 5 min. Após isso, a fase sobrenadante (apolar) foi removida e o tubo foi novamente pesado para quantificação da massa residual. O cálculo do teor de água e sedimentos da amostra, foi feito pela razão entre a massa da fase residual e a massa total de amostra utilizada.

## **2.3 Caracterização reológica do óleo de pequi bruto e degomado.**

### **2.3.1 Viscosidade**

As medidas de viscosidade foram feitas utilizando um reômetro (modelo RN 4.1, marca Rheotest). Esse equipamento possui um compartimento porta-amostra acoplado a um banho termostático, de forma que foi possível a análise dos óleos bruto e degomado no intervalo de temperatura de 40 a 90 °C.

### **2.3.2 Densidade**

A análise de densidade foi feita por meio de um densímetro digital de bancada (modelo EDM, marca Schmidt Haensch). As medições da densidade dos óleos de pequi bruto e degomado no intervalo de temperatura de 10 a 90 °C foram feitas após a calibração do equipamento com água destilada a 25°C.

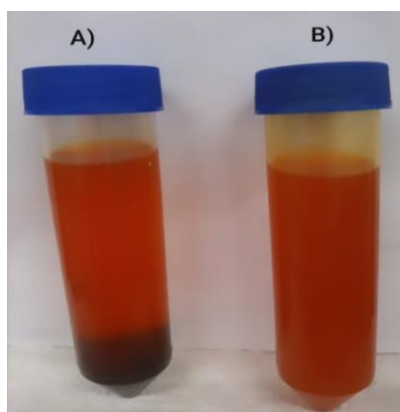
### **2.3.3 Ponto de Fluidez**

O ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo consegue manter suas características de fluidez, sendo que abaixo dessa temperatura seu escoamento é

dificultado ou interrompido. Neste contexto, essa característica é de suma importância quando dentre outras aplicações, o óleo é utilizado como lubrificante automotivo ou isolante líquido, em ambientes com temperaturas muito baixas (MOOSASAIT; MARIA SILUVAIRAJ, 2021). Para análise do ponto de fluidez do óleo de pequi degomado, utilizou-se a metodologia adaptada ASTM D97-2011. Inicialmente 40 mL da amostra foram colocados em um tubo de ensaio e pré-aquecidos em banho seco (Labnet International, Inc. modelo D1200) até 45°C. Após a completa fusão do óleo, o tubo foi disposto em um banho termostático (Tecnal, modelo TE-2005), e resfriado em intervalos de 3°C, sendo a fluidez verificada após cada intervalo. O término da análise se deu quando não foi registrada mais movimentação do óleo no tubo, sendo o ponto de fluidez quantificado como sendo a temperatura em que o teste foi finalizado, somado a 3°C.

### 3. Resultados e discussão

O processo de degomagem é importante, pois dependendo da técnica de extração pela qual é obtido o óleo de pequi assim como outros óleos vegetais, os mesmos podem apresentar um elevado percentual de substâncias coloidais, bem como fosfolipídeos, fosfatídios e ácidos graxos livres, substâncias essas que podem interferir em suas propriedades físico-químicas e reológicas, de forma a afetar a qualidade e estabilidade do produto. Neste contexto, conforme mostra a figura 2.2, existe uma grande diferença no aspecto visual do óleo de pequi bruto e degomado. No entanto, a degomagem ácida realizada contribuiu principalmente para a remoção de gomas, sedimentos e água, presentes no óleo.



**Figura 2.2:** Aspecto visual dos óleos de pequi bruto (A) e degomado (B).

### 3.1 Índices de acidez, peróxido, iodo, saponificação, umidade e teor de carotenoides totais

Parâmetros físico-químicos como índices de acidez, peróxido e saponificação, bem como teor de umidade são extremamente importantes para avaliação da qualidade de óleos vegetais, uma vez que fornecem informações relacionadas principalmente ao estado de conservação do produto (DODOO et al., 2022; SANTOS et al., 2021). De forma análoga, a análise do teor de carotenoides auxilia na identificação de propriedades bioativas do alimento, ampliando suas possibilidades de consumo (BERNI et al., 2019). A Tabela 2.1, apresenta os resultados dessas análises realizadas para o óleo de pequi bruto, degomado e comercial.

**Tabela 2.1:** Propriedades físico-químicas do óleo de pequi bruto, degomado e comercial.

<i>Análises</i>	<i>Óleo bruto</i>	<i>Óleo degomado</i>	<i>Óleo comercial</i>
Índice de acidez (mg KOH/g)	3,77 ± 0,01	4,50 ± 0,29	1,17 ± 0,02
Índice de peróxido (meq/kg)	9,66 ± 0,01	5,14 ± 0,01	3,02 ± 0,01
Índice de saponificação (mg KOH/g)	202,70 ± 1,49	201,85 ± 1,2	200,15 ± 1,04
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> /100g)	49,83 ± 2,47	47,19 ± 0,01	66,2 ± 0,01
Índice de refração	1,46 ± 0,00	1,46 ± 0,00	1,47 ± 0,03
Umidade (g/100g)	0,17 ± 0,02	---	Nd
Carotenoides totais (µg/g)	114,37 ± 0,35	88,37 ± 0,40	115,26 ± 0,60

O índice de acidez é um parâmetro influenciado por condições de processamento e armazenamento da matéria-prima, e que permite inferir informações sobre o grau de conservação de determinado produto (SANTOS et al., 2020). Quando obtidos sob elevadas temperaturas, ou armazenados na presença de luz, os óleos vegetais tendem a apresentar maiores índices de acidez, pois esses fatores aceleram a decomposição dos glicerídios e a formação de ácidos graxos livres (FRANCO et al., 2018). No entanto, a legislação brasileira regulamenta que os óleos vegetais comestíveis devem apresentar acidez máxima equivalente a 4 mg KOH/g. Neste trabalho, o valor encontrado foi de 3,77 mg KOH/g para o óleo bruto e 1,17 mg KOH/g para o óleo comercial, estando dentro do intervalo especificado. Outros autores desenvolveram trabalhos similares, e encontraram valores próximos, para o índice de acidez do óleo de pequi bruto, tais como Pessoa et al., (2015) 3,23 mg KOH/g e Santos et al., (2010) 3,23 mg KOH/g. Para o óleo degomado, foi encontrado um índice de

acidez um pouco maior, resultante da adição de ácido fosfórico e aquecimento da amostra, durante a etapa de degomagem.

O índice de peróxido, é outro método muito utilizado para mensurar o estado de oxidação da gordura, sendo que quanto maior o valor desse parâmetro, mais avançado estará o estágio de degradação do óleo ou gordura em estudo (DODOO et al., 2022). Dentre os trabalhos encontrados em literatura, podem ser citados Aquino e Cirillo, (2009) e Santos et al., (2010) que obtiveram respectivamente os valores de 8,09 e 11,16 meq/kg, para o índice de peróxido do óleo de pequi bruto. Tais valores se encontram próximos ao encontrado neste trabalho que foi de 9,66 meq/kg. Dessa forma, infere-se que os óleos de pequi bruto e comercial analisados não apresentavam processo acelerado de oxidação lipídica, se enquadrando dentro do limite estipulado pela Anvisa (2005), que estabelece os índices de peróxido máximos para óleos comestíveis não refinados (15 meq/kg) e óleos refinados (10 meq/kg). Neste contexto, conforme tabelado, o óleo de pequi degomado, apresentou índice de peróxido aproximadamente duas vezes menor, comparado ao óleo bruto, o que evidencia que a remoção das gomas e fosfolipídios durante o processo de degomagem, auxilia na preservação da integridade e qualidade do óleo.

O índice de saponificação por sua vez, está relacionado com o peso molecular médio dos ácidos graxos presentes na amostra. A maioria dos óleos vegetais tais como óleo de soja, milho e canola apresentam índices de saponificação entre 180 e 200 mg KOH/g. Para fins alimentícios são desejáveis óleos vegetais que apresentem altos índices de saponificação, pois isso indica uma composição rica em ácidos graxos de baixo peso molecular. No entanto, os valores quantificados para os óleos de pequi bruto, comercial e degomado, se encontram na faixa dos valores encontrados em literatura, conforme determinado por Ribeiro (2010), 214,36 mg KOH/g e Deus (2008) 194,24 mg KOH/g.

O índice de iodo é utilizado principalmente para monitorar o teor de ácidos graxos insaturados presentes em óleos ou gorduras, sendo expresso por g I<sub>2</sub>/100g amostra. Isso é realizado, em virtude da capacidade de absorção de iodo por parte dos ácidos graxos insaturados, de forma a indicar a redução ou não, deste componente na composição da amostra (DODOO et al., 2022). Quanto aos ácidos graxos insaturados do óleo de pequi, o ácido oleico é quantificado em maior proporção (PESSOA et al., 2015). Para essa análise, o óleo de pequi bruto apresentou índice de

iodo igual a 49,83 g I<sub>2</sub>/100g, valor esse condizente com o encontrado por Facioli e Gonçalves (1998) (50 g I<sub>2</sub>/100g) e um pouco abaixo do determinado por Ribeiro (2010), que foi 58,55 g I<sub>2</sub>/100g, próximo ao índice de iodo do óleo comercial, determinado neste trabalho. O óleo de pequi degomado por sua vez, apresentou um valor próximo comparado ao índice de iodo do óleo bruto, demonstrando que o processo de degomagem não afetou o teor de ácidos graxos insaturados nele presentes.

Quanto ao índice de refração, esse é considerado um parâmetro específico de determinado óleo ou gordura, haja vista que essas substâncias possuem perfil graxo e capacidade de refrigência diferentes. Entretanto, o índice de refração pode sofrer alterações promovidas pelo processo de oxidação lipídica, sendo por esse motivo muito utilizado no controle de qualidade em processos de hidrogenação de óleos insaturados. Em literatura são reportados alguns valores de índice de refração para óleo de pequi bruto a 40°C, tais como 1,4613 (DOS SANTOS et al., 2010), 1,4652 (SILVA et al., 2014) e 1,406 (DEUS, 2008), dados esses que se encontram próximos ao valor determinado nesse trabalho tanto para o óleo bruto como para o óleos comercial e degomado, o que também reforça que o tratamento realizado não favorece a oxidação lipídica e não afeta as propriedades naturais do óleo, de maneira expressiva.

O conteúdo de umidade de determinado óleo é um fator determinante para sua qualidade e durabilidade, uma vez que a presença de água favorece o processo de deteriorização (DODOO et al., 2022). O percentual de umidade quantificado para o óleo de pequi bruto neste trabalho, foi similar ao encontrado por Pessoa et al., (2015) (0,16%), de forma que ambos se encontram dentro do limite (0,2%) estipulado pela RDC 482/1999 para óleos comestíveis. Isso, demonstra conforme esperado, boa integridade da amostra, uma vez que a mesma apresentou também baixos índices de acidez e peróxidos.

A cor avermelhada do óleo de pequi é proveniente da presença de carotenoides, que além da cor conferem propriedades antioxidantes ao produto. O teor de carotenoides do óleo de pequi, determinado através desse estudo, foi próximo ao encontrado por Aquino e Cirillo (2009) (112 µg/g), os quais buscaram determinar a influência da secagem do pequi na qualidade do óleo extraído. Porém, em comparação com outros autores, esse valor está abaixo do encontrado por Pinto et

al., (2018) (238,6 µg/g) e Ribeiro et al., (2012) (222,4 µg/g). Essa discrepância pode ser explicada pelo fato de que a região de cultivo e o estado de maturação dos frutos, bem como suas condições de armazenamento podem influenciar no teor de carotenoides do óleo extraído (BERNI et al., 2019). Desse modo, constatou-se também uma menor concentração de carotenoides no óleo de pequi degomado, que pode ser compreendida devido à alta sensibilidade desses componentes a temperatura e o arraste de parte desses constituintes, durante as etapas de separação de gomas e fosfolipídios.

### 3.2 Teores de lipídios, compostos polares totais e sedimentos

O óleo de pequi bruto foi caracterizado também quanto à composição centesimal, expressa em teores de lipídios e compostos polares totais, bem como quanto ao teor de água e sedimentos, sendo os resultados dessas análises apresentados na tabela 2.2.

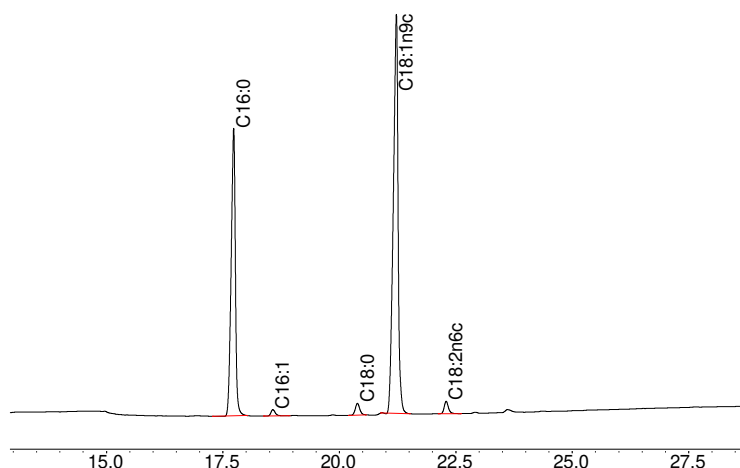
**Tabela 2.2:** Teores de lipídios, compostos polares totais e sedimentos do óleo de pequi bruto.

<b>Parâmetro</b>	<b>Teor (% m/m)</b>
<b>Teor de lipídios</b>	96,4 ± 0,05
<b>Teor de Compostos polares totais</b>	2,5 ± 0,13
<b>Teor de água e sedimentos</b>	1,1 ± 0,02

Utilizando o método de Bligh & Dyer (1959), para quantificação do teor de lipídios, obteve-se para o óleo de pequi (96,4 ± 0,05)% de lipídios apolares solúveis na fase superior (clorofórmio), enquanto na fase inferior (água-metanol) foram solubilizados lipídios polares e outros compostos (2,5 ± 0,13)%. O teor de água e sedimentos (1,1 ± 0,02)% determinado segundo a norma ASTM D 2709, é superior quando comparado ao teor de sedimentos do óleo de mamona (0,74%) e óleos refinados de girassol e canola (0,2%) (FERRARI; DE SOUZA, 2009; EVANGELISTA, et al., 2006). Isso pode ser explicado em virtude do processo de extração do óleo de pequi ser realizado majoritariamente de forma artesanal, sem o uso de equipamentos adequados para otimizar etapas como decantação, evaporação e filtração, que são essenciais para a reduzir o teor de água, assim como o acúmulo de fibras e resíduos do fruto no produto final.

### 3.3 Perfil lipídico

O perfil de ácidos graxos do óleo de pequi bruto, obtido por cromatografia gasosa, segue ilustrado na figura 2.3, enquanto a tabela 2.3 descreve as proporções dos ácidos graxos identificados.



**Figura 2.3:** Cromatograma do perfil de fames de óleo de pequi

**Tabela 2.3:** Ácidos graxos identificados no óleo de pequi e suas proporções.

<b>Ácidos graxos</b>	<b>Percentual (%)</b>
Palmítico (C16:0)	37,18
Palmitoleico (C16:1)	0,89
Esteárico (C18:0)	1,63
Oleico (C18:1n9c)	58,63
Linoleico (C18:2n6c)	1,66
C18:3n6	-
<b>Ácidos graxos saturados</b>	<b>38,81</b>
<b>Ácidos graxos Monoinsaturados</b>	<b>59,53</b>
<b>Ácidos graxos Poli-insaturados</b>	<b>1,66</b>

De acordo com os resultados apresentados, a composição de ácidos graxos do óleo de pequi contém principalmente os ácidos graxos Oleico (58,63%) e Palmítico (37,18%), além dos ácidos Linoléico, Esteárico e Palmitoleico, quantificados em menores proporções. Neste contexto, o perfil de ácidos graxos determinado neste trabalho é similar aos perfis determinados por Lima et al., (2007) e Pessoa et al., (2015), os quais realizaram extração e caracterização do óleo de pequi. No entanto, foi visto que os ácidos graxos insaturados representam 61,19% da composição total de ácidos graxos do óleo de pequi, motivo pelo qual o produto tem despertado o interesse do mercado de alimentos funcionais, sendo também muito utilizado na

medicina popular para redução do LDL colesterol e tratamento de outros problemas cardiovasculares (PESSOA et al., 2015). Neste contexto, quando comparado a outros óleos vegetais, o teor de ácidos graxos insaturados do óleo de pequi é próximo ao encontrado para o óleo de canola (62,9%) (TAO et al., 2022), superior ao óleo de palma (44,77%) (NG et al., 2022) e inferior ao óleo de soja (81,47%) (ESPERANÇA et al., 2022).

### **3.4 Comportamento reológico: Densidade, viscosidade e fluidez**

Durante a produção, armazenamento e consumo os óleos vegetais são submetidos a etapas térmicas que podem modificar uma ou mais de suas características físico-químicas. Neste sentido, o estudo do comportamento reológico em função da temperatura, é de suma importância para obter informações úteis para preservação da integridade do produto e realização de um correto dimensionamento das operações unitárias envolvidas em seu processo produtivo.

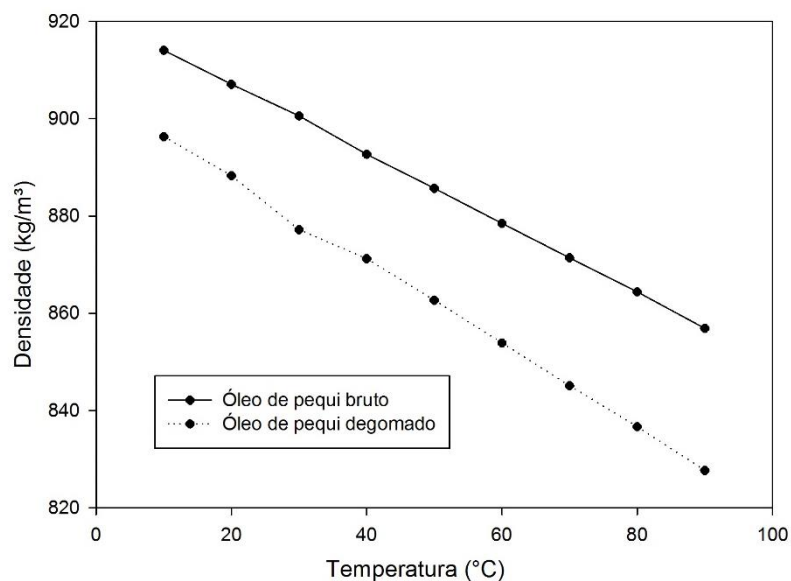
#### **3.4.1 Densidade**

A densidade é uma grandeza física importante e característica de determinada substância, sendo descrita como uma medida da massa por unidade de volume dessa substância, conforme descrito na equação 2.2.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad 2.2$$

Em que  $\rho$  é a densidade da substância analisada ( $\text{kg/m}^3$ ),  $m$  e  $v$  são respectivamente, a massa (kg) e o volume da substância ( $\text{m}^3$ ).

Considerando que o valor dessa propriedade pode variar em função da temperatura, avaliou-se a densidade dos óleos de pequi bruto e degomado, no intervalo de temperatura de 10 a 90°C, sendo os resultados apresentados na figura 2.4.



**Figura 2.4:** Densidade dos óleos de pequi bruto e degomado em função da temperatura.

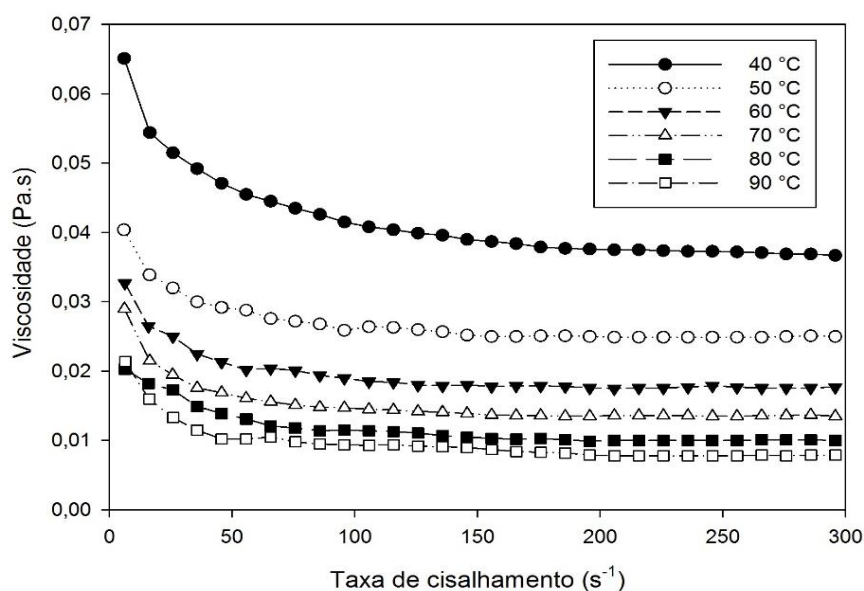
Conforme mostrado, o óleo de pequi bruto apresenta maior densidade com relação ao óleo de pequi degomado em todas as temperaturas analisadas, o que pode ser compreendido devido ao processo de degomagem remover gomas, fosfolipídios, impurezas e demais compostos em suspensão que apresentam densidade maior que a densidade do óleo e portanto, ampliam o valor desse parâmetro. A 20°C, o óleo de pequi bruto apresentou densidade igual a 907,1 kg/m<sup>3</sup>, valor próximo ao determinado por Silva et al., (2014), (905.5 ± 0.7) kg/m<sup>3</sup>. No entanto, em função da temperatura, ambas as amostras apresentaram comportamentos semelhantes, com a diminuição da densidade propiciada pelo aumento da temperatura, o que segundo Esteban et al., (2012), é esperado tratando-se de óleos vegetais.

### 3.4.2 Viscosidade

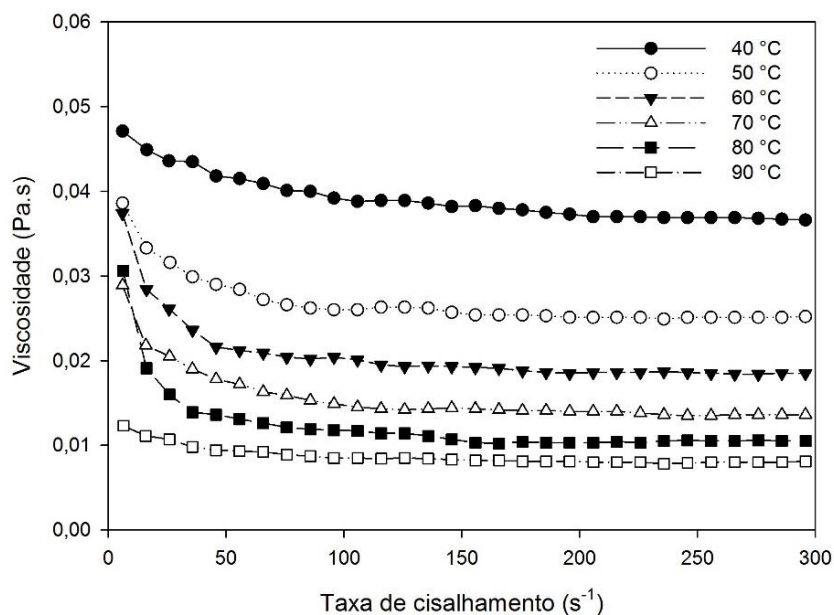
A viscosidade é uma propriedade física que caracteriza a resistência de determinado fluido ao escoamento, numa dada temperatura. Assim, quanto maior a viscosidade, mais lento se torna o escoamento de tal fluido, o que é comum quando o processo é executado em baixas temperaturas (ESTEBAN et al., 2012). Conforme descrito na equação 2.3, a viscosidade ( $\mu$ ), dada em Pa.s, é função da força requerida (F), para mover uma unidade de área (A) a uma certa velocidade (V), numa unidade de distância (R).

$$\mu = \frac{F \times R}{A \times V} \quad (2.3)$$

Desse modo, tratando-se de óleos vegetais e outros alimentos, o estudo da viscosidade em função da temperatura é importante para visualizar o comportamento do produto durante condições distintas de processamento e a partir disso adotar medidas para otimizar seu desempenho, frente aos anseios do consumidor. Em vista disso, avaliou-se a viscosidade dos óleo de pequi bruto e degomado num intervalo de temperatura de 40 a 90 °C, sendo os resultados representados nas figuras 2.5 e 2.6, respectivamente.



**Figura 2.5:** Viscosidade do óleo de pequi bruto em função da temperatura e taxa de cisalhamento.



**Figura 2.6:** Viscosidade do óleo de pequi degomado em função da temperatura e taxa de cisalhamento

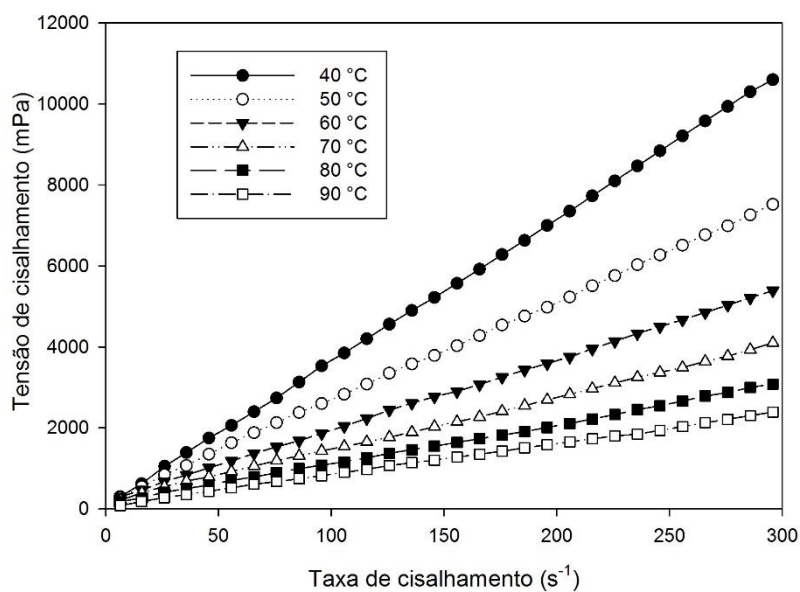
Conforme mostrado, o óleo de pequi apresenta maior viscosidade (aproximadamente 0,04 Pa.s) na temperatura de 40°C, valor esse próximo ao encontrado por Ferreira et al., (2019) ( $0,346 \pm 0,038$  Pa.s) e Silva et al., (2014) ( $0,035 \pm 0,001$  Pa.s), os quais avaliaram características físico-químicas do óleo de pequi e derivados visando a produção de biodiesel. Entretanto, em temperaturas superiores a temperatura inicial do teste, a viscosidade do óleo de pequi diminui, chegando a um valor aproximadamente 4 vezes menor na temperatura de 90°C (0,01 Pa.s). De acordo com Esteban et al., (2012), isso é explicável pelo fato de que o fornecimento de calor aos fluidos, promove a redução da atratividade molecular, o que possibilita o escoamento das moléculas uma sobre as outras de forma facilitada. No entanto, o óleo de pequi bruto, comparado ao óleo de pequi degomado, apresenta viscosidade um pouco maior, o que pode ser mais facilmente visto na temperatura inicial de teste (40°C), e é compreensível devido ao fato da presença de fosfolipídios, gomas ou ceras dificultarem o escoamento do fluido. Neste contexto, a redução da viscosidade de óleos vegetais após o processo de degomagem também é relatada em trabalhos desenvolvidos por outros autores, tais como Syahrudin et al., (2022) e Ong et al., (2014).

Em fluidos e materiais, quando aplicadas forças com sentidos iguais ou opostos, em direções semelhantes, é gerada uma tensão, chamada de tensão de

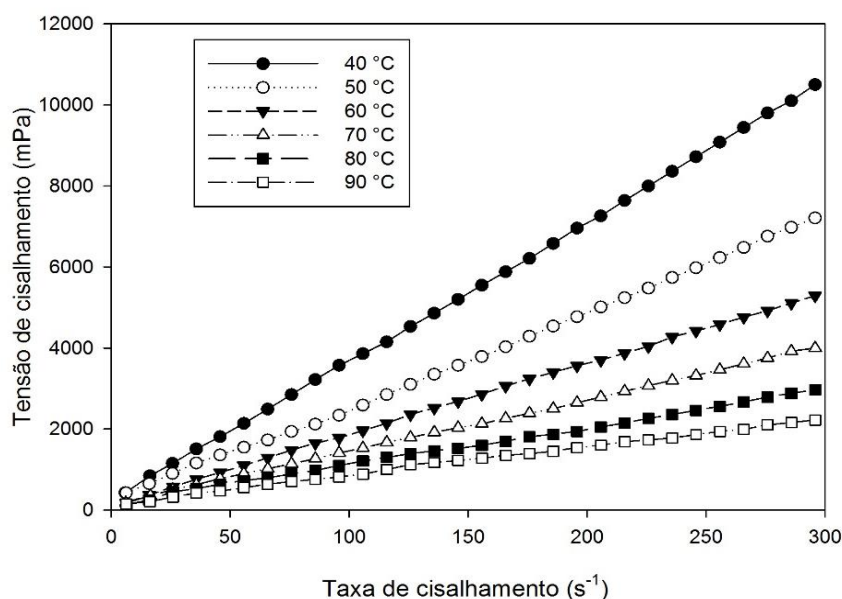
cisalhamento. Se tratando dos fluidos, como os óleos vegetais, esses se deformam continuamente quando submetidos a tensão cisalhante, mesmo que essa seja uma tensão mínima. A equação 2.4, descreve matematicamente que a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ), dada em mPa, é proporcional a viscosidade do fluido ( $\mu$ ) e ao gradiente de velocidade ( $dv/dt$ ).

$$\tau = \mu \frac{dv}{dy} \quad (2.4)$$

As relações entre a tensão de cisalhamento aplicada e taxa de deformação do óleo de pequi em cada temperatura, também foram avaliadas e os resultados seguem mostrados nas figuras 2.7 e 2.8.



**Figura 2.7:** Tensão de cisalhamento do óleo de pequi bruto em função da temperatura e taxa de cisalhamento.



**Figura 2.8:** Tensão de cisalhamento do óleo de pequi degomado em função da temperatura e taxa de cisalhamento.

A partir da figura, observa-se em todas as temperaturas estudadas, uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, o que indica que o óleo de pequi tanto na forma bruta como degomada, apresenta comportamento reológico característico de fluidos newtonianos (NIÑO et al., 2022). Assim, quanto maior a tensão de cisalhamento aplicada ao óleo, maior será também a deformação sofrida pelo mesmo no decorrer do tempo.

### 3.4.3 Ponto de fluidez

O ponto de fluidez quantificado para o óleo de pequi degomado foi 14°C. Por volta de 17°C iniciou-se a solidificação do óleo, sendo formados os primeiros aglomerados de gordura, de forma que abaixo de 14°C não foi mais observado o escoamento do óleo no tubo. Isso pode ser explicado devido ao elevado percentual de ácidos graxos insaturados na composição do óleo, o que faz com que o mesmo se encontre ainda totalmente ou parcialmente líquido em temperaturas menores do que a temperatura ambiente (25°C).

## 4. Conclusão

O óleo de pequi bruto e comercial apresentaram-se em condições adequadas de uso, uma vez que os índices de acidez e peróxidos determinados se enquadram

dentro do limite estabelecido em legislação para óleos comestíveis, assim como os demais parâmetros avaliados. Além disso, conforme descrito na literatura, foi visto que comparado a outros óleos vegetais, o óleo de pequi possui elevada concentração de carotenoides, compostos bioativos que agregam efeito antioxidante ao produto. Neste sentido, a operação de degomagem, através da remoção de fosfolípidios, água, sedimentos e outros compostos, contribuiu para aprimorar as propriedades físico-químicas e reológicas do óleo de pequi, sem modificar sua composição química, o que foi visto principalmente na redução do índice de peróxido e densidade, sem alterar significativamente a concentração de carotenoides do óleo. De forma geral, a degomagem resultou em melhor aspecto visual, bem como melhor qualidade e extensão da vida útil do produto, ampliando as possibilidades de sua utilização na indústria alimentícia ou para outros fins.

### **CAPÍTULO 3 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE CAROTENOIDES DO ÓLEO DE PEQUI UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS**

#### **RESUMO**

Os carotenoides são compostos bioativos de grande interesse, devido a ampla aplicabilidade industrial como corantes, enriquecedores de alimentos, cosméticos e medicamentos, e aos benefícios a saúde provenientes de seu consumo. Neste sentido, o óleo de pequi, se destaca como uma potencial fonte deste componente, ainda pouco conhecida e explorada economicamente. A obtenção de carotenoides a partir do óleo de pequi pode ser realizada por extração líquido-líquido, e contribuir para a maior disponibilidade de corantes naturais no mercado. No entanto, a principal limitante dessa proposta é a escassez de dados de equilíbrio na literatura, o que dificulta a definição de variáveis operacionais ótimas para o processo de extração tais como temperatura, tipo de solvente e proporção matéria-prima/solvente. Sendo assim, no intuito de conhecer as condições mais adequadas, objetivou-se por meio desse estudo, realizar a extração de carotenoides do óleo de pequi a 25, 35 e 45 °C, utilizando os solventes ácido acético, DMSO e etanol, nas proporções óleo-solvente 50/50, 40/60, 35/65 e 30/70. A partir disso, foi visto que o maior desempenho de extração foi alcançado utilizando-se ácido acético, na temperatura de 35°C, numa proporção óleo-solvente 35/65. Visando otimizar a eficiência de recuperação dos pigmentos efetuou-se nessas condições a extração em 3 estágios, a qual possibilitou uma recuperação de 65,95% do total de carotenoides inicialmente presentes no óleo, valor que excede em 43,91% o total recuperado nas mesmas condições utilizando um único estágio. Além disso, foram realizadas extrações utilizando misturas dos solventes ácido acético-DMSO e ácido acético-acetona bem como a determinação dos dados de equilíbrio para esses sistemas. A correlação dos dados experimentais para construção da curva binodal foi feita utilizando a metodologia de Merchuk, Andrews e Asenjo (1998), e o desempenho ótimo foi obtido pelo sistema óleo de pequi + ácido acético + acetona, demonstrando que o uso da acetona como co-solvente contribui para eficiência da extração de pigmentos naturais em matrizes graxas.

## 1. Introdução

Na contemporaneidade, têm-se observado uma mudança no estilo de vida da sociedade mundial, caracterizada pela valorização do consumo de alimentos mais saudáveis uma vez que esse hábito proporciona longevidade e aumento da qualidade de vida dos indivíduos. Neste contexto, tem crescido a demanda industrial por compostos bioativos, dos quais se destacam os carotenoides, os ácidos graxos insaturados e as vitaminas, que são importantes insumos para enriquecimento de alimentos, cosméticos e medicamentos (OLIVEIRA et al., 2022; RODRÍGUEZ-MENA et al., 2023).

Os carotenoides são substâncias renováveis, biodegradáveis e não tóxicas, produzidas na forma de pigmentos por plantas, insetos, fungos e bactérias, os quais podem ser extraídos desses organismos ou de seus derivados (OLMEDILLA-ALONSO et al., 2021). No entanto, considerando a cor como um atributo capaz de impactar psicologicamente os indivíduos, despertando-lhes reações e emoções, que influenciam diretamente na intenção de compra de determinados produtos, bens ou serviços, é crescente a aplicação dos carotenoides na indústria em substituição aos corantes artificiais, que tem sido relacionados com o surgimento de doenças como câncer e efeitos toxicológicos (RODRÍGUEZ-MENA et al., 2023; WEI-TAO et al., 2019).

No ano de 2015 por exemplo, o mercado global de pigmentos naturais cresceu 5,9%, sendo estimado em US\$ 1,32 bilhão, de forma que espera-se atingir US\$ 2,34 bilhões até 2025. Tratando-se da produção alimentícia e farmacêutica, corantes são aditivos incorporados para conferir, restaurar ou intensificar a coloração e sabor de determinados alimentos ou medicamentos, com o objetivo de torná-los mais atraentes, e conseqüentemente mais aceitáveis pelo mercado consumidor. Além de colorir, o grande diferencial dos pigmentos naturais são suas propriedades bioativas, tais como ações antioxidante, anti-inflamatória e anti-microbiana (TULI; CHAUDHARY; BENIWAL, 2015)

Neste contexto, o óleo de pequi se destaca como um produto de excelência, pela elevada concentração de pigmentos, com grande potencial para emprego nas indústrias farmacêutica e cosmética, para formulação de medicamentos e cremes de pele, e na indústria de alimentos, como ingrediente e substituinte aos corantes artificiais (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017; PIANOVSKI et al., 2008).

Portanto, investir na separação de carotenoides e de outros componentes presentes no óleo contribuirá para introduzir novos produtos no mercado e agregar valor ao pequi e seus derivados.

Tratando-se da extração de carotenoides, como neste caso, em que o componente se encontra na matriz líquida óleo de pequi, a extração líquido-líquido (ELL) é um método que pode ser usado. A ELL é uma operação unitária que envolve a separação de componentes por meio da diferença de solubilidade dos mesmos, nas duas fases parcialmente miscíveis que compõem o sistema. Essas fases são formadas devido ao contato do óleo (alimentação), com um solvente líquido que irá extrair preferencialmente os carotenoides presentes na mistura inicial. Nesse sentido, a eficiência de extração, depende, entre outros fatores, da distribuição dos componentes entre as fases e da seletividade do solvente, sendo necessário escolher um solvente com as características mais apropriadas (FRANK et al., 2008). Para a extração de pigmentos, são empregados principalmente solventes orgânicos, tais como hexano, metanol e éter de petróleo que apresentam grande afinidade por pigmentos, contudo apresentam riscos operacionais e ambientais, uma vez que são tóxicos e inflamáveis. Com o intuito de tornar o processo extrativo mais sustentável e seguro, a extração com solventes renováveis ou de menor toxicidade, tais como acetona, DMSO e etanol, vem sendo estudada. O menor custo destes solventes, a afinidade com compostos hidrofóbicos, a capacidade para extrair tanto os carotenoides polares como os não polares com eficiência são consideradas vantagens para o emprego de ambos solventes (YANG et al., 2015).

Além dos solventes citados, ácidos orgânicos como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido fórmico e ácido acético, dentre outros, tem sido testados em processos extrativos, uma vez que são relativamente baratos e facilmente disponíveis. Preetam et al., (2022), por exemplo, relatam que o ácido acético apresenta-se como um ácido pouco corrosivo e com boa capacidade para recuperação de metais e biocompostos em resíduos industriais, sem promover riscos ao meio ambiente. Tratando-se de sua aplicação para a extração de pigmentos, até o momento ainda não são encontrados na literatura estudos que demonstrem seu desempenho. Contudo, para a extração de carotenoides de óleos vegetais, o ácido acético apresenta vantagens como baixo custo, e propriedades físicas de solubilidade e densidade, que diferem da matriz oleosa.

Além da escolha do solvente, existem outros fatores que podem influenciar a eficiência de extração líquido-líquido de biocompostos, dentre os quais podemos citar o efeito da temperatura e a proporção óleo-solvente utilizada. No entanto, torna-se importante determinar as condições adequadas, a fim de otimizar o processo de recuperação de carotenoides. Nesse sentido, objetivou-se por meio desse trabalho, realizar primeiramente a extração líquido-líquido de carotenoides do óleo de pequi utilizando os solventes ácido acético, DMSO e etanol, em diferentes temperaturas (25°C, 35°C, e 45°C) e diferentes proporções óleo-solvente (50/50, 40/60, 35/65 e 30/70). Dessa forma, conhecendo-se os parâmetros ótimos de extração (tipo de solvente, temperatura e proporção óleo-solvente) realizou-se também a extração em múltiplos estágios, bem como a extração utilizando as misturas de solventes ácido acético-DMSO e ácido acético-acetona, na tentativa de ampliar a eficiência do processo. Assim sendo, a partir desse trabalho espera-se reportar em literatura dados que contribuam para aprimorar o processo de extração de corantes naturais e demais compostos bioativos em matrizes graxas.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Matéria-prima, reagentes e equipamentos**

Nesta etapa, utilizou-se o óleo de pequi degomado, visando eliminar a possível presença de água e resíduos nos sistemas. Quanto aos reagentes, foram utilizados Ácido acético (ACS Científica; 99,7% de pureza), Acetona (Sciavico; 99,9% de pureza), Dimetilsulfóxido (Sciavico; 99,9% de pureza) e Etanol (Sigma-Aldrich; 99,5% de pureza).

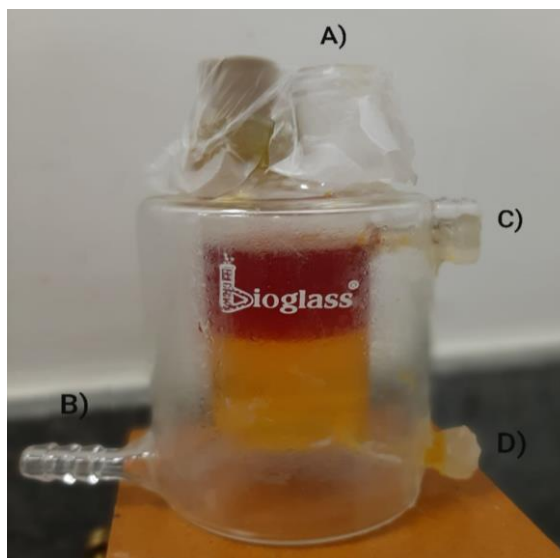
Os equipamentos utilizados na execução dos experimentos foram: Célula de equilíbrio líquido-líquido em vidro pirex, agitador Magnético (Marconi, Ma 085, Brasil), balança analítica (Shimadzu, AUY 220, Japão), centrífuga (Eppendorf Centrifuge 5418, EUA), banho termostático (Tecnal, TE-184, Brasil) espectrofotômetro (Kasuaki, IL 592, Brasil) estufa (Marconi, MA035, Brasil) e dessecadores de vidro.

### **2.2 Métodos**

#### **2.2.1 Extração líquido-líquido de carotenoides: Determinação dos coeficientes de partição e dados de equilíbrio para os sistemas pseudobinários.**

Para a extração líquido-líquido de carotenoides e obtenção dos dados de equilíbrio dos sistemas Óleo de pequi + Ácido acético, Óleo de pequi + DMSO, Óleo de pequi+ Etanol foram utilizadas células de equilíbrio conforme mostrado na figura 3.1.

As células de equilíbrio são recipientes confeccionados em vidro, de forma que é possível visualizar a separação de fases formada. A alimentação do sistema, é feita pela abertura superior (A), o controle de temperatura é feito por encamisamento com o auxílio de um banho termostático que promove a recirculação de água ao redor do sistema (B). As saídas (C e D) possibilitam a retirada de amostras das fases inferior e superior para análise e quantificação.



**Figura 3.1:** Célula de equilíbrio líquido-líquido

Primeiramente foram pesados diretamente na célula de equilíbrio, quantidades de óleo de pequi e solvente, em proporções previamente definidas (50/50, 40/60, 35/65 e 30/70). Logo após, o sistema foi submetido a agitação vigorosa por 15 minutos, para garantir o contato entre os componentes. Em seguida, regulou-se a temperatura da célula, deixando o sistema em repouso por aproximadamente 12 horas, até que o equilíbrio termodinâmico da formação de fases fosse atingido. A partir de então, em regiões distantes da interface, foram retiradas alíquotas das fases inferior e superior, para quantificação das composições de equilíbrio e coeficientes de partição de carotenoides nos sistemas.

#### **2.2.1.1 Quantificação das composições de equilíbrio**

Para o sistema Óleo de pequi + etanol, a quantificação do solvente foi feita com a pesagem das amostras, seguida da evaporação em estufa, por 3 horas a 80°C (Considerando que o ponto de ebulição do etanol é aproximadamente 78°C), resfriamento em dessecador até 25°C e pesagem, procedimento realizado até massa constante. A quantificação do teor de óleo foi feita por diferença.

Para o sistema Óleo de pequi + ácido acético, as análises de quantificação do solvente foram feitas por meio de titulação, empregando solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 M, como titulante e fenolftaleína como indicador. A quantificação do teor de óleo foi feita por diferença entre as massas.

Para o sistema Óleo de pequi + DMSO, conforme desenvolvido por Hoe et al. (2022), devido ao elevado ponto de ebulição do solvente (189°C), as amostras eram previamente tratadas visando removê-lo da mistura e quantificar o teor de óleo nela presente. Com esse propósito, amostras das fases extrato e refinado foram acondicionadas em tubos falcon de 50 mL e lavadas/misturadas com solução água-hexano (1:1 v/v), sendo em seguida centrifugadas (Eppendorf Centrifuge 5418, EUA) a 5000g por 10 minutos para maximizar o contato entre os componentes e otimizar a separação de fases. Após isso, a fase aquosa (inferior) era descartada e uma nova lavagem era realizada. Dessa forma, após 3 etapas de lavagem e centrifugação, amostras das fase superior (apolar) eram pesadas e submetidas a evaporação em estufa, por 3 horas a 105°C, para remoção do hexano residual e água, possibilitando a quantificação do teor de óleo presente nas fases. Assim, neste caso, a quantificação do teor de DMSO foi feita por diferença.

### 2.2.1.2 Quantificação da concentração de carotenoides

A quantificação do teor de carotenóides foi feita utilizando-se espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis). Para os sistemas contendo etanol e ácido acético, a concentração de carotenoides totais em ambas as fases (extrato e refinado) foi feita utilizando a equação 2.1 (MPOB, 2005). Para os sistemas contendo DMSO, devido a elevada polaridade desse solvente e a sua baixa solubilidade com hexano, para quantificação de carotenoides na fase extrato, utilizou-se as equações (3.1), (3.2) e (3.3) propostas por Wellburn (1994). Assim, inicialmente 1 mL de amostra da fase extrato, foram diluídos em 25 mL de DMSO e efetuou-se em triplicata, as leituras de absorbância nos comprimentos de onda 480 nm, 649,1 nm e 665,1 nm. Desse modo, foram determinadas as concentrações de Clorofila A (CA), Clorofila B (CB) e Carotenóides totais (CT), em µg/mL.

$$\text{Clorofila A (CA)} = 12,47A_{665,1} - 3,62A_{649,1} \quad (3.1)$$

$$\text{Clorofila B (CB)} = 25,06A_{649,1} - 6,5 A_{665,1} \quad (3.2)$$

$$\text{Carotenoides totais (CT)} = \frac{1000A_{480} - 1,29CA - 53,78CB}{220} \quad (3.3)$$

No intuito de expressar as concentrações de carotenoides totais quantificados nas fases extrato e refinado em uma única unidade, utilizando a massa específica do DMSO (1,1 g/mL), efetuou-se a conversão da concentração de carotenoides totais de  $\mu\text{g/ml}$  para  $\mu\text{g/g}$ , conforme descrito na equação 3.4.

$$\text{Carotenoides totais } (\mu\text{g/g}) = \frac{CT}{\rho} \quad (3.4)$$

Em que CT é a concentração de carotenoides totais em  $\mu\text{g/mL}$ ;  $\rho$  é a massa específica do DMSO em g/mL.

O coeficiente de partição ( $k$ ), é uma medida da distribuição dos carotenoides nas duas fases que compõe o sistema, sendo expresso conforme descrito na equação 3.5, pela razão entre as massas de carotenoides da fase extrato e refinado, obtidas através da análise de concentração feita por espectrofotometria e por balanço de massa dos sistemas em estudo.

$$\text{Coeficiente de partição } (k) = \frac{\text{massa de carotenóides da fase extrato } (\mu\text{g})}{\text{massa de carotenoides da fase refinado } (\mu\text{g})} \quad (3.5)$$

## 2.3 Otimização da extração de carotenoides do óleo de pequi

Conhecendo-se os solventes e as condições operacionais que apresentaram um melhor desempenho para extração de carotenoides do óleo de pequi, como estratégia para maximizar os coeficientes de partição obtidos e conseqüentemente ampliar a recuperação dos pigmentos, executou-se também a extração em múltiplos estágios e com mistura de solventes.

### 2.3.1 Extração líquido-líquido de carotenoides em múltiplos estágios

Após o estudo da extração de carotenoides utilizando diferentes solventes e condições operacionais, selecionou-se o solvente, a temperatura e a proporção solvente-óleo que possibilitaram a obtenção de maiores coeficientes de partição e executou-se a extração em múltiplos estágios, no intuito de aumentar a recuperação do componente de interesse. O solvente selecionado foi o ácido acético, bem como a

temperatura de 35°C e a relação solvente-óleo 65/35, sendo a extração realizada em 3 estágios.

Assim, inicialmente 14 gramas de óleo e 26 gramas de ácido acético foram pesados diretamente na célula de equilíbrio. Logo após, o sistema foi submetido a agitação vigorosa por 15 minutos, para garantir o contato entre os componentes. Em seguida, regulou-se a temperatura da célula a 35°C, deixando o sistema em repouso por aproximadamente 12 horas, até que o equilíbrio termodinâmico da formação de fases fosse atingido. A partir de então, em regiões distantes da interface, eram retiradas alíquotas das fases inferior e superior, para quantificação das composições de equilíbrio e coeficientes de partição de carotenoides nos sistemas. A quantificação do teor de ácido acético nas fases extrato e refinado foi feita por titulação e a quantificação do teor de óleo foi feita por diferença. Após cada estágio de extração, a fase oleosa residual era coletada, pesada e alimentada no estágio seguinte, juntamente com nova porção de ácido acético. O mesmo procedimento descrito foi repetido para os 3 estágios.

A porcentagem de recuperação de carotenoides (PR), foi calculada pela equação 3.6.

$$PR (\%) = \frac{\textit{massa de carotenóides na fase solvente}}{\textit{massa de carotenóides inicialmente presentes no óleo}} \quad (3.6)$$

### **2.3.2 Extração líquido-líquido de carotenoides utilizando mistura de solventes**

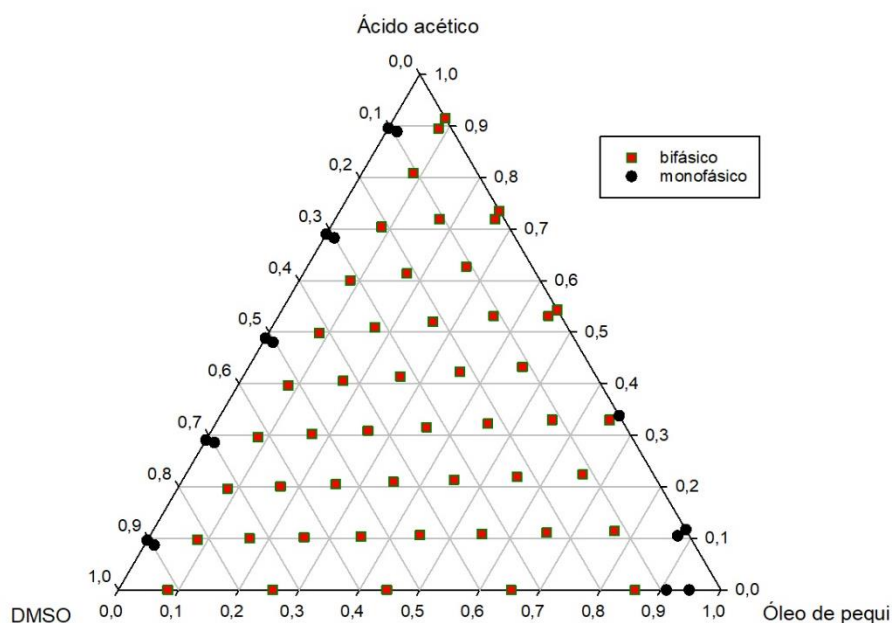
Nesta etapa foram selecionados os dois solventes que apresentaram o melhor desempenho na etapa de extração de carotenoides do óleo de pequi. Assim, neste caso foram selecionados o ácido acético e o DMSO, uma vez que esses solventes resultaram nos maiores coeficientes de partição encontrados no processo. Ambos os solventes apresentam como vantagem a diferença de densidade com relação ao óleo de pequi, o que favoreceu a formação do sistema bifásico. O estudo do sistema óleo de pequi + ácido acético + DMSO foi feito nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45 °C.

Além do sistema citado acima, nas mesmas temperaturas, foram determinados dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de pequi + ácido acético + acetona, no intuito de analisar a eficiência de extração realizada com a combinação do ácido acético com um dos principais solventes utilizados na extração de pigmentos,

e que também se diferencia dos demais solventes orgânicos tradicionais devido a sua baixa toxicidade.

### 2.3.2.1 Mapeamento do sistema ternário óleo + DMSO + ácido acético

Primeiramente foi feita uma busca na literatura na tentativa de encontrar dados de equilíbrio para o sistema óleo + DMSO + ácido acético. No entanto, uma vez que tais informações não foram encontradas, realizou-se um mapeamento do sistema ternário, no intuito de visualizar a localização da região bifásica e monofásica para esse sistema. Dessa forma, foram definidos pontos experimentais e realizadas misturas entre os componentes para verificar em quais proporções ocorria a miscibilidade (aparência límpida) ou imiscibilidade (aparência turva) do sistema. Assim, foi possível a obtenção do diagrama ternário representado pela figura 3.2, o qual demonstra a existência de duas curvas bimodais, um sistema de equilíbrio líquido-líquido do tipo II, uma vez tendo uma grande região bifásica, localizada no centro e duas regiões monofásicas localizadas lateralmente. Nesse sentido, é importante destacar que o comportamento do sistema foi avaliado a 25, 35 e 45 °C, não sendo encontradas diferenças muito significativas para as três temperaturas. A quantificação dos pontos foi feita em volume e convertidos em fração mássica, utilizando a densidade dos componentes nas diferentes temperaturas.



**Figura 3.2:** Mapeamento para delimitação das regiões bifásica e monofásica do sistema óleo de pequi + ácido acético + DMSO na temperatura de 25°C.

### 2.3.2.2 Construção da curva binodal

A curva binodal para os sistemas pseudoternários óleo de pequi + ácido acético + solventes (DMSO e acetona), nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C foi feita pelo método turbidimétrico. Primeiramente, regulou-se a temperatura do banho termostático e 2 mL do óleo foram adicionados em um tubo de ensaio. Em seguida, o tubo de ensaio foi inserido no banho e após a estabilização da temperatura, adicionou-se ao óleo 100 µL de solvente, sob agitação vigorosa. Cada solvente foi adicionado separadamente. Desse modo, a titulação com solvente foi realizada até que o óleo no interior do tubo, se tornasse visivelmente turvo. Ao se observar essa condição, registrou-se a quantidade de solvente utilizada, para determinação de um ponto na curva binodal. Após isso, foram adicionados 50 µL de solvente, até que a mistura se tornasse totalmente homogênea. O procedimento de titulação descrito, foi repetido até a obtenção de um número de pontos suficientes para construção da curva. Assim, a partir das curvas binodais elaboradas foi possível delimitar a região bifásica da mistura óleo de pequi + solventes para prosseguir com o estudo termodinâmico dos sistemas e separação de carotenoides presentes no óleo.

Após a obtenção experimental desses pontos, modelos matemáticos descritos pelas equações (3.7), (3.8), (3.9) foram ajustados aos dados para predição das curvas binodais. A equação (3.7), originalmente proposta por Merchuk, Andrews e Asenjo (1998), apresenta 3 parâmetros ajustáveis. Objetivando-se aumentar a precisão do ajuste, outros colaboradores propuseram as equações empíricas (3.8) e (3.9) que também descrevem a curva binodal, porém com 4 parâmetros ajustáveis (ALVAREZ-GUERRA et al., 2016; HAN et al., 2012; LI et al., 2014; MERCHUK; ANDREWS; ASENJO, 1998). A equação 3.10, trata-se por sua vez, de uma equação polinomial com 5 parâmetros ajustáveis, também utilizada para predição da curva binodal do sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.

$$w_1 = a \cdot \exp ( b \cdot w_2^{0,5} - c \cdot w_2^3 ) \quad (3.7)$$

$$w_1 = a + bw_2^{0,5} + cw_2 + dw_2^2 \quad (3.8)$$

$$w_1 = \exp ( a + bw_2^{0,5} + cw_2 + dw_2^2 ) \quad (3.9)$$

$$w_1 = a w_2^4 - b w_2^3 + c w_2^2 - d w_2 + e \quad (3.10)$$

**Em que:**  $w_1$  é a fração mássica de óleo de pequi;  $w_2$  é a fração mássica de solvente e  $a, b, c, d, e$  são os parâmetros de ajuste dos modelos.

### 2.3.2.3 Construção das linhas de amarração

Com a construção da curva binodal foi possível delimitar a região de separação de fases e escolher pontos de mistura globais para a determinação das linhas de amarração para os sistemas óleo de pequi + ácido acético + DMSO e óleo de pequi + ácido acético + acetona. As linhas de amarração foram obtidas por meio do método gravimétrico descrito por Merchuk et al. (1998). Assim, foram selecionados pontos na região bifásica e preparadas misturas (óleo de pequi + solventes), com as composições globais identificadas, nas temperaturas 25, 35 e 45 °C.

Os componentes da mistura foram então pesados, adicionados em tubos Falcon de 15 mL, e submetidos a agitação vigorosa por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, os tubos foram mantidos fechados e em repouso por 12 h, em banho termostático com temperatura controlada para ocorrer a separação entre as fases e para que o equilíbrio fosse estabelecido. Após isso, as duas fases (extrato e refinado) foram separadas e pesadas em balança analítica.

A análise de composição foi feita utilizando o método gravimétrico, a partir de equações de balanço de massa, não sendo necessárias análises químicas (MERCHUK; ANDREWS; ASENJO, 1998). Assim, em uma região distante da interface, amostras das duas fases (extrato e refinado), foram coletadas por meio de seringas descartáveis, para pesagem em balança analítica. Para garantir a confiabilidade dos resultados, as análises foram realizadas em duplicata.

As equações do balanço de massa propostas por Merchuk, Andrews e Asenjo (1998), para análise de composição, são apresentadas a seguir como um sistema de equações com as composições de óleo e solvente de cada fase como incógnitas. Para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO utilizou-se a equação (3.10) reescrita pelas equações 3.11 e 3.12, uma vez que o ajuste polinomial apresentou melhor con-

sistência para predição da curva binodal e cálculo das linhas de amarração. No entanto, pelos mesmos motivos, para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + acetona, utilizou-se a equação 3.7, reescrita nas equações 3.13 e 3.14.

$$w_1^t = a w_2^{t4} - b w_2^{t3} + c w_2^{t2} - d w_2^t + e \quad (3.11)$$

$$w_1^b = a w_2^{b4} - b w_2^{b3} + c w_2^{b2} - d w_2^b + e \quad (3.12)$$

$$w_1^t = a \cdot \exp ( b \cdot w_2^{t0,5} - c \cdot w_2^{t3} ) \quad (3.13)$$

$$w_1^b = a \cdot \exp ( b \cdot w_2^{b0,5} - c \cdot w_2^{b3} ) \quad (3.14)$$

$$w_1^t = \frac{w_1^m}{\alpha} - \left[ \frac{1-\alpha}{\alpha} \right] \cdot w_1^b \quad (3.15)$$

$$w_2^t = \frac{w_2^m}{\alpha} - \left[ \frac{1-\alpha}{\alpha} \right] \cdot w_2^b \quad (3.16)$$

$$\alpha = \frac{m \text{ topo}}{m \text{ total}} \quad (3.17)$$

Em que:  $w_1^t$  e  $w_2^t$  são as composições do óleo e do solvente na fase de topo respectivamente,  $w_1^b$  e  $w_2^b$  são as composições do óleo e do solvente na fase de fundo respectivamente,  $w_1^m$  e  $w_2^m$  são as composições globais de mistura no sistema,  $m \text{ topo}$  é a massa total da fase de topo e  $m \text{ total}$  é a massa total do sistema.

### 3. Resultados e discussão

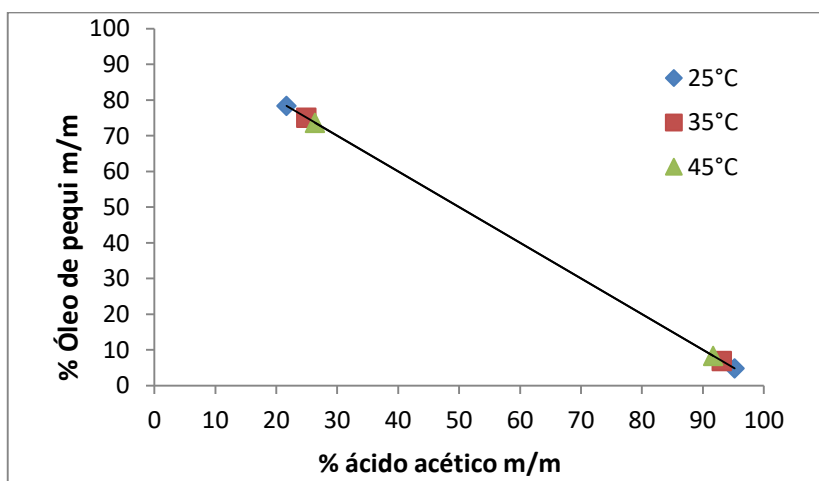
#### 3.1 Dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas pseudobinários e coeficientes de partição, obtidos na extração de carotenóides.

Nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3, estão representados os dados das linhas de amarração e composição global dos sistemas Óleo de pequi + ácido acético, Óleo de pequi + DMSO, Óleo de pequi + etanol, respectivamente. Após cada tabela, nas

figuras 3.3, 3.4 e 3.5 é mostrada graficamente a influência da temperatura na região bifásica de cada um desses sistemas.

**Tabela 3.1:** Dados das linhas de amarração e composição global do sistema Óleo de pequi + ácido acético.

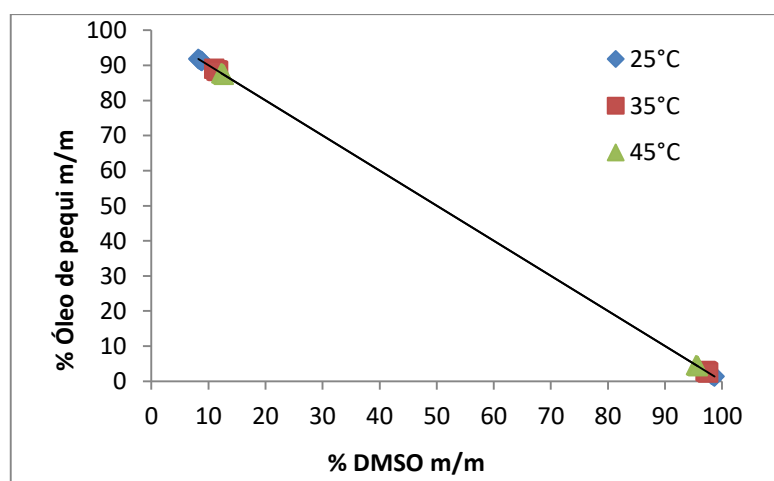
Temperatura °C	Composição global		Fase extrato		Fase refinado	
	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>
25	49,97	50,03	4,79	95,21	78,33	21,67
	40,01	59,99	4,54	95,46	78,10	21,90
	34,94	65,06	5,03	94,97	77,64	22,36
	30,03	69,97	4,41	95,59	77,96	22,04
35	49,98	50,02	6,88	93,12	75,08	24,92
	40,06	59,94	6,73	93,27	74,92	25,08
	35,14	64,86	6,49	93,51	74,96	25,04
	30,13	69,87	6,42	93,58	74,83	25,17
45	50,13	49,87	8,31	91,69	73,63	26,37
	39,85	60,15	8,24	91,76	73,34	26,66
	35,05	64,95	8,16	91,84	73,26	26,74
	30,07	69,93	8,09	91,91	72,85	27,15



**Figura 3.3:** Composições de equilíbrio do sistema Óleo de pequi + ácido acético em diferentes temperaturas

**Tabela 3.2:** Dados das linhas de amarração e composição global do sistema Óleo de pequi + DMSO.

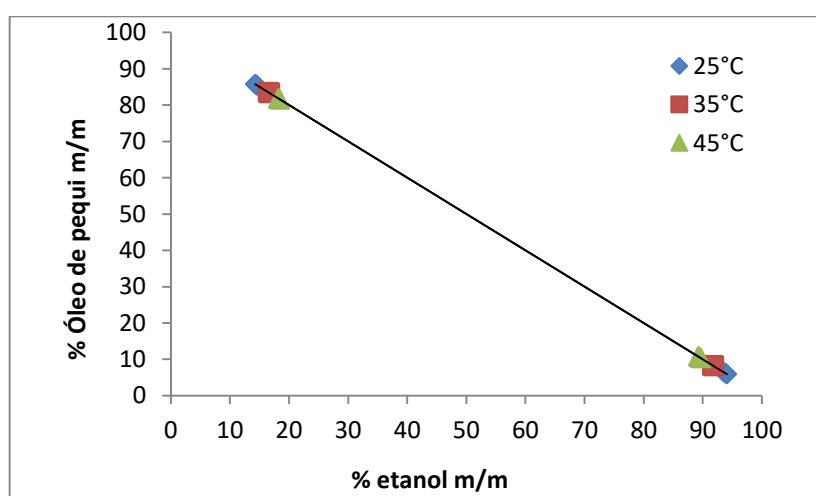
Temperatura °C	Composição global		Fase extrato		Fase refinado	
	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>
25	49,48	50,52	1,80	98,20	91,80	8,20
	39,88	60,12	1,59	98,41	91,56	8,44
	34,90	65,10	1,37	98,63	91,27	8,73
	30,40	69,60	1,29	98,71	91,15	8,85
	49,99	50,01	2,88	97,12	88,96	11,04
35	40,49	59,51	2,71	97,29	88,59	11,41
	35,41	64,59	2,58	97,42	88,43	11,57
	30,18	69,82	2,43	97,57	88,32	11,68
	49,98	50,02	4,54	95,46	87,72	12,28
45	39,79	60,21	4,39	95,61	87,60	12,40
	34,78	65,22	4,30	95,70	87,42	12,58
	29,95	70,05	4,22	95,78	87,31	12,69



**Figura 3.4:** Composições de equilíbrio do sistema Óleo de pequi + DMSO em diferentes temperaturas

**Tabela 3.3:** Dados das linhas de amarração e composição global do sistema Óleo de pequi + etanol.

Temperatura °C	Composição global		Fase extrato		Fase refinado	
	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>
25	50,03	49,97	5,92	94,08	85,74	14,26
	40,01	59,99	6,11	93,89	85,41	14,59
	34,96	65,04	6,58	93,42	85,44	14,56
	30,06	69,94	6,28	93,72	85,73	14,27
	50,02	49,98	8,38	91,62	83,58	16,42
35	39,81	60,19	8,30	91,70	83,45	16,55
	35,03	64,97	8,27	91,73	83,26	16,74
	29,18	70,82	8,10	91,90	83,40	16,60
	49,98	50,02	10,80	89,20	81,86	18,14
45	40,11	59,89	10,46	89,54	81,74	18,26
	35,04	64,96	10,62	89,38	81,67	18,33
	30,35	69,65	10,31	89,69	81,54	18,46



**Figura 3.5:** Composições de equilíbrio do sistema Óleo de pequi + etanol em diferentes temperaturas

Para todos os sistemas, tem-se um comportamento semelhante visto na redução do comprimento das linhas de amarração com o aumento da temperatura, o que ocorre devido ao fato de que a região bifásica torna-se menor, uma vez que a elevação da temperatura contribui para uma maior miscibilidade entre os componentes da mistura. Além disso, através dos dados de composição obtidos, é possível perceber que o etanol e o ácido acético são solventes que possuem uma maior miscibilidade com o óleo de pequi, o que resulta numa maior distribuição dos componentes (óleo e solvente) entre as fases extrato e refinado. No entanto, dos sistemas compostos por DMSO, tem-se um maior enriquecimento da fase extrato e refinado nos componentes solvente e óleo, respectivamente. Isso, é explicável dentre outros motivos devido a diferença de polaridade e do tipo de interação das moléculas destes solventes com o óleo. Um comportamento semelhante para o equilíbrio de fases é reportado por Liu et al., (2021b), que também utilizou o DMSO como solvente extrator, neste caso para recuperação de aromáticos em sistemas alceno-cumeno, o que resultou na obtenção de fase extrato com elevado teor de DMSO (acima de 90% m/m) e refinado com baixo teor desse componente (menor que 10% m/m).

Quanto aos dados de equilíbrio do sistema óleo de pequi + etanol em diferentes temperaturas, determinados neste trabalho, esses são bem próximos ao encontrado para sistemas contendo óleo vegetal (óleo de canola, óleo de milho, óleo de pinhão manso) + etanol anidro, num estudo desenvolvido por Silva (2011), que trata-se da determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido em diferentes sistemas durante a produção de biodiesel.

A distribuição dos carotenoides entre as fases extrato e refinado é expressa pelo coeficiente de partição ( $K$ ), o qual permite identificar quantitativamente o solvente que apresenta maior afinidade para recuperação dos pigmentos. As tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 exibem os valores dos coeficientes de partição encontrados para os diferentes solventes e condições operacionais utilizadas na extração de carotenoides do óleo de pequi.

**Tabela 3.4:** Coeficientes de partição e concentração de carotenoides no extrato: Extração com ácido acético, utilizando diferentes temperaturas e proporções Solvente-óleo.

<i>Temperatura</i> °C	<i>Proporção</i> <i>Óleo-Ácido acético</i>	<i>Coeficiente de</i> <i>partição</i> ( <i>k</i> )	<i>Concentração de</i> <i>carotenoides no extrato</i> ( $\mu\text{g/g}$ )
25	50-50	0,52	36,43 $\pm$ 0,37
	60-40	0,55	23,35 $\pm$ 0,46
	65-35	0,60	19,10 $\pm$ 0,12
	70-30	0,58	13,64 $\pm$ 0,46
35	50-50	0,7	46,82 $\pm$ 1,19
	60-40	0,71	27,48 $\pm$ 1,97
	65-35	0,75	22,23 $\pm$ 0,62
	70-30	0,72	16,45 $\pm$ 0,35
45	50-50	0,59	42,33 $\pm$ 1,02
	60-40	0,63	24,53 $\pm$ 0,42
	65-35	0,68	19,48 $\pm$ 0,81
	70-30	0,65	15,94 $\pm$ 0,79

**Tabela 3.5:** Coeficientes de partição e concentração de carotenoides no extrato: Extração com DMSO, utilizando diferentes temperaturas e proporções Solvente-óleo.

<i>Temperatura</i> °C	<i>Proporção</i> <i>Óleo-Ácido acético</i>	<i>Coeficiente de</i> <i>partição</i> ( <i>k</i> )	<i>Concentração de</i> <i>carotenoides no extrato</i> ( $\mu\text{g/g}$ )
25	50-50	0,31	20,35 $\pm$ 0,12
	60-40	0,35	14,59 $\pm$ 0,37
	65-35	0,38	12,22 $\pm$ 0,19
	70-30	0,40	11,12 $\pm$ 0,18
35	50-50	0,37	25,27 $\pm$ 0,08
	60-40	0,40	16,55 $\pm$ 0,04
	65-35	0,42	13,70 $\pm$ 0,21
	70-30	0,45	11,56 $\pm$ 0,11
45	50-50	0,35	24,19 $\pm$ 0,17
	60-40	0,37	15,02 $\pm$ 0,04
	65-35	0,39	13,03 $\pm$ 0,19
	70-30	0,42	11,13 $\pm$ 0,13

**Tabela 3.6:** Coeficientes de partição e concentração de carotenoides no extrato: Extração com etanol, utilizando diferentes temperaturas e proporções Solvente-óleo.

<i>Temperatura</i> °C	<i>Proporção</i> <i>Óleo-Ácido acético</i>	<i>Coeficiente de</i>	<i>Concentração de</i> <i>carotenoides no extrato</i> ( $\mu\text{g/g}$ )
--------------------------	---	-----------------------	---

		partição ( <i>k</i> )	
25	50-50	0,23	17,22 ± 0,26
	60-40	0,30	14,92 ± 0,58
	65-35	0,38	11,82 ± 0,28
	70-30	0,40	9,57 ± 0,22
35	50-50	0,32	16,12 ± 0,59
	60-40	0,37	15,67 ± 0,66
	65-35	0,46	14,07 ± 0,21
	70-30	0,43	10,58 ± 0,45
45	50-50	0,22	14,19 ± 0,34
	60-40	0,29	12,93 ± 0,45
	65-35	0,35	11,65 ± 0,20
	70-30	0,39	9,55 ± 0,33

Conforme apresentado nas tabelas, dentre os solventes utilizados, o ácido acético demonstrou o melhor desempenho para a extração de carotenoides do óleo de pequi. O beta-caroteno e a maioria dos demais carotenoides são lipossolúveis e se dissolvem preferencialmente em solventes apolares. Contudo, a solubilização desses compostos em solventes polares é possível quando a intensidade das forças atrativas entre as moléculas dos carotenoides e de solvente se torna superior à intensidade das forças de atração entre as moléculas do corante e entre as moléculas do próprio solvente (HOE et al., 2022).

No entanto, neste caso propriedades como constante dielétrica (CD), devem ser consideradas, haja vista que auxiliam a identificar o grau de polaridade de determinado solvente. Assim, solventes com alto valor de CD são considerados como altamente polares, enquanto que aqueles que possuem menores valores de CD são considerados como de menor polaridade (NGUYEN e LEE, 2019). Desse modo, tratando-se dos solventes utilizados na extração de carotenoides do óleo de pequi, o ácido acético possui o menor valor para constante dielétrica, e embora se dissolva preferencialmente em meios polares, sendo um ácido carboxílico, possui uma parte apolar em sua cadeia carbônica, o que favorece a migração dos carotenoides da fase oleosa para a fase ácida. Ainda, segundo Li et al., (2022), condições ácidas favorecem a eficiência de extração de pigmentos, bem como a manutenção da estabilidade desses compostos.

O DMSO apresentou bons resultados de extração, frente ao etanol, conforme citado por Hoe et al. (2022), esse solvente apresenta vantagens como maior diferença

de densidade com relação ao óleo, o que favorece a formação de um sistema bifásico estável. Na literatura, existem muitos estudos que relatam a aplicação desse solvente para extração de pigmentos foliares, e citam como suas vantagens a alta capacidade de penetração, difusão e ação carreadora (JAIN; BEHERA; PARAMASIVAN, 2021).

Em todas as condições estudadas, maiores coeficientes de partição e consequentemente maior recuperação de carotenoides foram alcançados com o uso de maiores proporções solvente-óleo (65-35 e 70-30), visto que quanto maior a diferença de concentração, maior é a transferência de massa entre as fases. A temperatura ótima de extração foi de 35°C, o que pode ser explicado pela termossensibilidade dos pigmentos. Segundo Bunmusik et al. (2022), a extração de compostos bioativos quando realizada em temperaturas não muito elevadas, apresenta como vantagens, menor demanda energética e manutenção da integridade funcional dos pigmentos, que podem ter a capacidade antioxidante comprometida quando expostos a condições mais severas de temperaturas.

## 3.2 Otimização da extração de carotenoides do óleo de pequi

### 3.2.1 Extração líquido-líquido em múltiplos estágios

O solvente selecionado foi o ácido acético, bem como a temperatura de 35°C e a relação solvente-óleo 65/35, sendo a extração realizada em 3 estágios. Os dados de composição das fases extrato e refinado, bem como os coeficientes de partição e a porcentagem de recuperação obtidos em cada um dos estágios, são apresentados na tabela 3.7.

**Tabela 3.7:** Dados da extração de carotenoides do óleo de pequi, realizada em múltiplos estágios.

Estágios	Composição da fase extrato		Composição da fase refinado		Coeficiente de partição (k)	Concentração de carotenoides no extrato (µg/g)	Porcentagem de recuperação
	100W <sub>1</sub>	100W <sub>2</sub>	100W <sub>1</sub>	100W <sub>2</sub>			
<b>Estágio 1</b>	4,23	95,77	77,85	22,15	0,78	21,88 ± 0,42	40,89%
<b>Estágio 2</b>	2,93	97,07	73,68	26,32	0,73	10,12 ± 0,62	41,05%
<b>Estágio 3</b>	1,94	98,06	71,85	28,15	0,69	4,36 ± 0,23	39,33%

A realização da extração em múltiplos estágios foi útil para ampliar a eficiência do processo de recuperação de carotenoides do óleo de pequi. Utilizando apenas um

estágio a porcentagem de recuperação foi de 40,89%. Enquanto que empregando os três estágios de extração a recuperação total de carotenoides foi de 61,52%, totalizando um aumento de 50,44% na eficiência do processo. Desse modo, pode-se concluir que embora o volume de solvente seja maior, fatores como o baixo custo do ácido acético comparado a outros solventes, assim como sua grande disponibilidade no mercado, fazem com que o processo de extração líquido-líquido em múltiplos estágios seja uma proposta vantajosa para realizar a recuperação de carotenoides do óleo de pequi e ampliar as possibilidades de utilização dessa matéria-prima.

### 3.2.2 Extração líquido-líquido de carotenoides utilizando mistura de solventes

#### *\*Sistema 1: Óleo de pequi + Ácido acético + DMSO*

Para o sistema Óleo de pequi + Ácido acético + DMSO foram obtidas duas curvas binodais. Os dados experimentais para construção das mesmas seguem listados na tabela 3.8 e 3.12, assim como os parâmetros de ajuste das equações empíricas propostas por Merchuk, Andrews e Asenjo (1998), Alvarez-guerra et al.(2016), Han et al. (2012) e Li et al. (2014), seguem apresentados nas tabelas 3.9, 3.10, 3.11, 3.13, 3.14 e 3.15.

#### **Para a Curva binodal à esquerda:**

**Tabela 3.8:** Dados experimentais para a construção da curva binodal (à esquerda) do sistema: Óleo de pequi (1), DMSO (2) e ácido acético (3).

25°C		35°C		45°C	
100w1	100w2	100w1	100w2	100w1	100w2
0,0104	0,9876	0,0134	0,9817	0,0152	0,9725
0,0122	0,9744	0,0169	0,9654	0,0185	0,9587
0,0135	0,9373	0,0190	0,9403	0,0201	0,9340
0,0141	0,9061	0,0211	0,8852	0,0231	0,8950
0,0150	0,8779	0,0237	0,8694	0,0252	0,8770
0,0163	0,8583	0,0249	0,8448	0,0273	0,8427
0,0173	0,8348	0,0264	0,8129	0,0301	0,8134
0,0183	0,8025	0,0288	0,7793	0,0328	0,7840
0,0191	0,7794	0,0318	0,7291	0,0365	0,7380
0,0202	0,7635	0,0335	0,7036	0,0383	0,7020
0,0221	0,7482	0,0348	0,6593	0,0414	0,6290
0,0230	0,7293	0,0363	0,6174	0,0451	0,5930
0,0235	0,7101	0,0386	0,5871	0,0473	0,5540
0,0241	0,6843	0,0402	0,5483	0,0494	0,5120
0,0248	0,6697	0,0415	0,5069	0,0553	0,4650
0,0256	0,6574	0,0434	0,4682	0,0594	0,3940

0,0266	0,6039	0,0434	0,4376	0,0613	0,3580
0,0285	0,5783	0,0457	0,3898	0,0619	0,3250
0,0289	0,5537	0,0483	0,3473	0,0625	0,2890
0,0295	0,5269	0,0513	0,3195	0,0666	0,2524
0,0313	0,4882	0,0540	0,2770	0,0683	0,2136
0,0337	0,4342	0,0563	0,2361	0,0696	0,1620
0,0350	0,3873	0,0583	0,2029	0,0747	0,0950
0,0362	0,3532	0,0603	0,1595	0,0967	0,0436
0,0389	0,2943	0,0627	0,0983		
0,0408	0,2685	0,0658	0,0516		
0,0420	0,2372				
0,0424	0,1938				
0,0450	0,1531				
0,0465	0,1209				
0,0493	0,1019				

**Tabela 3.9:** Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.7 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.

Temperatura °C	a	b	C	R <sup>2</sup>	100sd*
25	0,6723	0,8667	-91,9570	0,9681	1,61
35	0,6339	0,6235	-10,1859	0,9856	0,99
45	0,5856	0,5555	-2,9693	0,9753	1,19

\*Erro padrão de estimativa

**Tabela 3.10:** Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.8 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.

Temperatura °C	A	b	C	d	R <sup>2</sup>	100sd*
25	0,6777	-0,2806	5,4683	-20,2952	0,9991	0,27
35	0,6368	0,0191	1,8211	-3,6119	0,9964	0,49
45	0,5894	-0,0520	1,5211	-2,4663	0,9931	0,63

\*Erro padrão de estimativa

**Tabela 3.11:** Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.9 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.

Temperatura °C	A	b	C	d	R <sup>2</sup>	100sd*
25	-0,3891	-0,2811	6,9470	-28,9701	0,9994	0,22
35	-0,4512	0,0959	2,3814	-5,4215	0,9970	0,45
45	-1161,13	3577,54	-3113,94	704,9359	0,9789	1,24

\*Erro padrão de estimativa

**Para a curva binodal à direita:**

**Tabela 3.12:** Dados experimentais para a construção da curva binodal (à direita) do sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.

25°C		35°C		45°C	
100w1	100w2	100w1	100w2	100w1	100w2
0,9145	0,0855	0,8412	0,1588	0,7810	0,2190
0,8466	0,0527	0,8215	0,1292	0,7467	0,1628
0,7969	0,0372	0,7493	0,0707	0,7153	0,1114
0,7527	0,0234	0,7178	0,0452	0,6590	0,0616
0,6776	0,0000	0,6367	0,0000	0,5895	0,0000

**Tabela 3.13:** Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.7 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.

Temperatura °C	A	b	C	R <sup>2</sup>	100sd*
25	0,6723	0,8667	-91,9570	0,9681	1,61
35	0,6339	0,6235	-10,1859	0,9856	0,99
45	0,5856	0,5555	-2,9693	0,9753	1,19

\*Erro padrão de estimativa

**Tabela 3.14:** Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.8 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.

Temperatura °C	A	b	C	d	R <sup>2</sup>	100sd*
25	0,6777	-0,2806	5,4683	-20,2952	0,9991	0,27
35	0,6368	0,0191	1,8211	-3,6119	0,9964	0,49
45	0,5894	-0,0520	1,5211	-2,4663	0,9931	0,63

\*Erro padrão de estimativa

**Tabela 3.15:** Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.9 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.

Temperatura °C	A	b	C	d	R <sup>2</sup>	100sd*
25	-0,3891	-0,2811	6,9470	-28,9701	0,9994	0,22
35	-0,4512	0,0959	2,3814	-5,4215	0,9970	0,45
45	-1161,13	3577,54	-3113,94	704,9359	0,9789	1,24

\*Erro padrão de estimativa

A tabela 3.16 apresenta o ajuste das curvas bimodais (esquerda e direita) a equação polinomial 3.10.

**Tabela 3.16:** Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.10 para o sistema: Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.

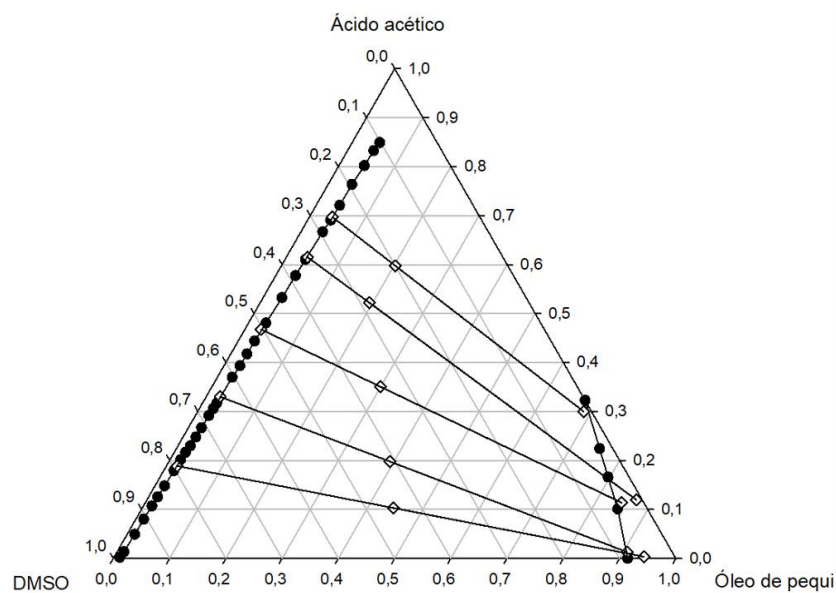
Temperatura °C	A	b	C	d	E	R <sup>2</sup>
25	48,902	-120,09	100,16	-29,918	1,3278	0,9963
35	46,334	-107,01	85,373	-25,155	1,4009	0,9909
45	43,016	-91,915	69,373	-20,034	1,3314	0,985

De acordo com os coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) obtidos e tabelados, nota-se que os dados experimentais apresentaram um bom ajuste aos modelos propostos. No entanto, a equação polinomial de grau 5 (3.10), foi selecionada para a correlação dos dados, uma vez que apresentou convergência para o cálculo das linhas de amarração dos sistemas em todas as temperaturas estudadas. A tabela 3.17, apresenta os dados das linhas de amarração e composição global do sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO a 25, 35 e 45 °C.

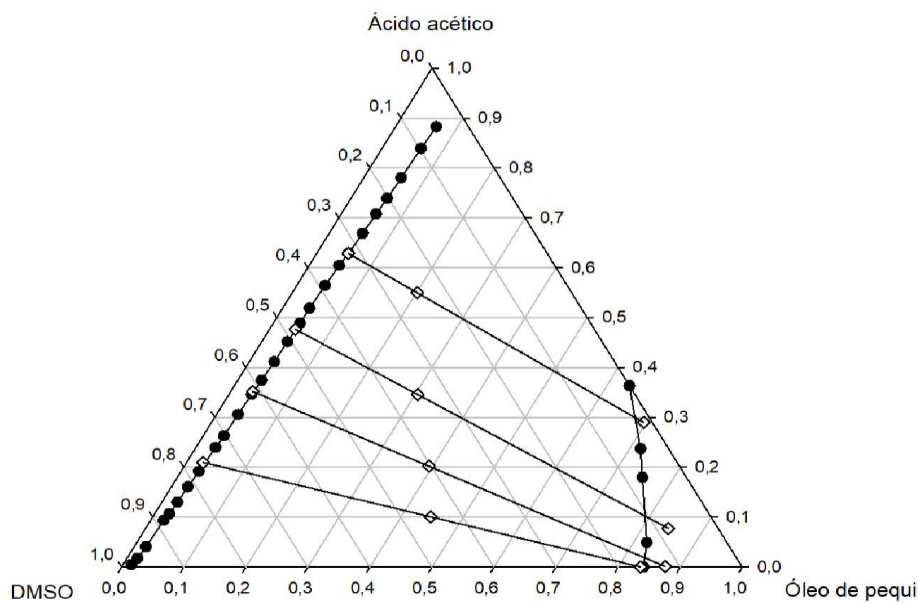
**Tabela 3.17:** Dados de equilíbrio para o sistema (1) Óleo de pequi, (2) DMSO e (3) ácido acético.

Sistema total		Fase extrato		Fase refinado	
100w1	100w2	100w1	100w2	100w1	100w2
<b>25°C</b>					
0,1943	0,2837	0,0372	0,3473	0,8697	0,0104
0,2025	0,1998	0,0410	0,2619	0,6871	0,0135
0,2999	0,3497	0,0306	0,5038	0,8433	0,0389
0,393	0,4093	0,0248	0,6451	0,9075	0,0798
0,4463	0,4506	0,0176	0,7905	0,9437	0,0563
<b>35°C</b>					
0,2001	0,2073	0,0719	0,2637	0,6293	0,0184
0,3042	0,3501	0,0423	0,4815	0,8422	0,0803
0,3936	0,4040	0,0354	0,6127	0,8753	0,1233
0,4477	0,4515	0,027	0,7634	0,8360	0,1636
<b>45°C</b>					
0,1498	0,2044	0,0696	0,2431	0,5992	0,0057
0,2485	0,2552	0,0631	0,3208	0,6954	0,0971
0,2999	0,3496	0,0545	0,4311	0,76	0,1781
0,3814	0,4196	0,042	0,6057	0,7638	0,1844

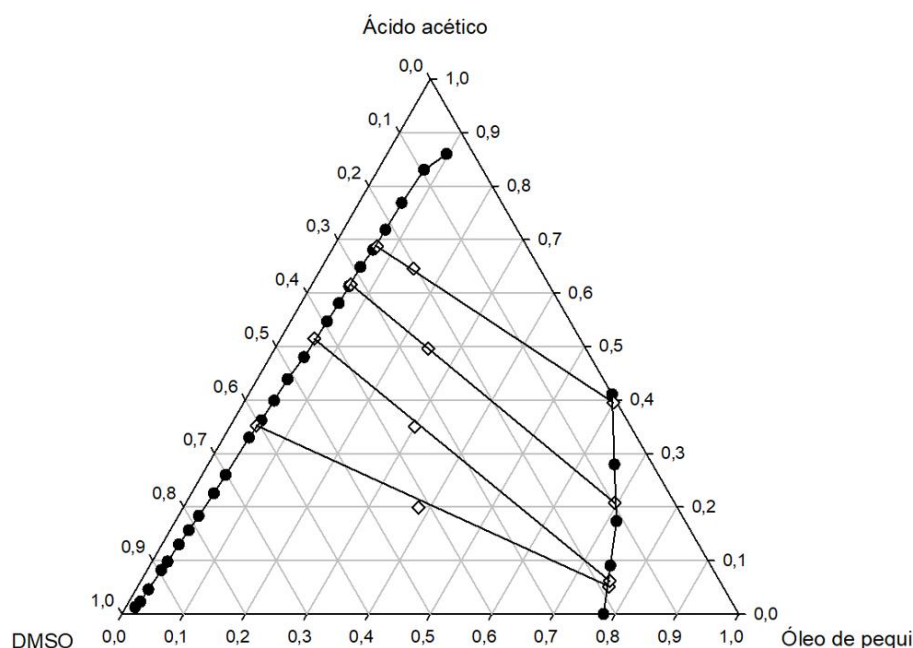
As figuras 3.6, 3.7 e 3.8 apresentam os diagramas de equilíbrio para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO obtidos experimentalmente.



**Figura 3.6:** Curva binodal para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO à 25°C.

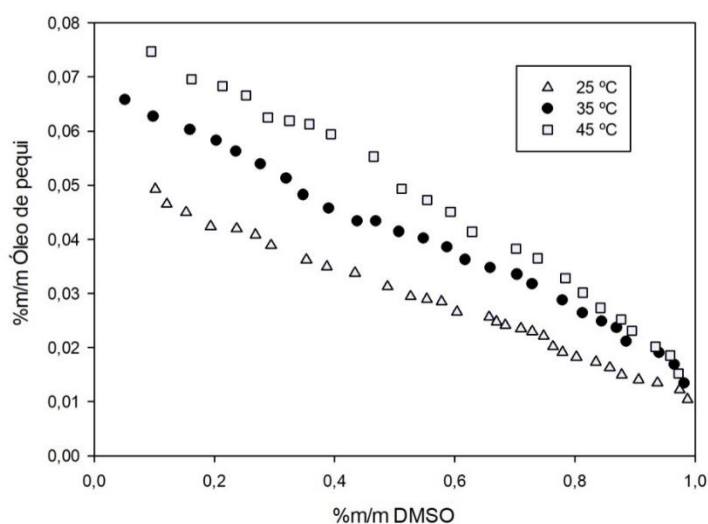


**Figura 3.7:** Curva binodal para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO à 35°C.



**Figura 3.8:** Curva binodal para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO à 45°C.

Conforme mostrado, pode ser observado que acima de 25°C, tem-se uma pequena diminuição da região bifásica, na qual é possível realizar a separação do componente de interesse. Isso é explicável devido ao aumento de temperatura propiciar uma maior solubilidade entre os componentes do sistema, conforme mostra as figuras 3.9.



**Figura 3.9:** Influência da temperatura nas curvas binodas.

A tabela 3.18 apresenta os coeficientes de partição determinados a partir da extração de carotenoides do óleo de pequi utilizando diferentes proporções óleo - ácido acético - DMSO, a 25, 35 e 45 °C.

**Tabela 3.18:** Coeficientes de partição e concentração de carotenoides no extrato: Extração com misturas dos solventes ácido acético e DMSO.

<i>Temperatura °C</i>	<i>Proporção Óleo-Ácido acético-DMSO</i>	<i>Coeficiente de partição (k)</i>	<i>Concentração de carotenoides no extrato (µg/g)</i>
<b>25</b>	20-60-20	0,89	10,99 ± 0,02
	20-50-30	0,87	9,51 ± 0,04
	30-35-35	0,84	17,04 ± 0,06
	40-20-40	0,69	22,28 ± 0,16
	45-10-45	0,65	26,31 ± 0,03
<b>35</b>	20-60-20	1,13	11,86 ± 0,01
	30-35-35	0,92	19,04 ± 0,08
	40-20-40	0,87	26,39 ± 0,02
	45-10-45	0,76	34,33 ± 0,07
<b>45</b>	15-65-20	1,21	8,07 ± 0,04
	25-50-25	0,95	14,55 ± 0,03
	30-35-35	0,87	17,57 ± 0,01
	40-20-40	0,78	12,31 ± 0,09

Conforme visto nos diagramas ternários, o sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO apresenta como vantagem uma grande região bifásica, a qual possibilita a separação de carotenoides e outros compostos bioativos inicialmente presentes no óleo. O uso dessa mistura de solventes resultou em um maior particionamento dos carotenoides para a fase extrato, principalmente comparado ao uso individual do DMSO como solvente de extração. Neste caso, é visto que os melhores coeficientes de partição foram encontrados utilizando maiores proporções de ácido acético na mistura, reforçando o potencial desse solvente para extração de pigmentos. Com relação a temperatura, a extração com a mistura Ácido acético-DMSO apresentou os melhores rendimentos de extração nas temperatura de 35°C e 45°C, comportamento semelhante ao observado no uso individual desses solventes.

**\*Sistema 2: Óleo de pequi + ácido acético + acetona**

Na tabela 3.19, são apresentados os dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + acetona em diferentes temperaturas e pressão constante atmosférica. As curvas binodais foram também ajustadas a partir das eqs. (3.7, 3.8 e 3.9) e seus parâmetros estão apresentados nas tabelas 3.20, 3.21 e 3.22 a seguir.

**Tabela 3.19:** Dados experimentais para a construção da curva binodal do sistema: Óleo de pequi (1), Ácido acético (2) e Acetona (3).

25°C		35°C		45°C	
100w1	100w2	100w1	100w2	100w1	100w2
0,8119	0,1178	0,7594	0,155	0,6893	0,2065
0,7361	0,1349	0,7131	0,1592	0,6312	0,2155
0,6616	0,1407	0,6852	0,1619	0,5785	0,2222
0,624	0,1436	0,6285	0,1697	0,5152	0,2347
0,5664	0,1516	0,5967	0,176	0,4485	0,2563
0,5186	0,1732	0,5118	0,198	0,3799	0,2758
0,4665	0,1858	0,2512	0,3063	0,3179	0,3131
0,3868	0,2082	0,4354	0,2155	0,2583	0,3667
0,3466	0,2207	0,3832	0,2359	0,2308	0,4008
0,3055	0,2423	0,3071	0,2625	0,1974	0,4519
0,2537	0,2776	0,2193	0,3487	0,1467	0,5285
0,2221	0,3098	0,0739	0,5935	0,1187	0,5806
0,1801	0,3595	0,1835	0,4032	0,0915	0,624
0,1492	0,3951	0,1607	0,4376	0,0774	0,6684
0,1179	0,4511	0,1201	0,4966		
0,0978	0,4748	0,0938	0,5516		
0,0475	0,5946	0,0565	0,625		
0,0767	0,5414	0,0449	0,6538		
0,0873	0,5077				
0,032	0,6299				

**Tabela 3.20:** Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.7 para o sistema Óleo de pequi (1), Ácido acético (2) e Acetona (3).

Temperatura °C	A	B	C	R <sup>2</sup>	100sd*
25	7,2279	-6,3844	-0,6189	0,9947	1,80
35	10,9659	-6,9041	-1,7837	0,9941	1,90
45	16,6489	-7,1489	-2,3429	0,9893	2,15

\*Erro padrão de estimativa

**Tabela 3.21:** Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.8 para o sistema Óleo de pequi (1), Ácido acético (2) e Acetona (3).

Temperatura °C	a	b	C	D	R <sup>2</sup>	100sd*
25	4,1410	-14,9889	16,0648	-5,9010	0,9953	1,70
35	5,6170	-20,7617	22,4908	-8,1987	0,9968	1,41
45	7,6701	-27,8115	29,3711	-10,0818	0,9936	1,67

\*Erro padrão de estimativa

**Tabela 3.22:** Parâmetros de ajuste das curvas binodais pela equação 3.9 para o sistema Óleo de pequi (1), Ácido acético (2) e Acetona (3).

Temperatura °C	a	b	C	D	R <sup>2</sup>	100sd*
25	3,7859	-16,3315	14,8122	-8,3154	0,9957	1,64
35	7,9669	-34,9569	38,3622	-18,2454	0,9987	0,9
45	14,4385	-60,0581	66,0377	-27,1161	0,9993	0,55

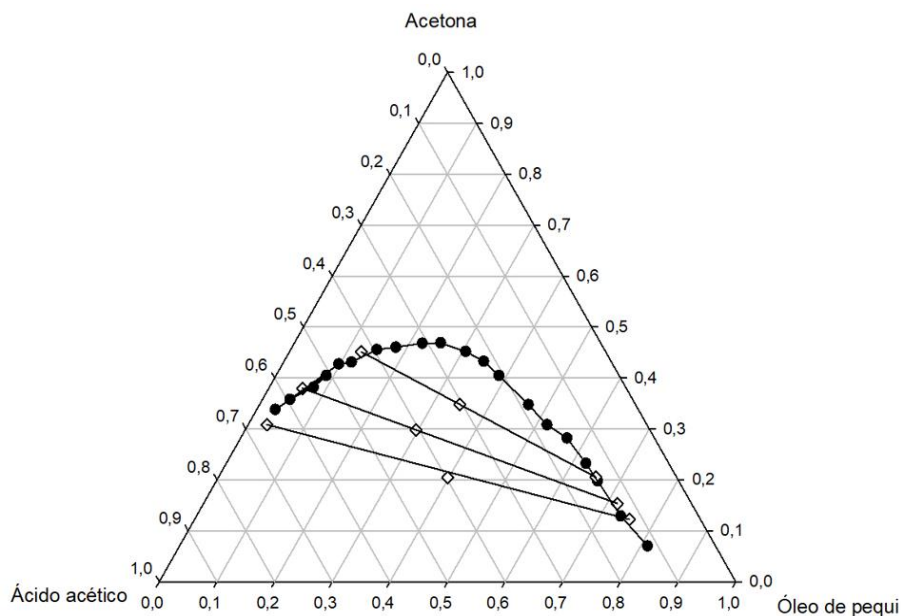
\*Erro padrão de estimativa

Conforme pode ser visto por meio da análise dos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>), os dados experimentais apresentaram um bom ajuste aos modelos propostos. No entanto, a equação 3.7 foi selecionada para a correlação dos dados, uma vez que apresentou convergência para o cálculo das linhas de amarração dos sistemas em todas as temperaturas estudadas. A tabela 3.22, apresenta os dados das linhas de amarração e composição global do sistemas a 25, 35 e 45 °C.

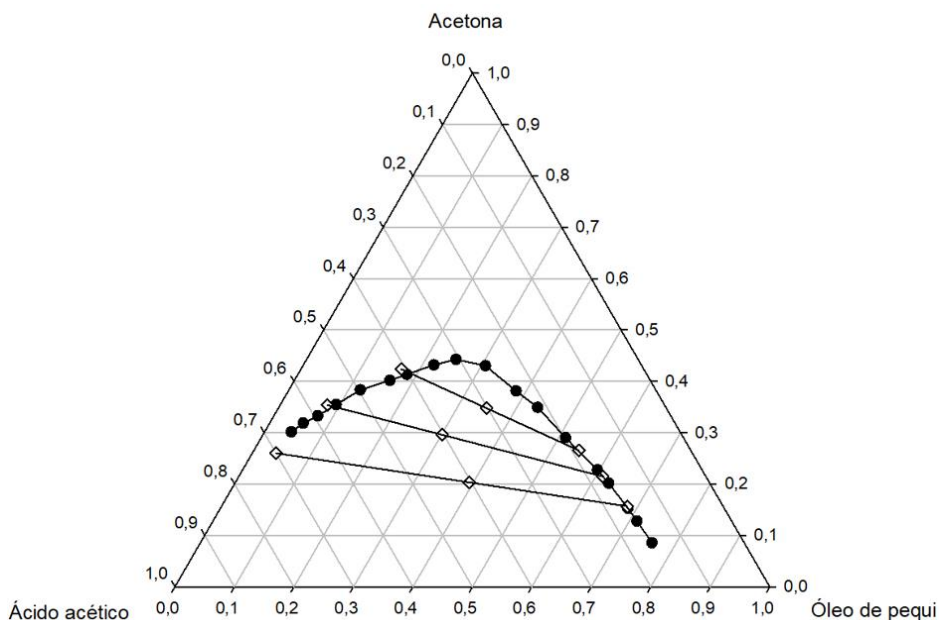
**Tabela 3.23:** Dados de equilíbrio para o sistema (1) Óleo de pequi, (2) ácido acético e (3) Acetona.

Sistema total		Fase extrato		Fase refinado	
100w1	100w2	100w1	100w2	100w1	100w2
<b>25°C</b>					
0,2961	0,4057	0,0589	0,5616	0,7178	0,1285
0,3474	0,3046	0,1249	0,4238	0,6546	0,14
0,3983	0,3976	0,0323	0,6591	0,7541	0,1235
<b>35°C</b>					
0,3016	0,4026	0,0795	0,5666	0,6121	0,1733
0,3502	0,3021	0,1688	0,4076	0,5467	0,1879
0,3932	0,4036	0,0399	0,7	0,6823	0,1611
<b>45°C</b>					
0,3008	0,3991	0,1427	0,5204	0,5134	0,236
0,4022	0,3978	0,0876	0,6459	0,6395	0,2106
0,3481	0,3964	0,1141	0,5782	0,5729	0,2217

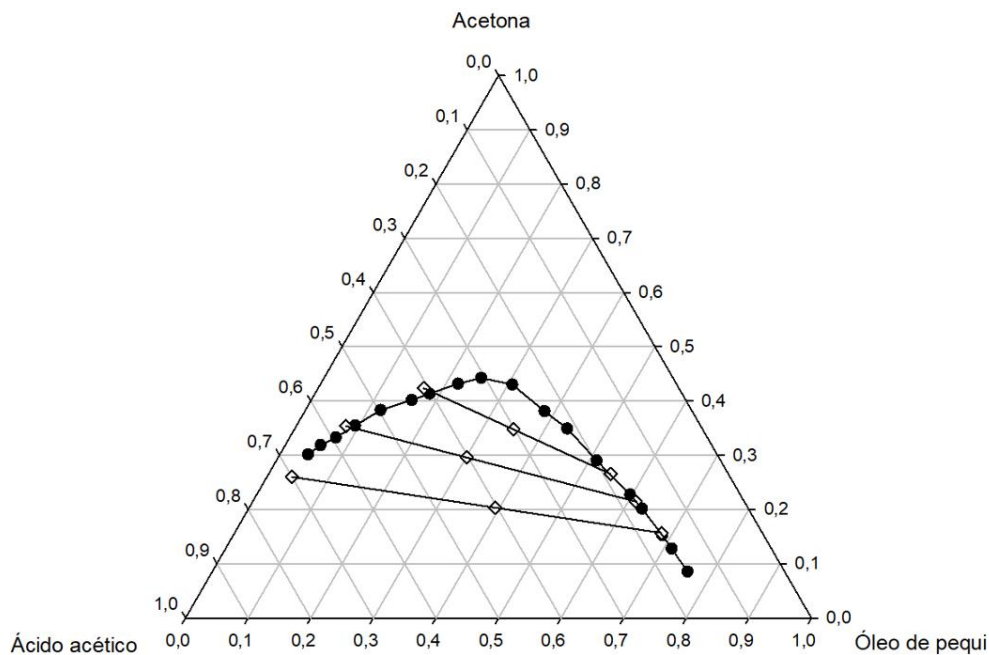
As figuras 3.10, 3.11 e 3.12 apresentam os diagramas de equilíbrio para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + acetona obtidos experimentalmente. Uma representação da influência da temperatura sobre as curvas binodais determinadas, é mostrada na figura 3.13.



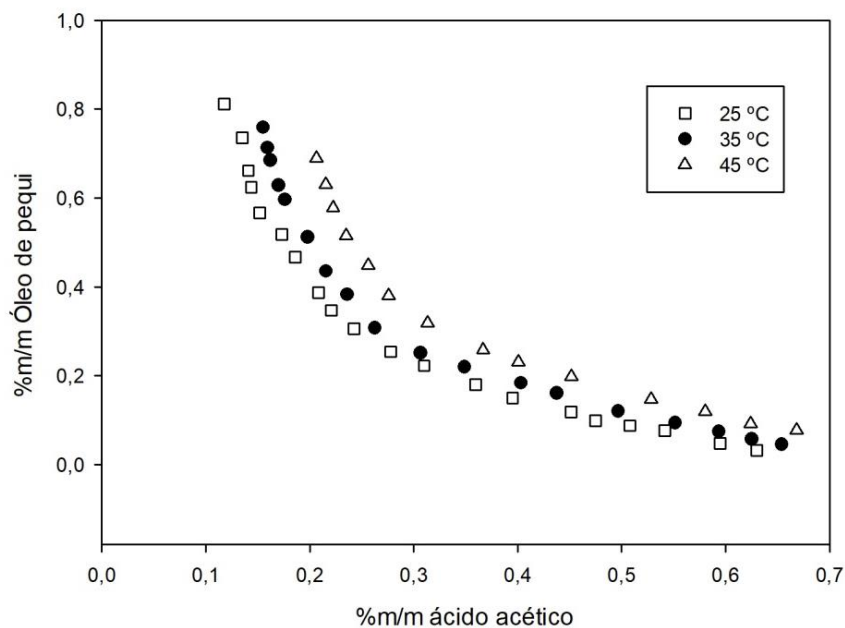
**Figura 3.10:** Curva binodal para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + acetona à 25°C.



**Figura 3.11:** Curva binodal para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + acetona à 35°C



**Figura 3.12:** Curva binodal para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + acetona à 45°C



**Figura 3.13:** Influência da temperatura nas curvas binodais

Conforme mostrado nas figuras, para o sistema Óleo de pequi + ácido acético + acetona, a região bifásica, na qual é possível fazer a separação dos carotenoides presentes no óleo, localiza-se majoritariamente na parte inferior do diagrama ternário. Assim, infere-se que a formação de um sistema bifásico é favorecida quando são feitas misturas entre o óleo e a combinação dos solventes, principalmente quando

essa é composta por ácido acético em maior proporção. Isso ocorre principalmente devido a diferença de densidade e solubilidade do ácido com relação ao óleo de pequi, o que corrobora a formação de um sistema bifásico estável. Com o aumento da temperatura é vista uma redução da região de separação de fases, o que é explicável devido ao fato de ocorrer um aumento da miscibilidade entre os componentes. Um comportamento semelhante foi observado por Leal (2019) para os sistemas ternários Óleo + acetona + (DMSO e etanol).

A tabela 3.24 apresenta os coeficientes de partição determinados a partir da extração de carotenoides do óleo de pequi utilizando diferentes proporções óleo - ácido acético - acetona, a 25, 35 e 45 °C.

**Tabela 3.24:** Coeficientes de partição e concentração de carotenoides no extrato: Extração com misturas dos solventes ácido acético e acetona.

<i>Temperatura</i> °C	<i>Proporção</i> <i>Óleo-Ácido acético-acetona</i>	<i>Coeficiente</i> <i>de partição</i> <i>(k)</i>	<i>Concentração de</i> <i>carotenoides no</i> <i>extrato (µg/g)</i>
25	40-40-20	0,82	43,27 ± 0,54
	30-40-30	1,20	28,25 ± 0,87
	35-30-35	1,17	49,78 ± 1,91
35	40-40-20	0,94	47,54 ± 0,79
	30-40-30	1,23	32,51 ± 1,98
	35-30-35	1,21	45,29 ± 0,36
45	40-40-20	0,77	44,02 ± 0,55
	30-40-30	1,02	39,45 ± 1,37
	35-40-25	1,15	42,03 ± 1,97

Por meio dos resultados apresentados na tabela, verifica-se que a extração de carotenoides utilizando uma mistura dos solventes ácido acético e acetona resultou em coeficientes de partição mais próximos ou maiores que a unidade, o que indica uma boa recuperabilidade dos pigmentos pela fase extrato. Isso é compreensível devido a adição da acetona, ter contribuído para que a mistura de solventes tenha uma polaridade intermediária, e maior capacidade de extrair tanto carotenoides polares e apolares com eficiência. Neste sentido pode-se concluir que a combinação ácido acético-acetona apresenta um melhor desempenho frente a combinação ácido acético-DMSO, embora seja observada uma menor região de separação de fases para o sistema óleo de pequi + ácido acético + acetona. Isso ocorre devido ao fato da acetona ser solúvel tanto no óleo como no ácido acético, o que faz com que o aumento

da proporção desse componente na mistura favoreça a miscibilidade total do sistema. Assim sendo, conforme desenvolvido neste trabalho, para uma eficiente recuperação de carotenoides em matrizes graxas como o óleo de pequi, além do ácido acético uma estratégia viável é a utilização da acetona em menores proporções, ou seja como um co-solvente de extração. Além da menor toxicidade, a acetona tem um baixo ponto de ebulição (56°C) comparado ao DMSO e outros solventes orgânicos tradicionais, de forma que não demanda grande quantidade de energia para sua recuperação ao fim do processo de extração.

#### **4. Conclusão**

Para a extração de carotenoides do óleo de pequi, o ácido acético apresentou o melhor desempenho comparado aos demais solventes utilizados (DMSO e o etanol), demonstrando que o composto apresenta potenciais de utilização ainda pouco explorados, tais como para recuperação de pigmentos naturais e outros compostos bioativos em matrizes graxas.

Tratando-se dos sistemas binários, o DMSO também foi um solvente que apresentou bons resultados de extração, frente ao etanol. Aliado a isso, o fato de serem encontrados na literatura diversos trabalhos que relatam a boa eficiência da acetona como solvente extrator de pigmentos, motivou o estudo da extração de carotenoides utilizando a mistura de solventes Ácido acético-DMSO e Ácido acético-acetona. A partir disso, foi visto que em ambos os casos a mistura de solventes ampliou os coeficientes de partição encontrados e conseqüentemente contribuiu para a maior recuperação dos pigmentos presentes no óleo. A mistura ácido acético-acetona possibilitou a obtenção de coeficientes de partição maiores ou mais próximos da unidade, o que é altamente desejável num processo de extração líquido-líquido, uma vez que demonstra uma maior facilidade de migração do composto de interesse para a fase extrato. A maior recuperabilidade de carotenoides pela mistura ácido acético-acetona pode ser explicada pelo fato da acetona ser um solvente de menor polaridade, o que faz com que a mistura de solventes tenha uma polaridade intermediária, capaz de extrair tanto carotenoides polares e apolares com eficiência. O ácido acético, um solvente de baixo custo e toxicidade, apresentou um excelente potencial para recuperação de pigmentos, demonstrando que sua utilização em múltiplos estágios ou combinada a acetona e outros possíveis solventes de menor

polaridade configura-se como uma estratégia para aumentar a eficiência do processo extrativo e ampliar a disponibilidade de corantes naturais no mercado, a fim de serem utilizados industrialmente para os mais diversos fins.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

- Pesquisar outros possíveis solventes que poderiam ser utilizados puros ou combinados no processo de extração de pigmentos do óleo de pequi, considerando as propriedades físico-químicas de interesse (tais como toxicidade, custo, densidade, etc) e eficiência de extração.
- Executar a extração líquido-líquido de carotenoides utilizando outras condições operacionais, como temperatura e proporção solvente-óleo.
- Determinar novos dados de equilíbrio para sistemas compostos por óleo de pequi + solventes, em diferentes temperaturas.
- Desenvolver a modelagem termodinâmica dos dados obtidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ-GUERRA, E.; VENTURA, S. P. M.; ALVAREZ-GUERRA, M.; COUTINHO, J. A. P.; ARABIEN, A. **Modeling of the binodal curve of ionic liquid / salt aqueous systems**. *Fluid Phase Equilibria*, v. 426, p. 10–16, 2016.

ALVES, A. I.; RODRIGUES, M. Z.; PINTO, M. R. M. R.; LAGO, E. S. V.; STRINGHETA, P. C.; PERRONE, I. T.; RAMOS, A. M. **Morphological characterization of pequi extract microencapsulated through spray drying**. *International Journal of Food Properties*, v. 20, n. 2, p. 1298–1305, 2017.

ALVES, C. S. O.; RESENDE, J. R.; PRADO, M. E. T.; CRUVINEL, R. S. R. **The effects of added sugars and alcohols on the induction of crystallization and the stability of the freeze-dried pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) fruit pulps**. *Food Science and Technology*, v. 43, p. 934-941, 2010.

AMARAL, L. F. B.; MORIEL, P.; FOGGIO, M. A.; MAZZOLA, P. G. ***Caryocar brasiliense* supercritical CO<sub>2</sub> extract possesses antimicrobial and antioxidant properties useful for personal care products**. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, v. 14, n. 1, p. 1-7, 2014.

ANVISA, Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. **Dispõe sobre o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**, in, *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 2005.

AQUINO, L. P.; BORGES, S. V.; QUEIROZ, F.; ANTONIASSI, R.; CIRILLO, M. A. **Extraction of oil from pequi fruit (*Caryocar brasiliense*, Camb.) using several solvents and their mixtures**. *Grasas y Aceites*. v. 62, p. 245-252, 2011.

AQUINO, L. P., FERRUA, F. Q., BORGES, S. V., ANTONIASSI, R., CORREA, J. L. G., & CIRILLO, M. A. **Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) na qualidade do óleo extraído**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 29(2), p. 354–357, 2009.

ARAÚJO, A. C. M. A.; OLIVEIRA, E. R.; MENEZES, E. G. T.; DIAS, B. O.; TERRA, A. W. C. T.; QUEIROZ, F. **Solvent effect on the extraction of soluble solids from murici and pequi seeds.** Journal of Food Process Engineering, v. 41, n. 6, p. 1–10, 2018.

AZEVEDO-MELEIRO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **Confirmation of the identity of the carotenoids of tropical fruits by HPLC-DAD and HPLC-MS.** Journal of food Composition and Analysis, v. 17, n. 3-4, p. 385-396, 2004.

BATISTA, J. S.; SILVA, A. E.; RODRIGUES, C. M. F.; COSTA, K. M. F. M.; OLIVEIRA, A. F.; PAIVA, E. S.; OLINDA, R. G. **Evaluation of the healing activity of pequi (*Caryocar coriaceum Wittm*) oil in cutaneous wounds induced experimentally in rats.** Arquivos do Instituto Biológico (São Paulo), v. 77(3), p.441-447, 2010.

BERNI, P.; CAMPOLI, S. S.; NEGRI, T. C.; TOLEDO, N. M. V.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. **Non-conventional Tropical Fruits: Characterization, Antioxidant Potential and Carotenoid Bioaccessibility.** Plant Foods for Human Nutrition, v. 74, n. 1, p. 141–148, 2019.

BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; SHIOZAWA, S.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. **(Liquid + liquid) equilibrium of systems involved in the stepwise ethanolysis of vegetable oils.** Journal of Chemical Thermodynamics, v. 89, p. 148–158, 2015.

BLIGH, E. G & DYER, W. J. **A Rapid Method for Total Lipid Extraction and Purification.** Canadian Journal of Biochemistry and Physiology, v. 37, p. 911–917, 1959.

BUNMUSIK, W.; SUTTIARPORN, P.; PHANKAEW, T.; THITISUT, P.; SEANGWATTANA, T. **The effects of solvent-based ultrasonic-assisted extraction of bioactive compounds and antioxidant activities from pigmented rice bran.** Materials Today: Proceedings, v.77(4), p. 1073-1078, 2022.

CAPRIOTTI, A. L.; CAVALIERE, C.; PIOVESANA, S.; STAMPACHIACCHIERE, S.; SAMPERI, R.; VENTURA, S.; LAGANÀ, A. **Simultaneous determination of naturally occurring estrogens and mycoestrogens in milk by ultrahigh-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 63(40), p.8940–8946, 2015.

CASTANHEIRA, L. S. **Extração de óleo da polpa de pequi utilizando prensa mecânica**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Alimentos. Universidade Católica de Goiás. Goiânia. 72p, 2005.

CHEN, C-Y; JESISCA; HSIEH, C.; LEE, D-J; CHANG, C-H; CHANG, J-S. **Production, extraction and stabilization of lutein from microalga *Chlorella sorokiniana* MB-1**. *Bioresource Technology*, v.200, p.500–505, 2016.

COLOMBO N. B.; RANGEL M.P.; MARTINS V.; HAGE M.; GELAIN D. P.; BARBEIRO D. F.; GRISOLIA C. K.; PARRA E. R.; CAPELOZZI V. L. ***Caryocar brasiliense* camb protects against genomic and oxidative damage in urethane-induced lung carcinogenesis**. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*. v. 48, p.852–62, 2015.

CORRÊA, G. C.; NAVES, R. V.; ROCHA, M. R.; CHAVES, L. J.; BORGES, J. D. **Physical determinations in fruit and seeds of baru (*Dipteryx alata* Vog.), cajuzinho (*Anacardium othonia num Rizz.*) and pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) aiming genetic breeding**. *Bioscience Journal*, v. 24, n.4, p.42-47, 2008.

CUNHA, L. M. S.; PIRES, R. F.; SANTOS, K. G.; DANTAS, S. C. **Comparação do rendimento por diferentes métodos de extração de óleo da polpa de pequi**. *Research, Society and Development*, v.9, n.7, 2020.

DEUS, T. N. DE. **Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliense camb.*) para o uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água (o/a)**. Dissertação, Universidade Católica de Goiás. p. 75, 2008.

DE LIMA, A.; SILVA, A. M. O.; TRINDADE, R. A.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO,

J. **Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.)**. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 29, n. 3, p. 695–698, 2007.

DODOO, D.; ADJEI, F.; TULASHIE, S. K.; ADUKPOH, K. E.; AGBOLEGBE, R. K.; GAWOU, K.; MANU, G. P. **Measurement**: Food Quality evaluation of different repeatedly heated vegetable oils for deep-frying of yam fries. Measurement: Food, v. 7, p. 100035, 2022.

ESPERANÇA, E. S.; BONATTO, M. S.; COSTA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A.; MAXIMO, G. J. **Cholesterol thermodynamic behaviour in mixtures with medium chain fatty acids and vegetable oils composed of them**. Fluid Phase Equilibria, v. 557, p. 113431, 2022.

ESTEBAN, B.; RIBA, J.; BAQUERO, G.; RIUS, A.; PLUIG, R. **Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils**. Biomass and Bioenergy, v. 42, p. 164–171, 2012.

EVANGELISTA, J. P. C.; NUNES, A. O.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.; BARROS, N. E. L. **Teor de água e sedimentos de óleos de mamona e comestíveis e de biodiesel provenientes ou comercializados do RN.**, 2006.

FACIOLLI, N. L.; GONÇALVES, L. A. G. **Modificação por via enzimática da composição triglicéridica do óleo de pequi**. Química Nova, v. 21, n. 1, p. 16–19, 1998.

FERRARI, R. A.; DE SOUZA, W. L. **Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes**. Química Nova, v. 32, n. 1, p. 106–111, 2009.

FERREIRA, E. N.; ARRUDA, T. B. M. G.; RODRIGUES, F. E. A.; ARRUDA, D. L. P.; JÚNIOR, J. H. S.; PORTO, D. L.; RICARDO, N. M. P. S. **Investigation of the thermal degradation of the biolubricant through TG-FTIR and characterization of the**

**biodiesel – Pequi (*Caryocar brasiliensis*) as energetic raw material.** Fuel, v. 245, p. 398–405, 2019.

FRANCO, D.; RODRÍGUEZ-AMADO, I.; AGREGÁN, R.; MUNEKATA, P. E. S.; VÁZQUEZ, J. A.; BARBA, F. J.; LORENZO, J. M. **Optimization of antioxidants extraction from peanut skin to prevent oxidative processes during soybean oil storage.** LWT - Food Science and Technology, v. 88, p. 1–8, 2018.

FRANK, T. C.; DAHURON, L.; HOLDEN, B. S.; PRINCE, W. D.; SEIBERT, A. F.; WILSON, L. C. **Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operations and Equipment.** Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8. ed. New York: MacGraw-Hill, Cap. 15. p. 1681-1785, 2008.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations.** Prentice-Hall International, 3ª edição, Minnesota, 921p, 1993.

GEÖCZE, K. C.; LUIZ, C. A. B.; LIMA, C. F.; FERRUZZI, M. G.; FIDENCIO, P. H.; SANT'ANA, H. M. P.; SILVÉRIO, F. O. ***Caryocar brasiliense* Camb. fruits from the Brazilian Cerrado as a rich source of carotenoids with pro-vitamin A activity.** Journal of Food Composition and Analysis, v. 101, p.103943, 2021.

GOIRIS, K.; MUYLEAERT, K.; FRAEYE, I.; FOUBERT, I.; BRABANTER, J.D.; COOMAN, L.D. **Antioxidant potential of microalgae in relation to their phenolic and carotenoid content.** Journal of applied phycology, v.24, p.1477-1486, 2012.

GOMES, L. S.; NASCIMENTO, V. **Extração de Gorduras Totais de Chocolates por Soxhlet e Avaliação Qualitativa da Capacidade Antioxidante.** Revista virtual de química, v. 11, n. 4, p.1239-1248, 2019.

GONÇALVES, S.; ROMANO, A. **Application of Supercritical CO<sub>2</sub> for Enhanced Oil Recovery, in: Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science: Supercritical Carbon Dioxide as Green Solvent,** p. 67–84, 2019.

GONÇALVES, M. Á. B.; **Extração de polpa e óleo de pequi em escala industrial.**

BR P10506310-8 A-2. Depósito em 29 de novembro de 2005.

HAN, J.; WANG, Y.; YU, C.; LI, Y.; KANG, W.; YAN, Y. **(Liquid + liquid) equilibrium of (imidazolium ionic liquids + organic salts) aqueous two-phase systems at T= 298.15 K and the influence of salts and ionic liquids on the phase separation.** Journal of Chemical Thermodynamics, v. 45, n. 1, p. 59–67, 2012.

HOE, B. C.; CHAN, E. S.; RAMANAN, R. N.; OOI, C. W. **Direct recovery of palm carotene by liquid-liquid extraction.** Journal of Food Engineering, v. 313, p. 110755, 2022.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico-químicos para Análises de Alimentos.** 4<sup>a</sup> ed. (1<sup>a</sup> Edição digital), 1020 p. 2008.

JAIN, A.; BEHERA, B.; PARAMASIVAN, B. **Evaluation of physicochemical procedures for pigment extraction from mixed microalgal consortium.** bioresource technology reports, v. 15, p. 100775, 2021.

JOHNER, J. C. F.; HATAMI, T.; ZABOT, G. L.; MEIRELES, M. A. A. **Kinetic behavior and economic evaluation of supercritical fluid extraction of oil from pequi (*Caryocar brasiliense*) for various grinding times and solvent flow rates.** Journal of Supercritical Fluids, v. 140, p. 188–195, 2018.

JOHNER, J. C. F.; HATAMI, T.; MEIRELES, M. A. A. **Developing a supercritical fluid extraction method assisted by cold pressing for extraction of pequi (*Caryocar brasiliense*).** Journal of Supercritical Fluids, v. 137, p. 34–39, 2018.

JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, O.; GUERRERO-BELTRÁN, J. Á. **Extraction, Microencapsulation, Color Properties, and Experimental Design of Natural Pigments Obtained by Spray Drying.** Food Engineering Reviews. v. 13, n. 4, p. 769-811, 2021.

KUMAR, K.; SRIVASTAV, S.; SHARANAGAT, V. S. **Ultrasound assisted extraction (UAE) of bioactive compounds from fruit and vegetable processing by-products: A review.** Ultrasonics – Sonochemistry, v. 70, p. 105325, 2021.

LEAL, M. A. **Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo misturas graxas e determinação de parâmetros de interação pelo modelo universal quasi-chemical (UNIQUAC).** Dissertação, Universidade federal de Viçosa. p. 109, 2019.

LI, Y.; HU, K.; HUANG, C.; HU, Y.; JI, H.; LIU, S.; GAO, J. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** Improvement of solubility, stability and antioxidant activity of carotenoids using deep eutectic solvent-based microemulsions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 217, p. 112591, 2022.

LI, Y.; ZHANG, M.; WU, J.; SHI, J.; SHEN, C. **Liquid-liquid equilibria of ionic liquid N-butylpyridinium tetrafluoroborate and disodium hydrogen phosphate / sodium chloride / sodium sulfate / ammonium sulfate aqueous two-phase systems at T=298.15 K:** Experiment and correlation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 378, p. 44–50, 2014.

LIU, C.; HU, B.; CHENG, Y.; GUO, Y.; YAO, W.; QIAN, H. **Carotenoids from fungi and microalgae:** A review on their recent production, extraction, and developments. *Bioresource Technology*, v. 337, p. 125398, 2021.

LIU, C.; ZHAO, D.; ZHANG, H.; WANG, Y.; BAI, H.; LIU, Q. **Cumene extraction separation from alkanes using DMSO:** Influence of the alkane structure. *Fluid Phase Equilibria*, v. 550, p. 113236, 2021b.

MACHADO, M. T. C.; MELLO, B. C. B. S.; HUBINGER, M. D. **Study of alcoholic and aqueous extraction of pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) natural antioxidants and extracts concentration by nanofiltration.** *Journal of Food Engineering*, v. 117, n. 4, p. 450–457, 2013.

MERCHUK, J. C.; ANDREWS, B. A.; ASENJO, J. A. **Aqueous two-phase systems for protein separation studies on phase inversion.** Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, v.711, p.285-293, 1998.

MESQUITA, S. S.; TEIXEIRA, C. M. L. L.; SERVULO, E. F. C. **Carotenoides: Propriedades, Aplicações e Mercado.** Revista Virtual de Química, v. 9, n. 2, p. 672–688, 2017.

MIRANDA-VILELA, A. L.; GRISOLIA, C. K.; LONGO, J. P. F.; PEIXOTO, R. C. A.; ALMEIDA, M. C.; BARBOSA, L. C. P.; ROLL, M. M.; PORTILHO, F. A.; ESTEVANATO, L. L. C.; BOCCA, A. L.; BÁO, S. N.; LACAVAL, Z. G. M. **Oil rich in carotenoids instead of vitamins C and E as a better option to reduce doxorubicin-induced damage to normal cells of Ehrlich tumor-bearing mice: Hematological, toxicological and histopathological evaluations.** Journal of Nutritional Biochemistry, v. 25, n. 11, p. 1161–1176, 2014.

MIRANDA-VILELA, A. L.; PEIXOTO, R. C. A.; LONGO, J. P. F.; CINTRA, D. O. S.; PORTILHO, F. A.; MIRANDA, K. L. C.; SARTORATTO, P. P. C.; BÁO, S. N.; AZEVEDO, R. B.; LACAVAL, Z. G. M. **Dextran-functionalized magnetic fluid mediating magnetohyperthermia combined with preventive antioxidant pequi-oil supplementation: potential use against cancer.** Journal of biomedical nanotechnology, v. 9, n. 7, p. 1261-1271, 2013.

MIRANDA-VILELA, A. L.; PORTILHO, F. A.; ARAUJO, V. G. B.; ESTEVANATO, L. L.C.; MEZZOMO, B. P.; SANTOS, M. F. M. A.; LACAVAL, Z. G. M. **The protective effects of nutritional antioxidant therapy on Ehrlich solid tumor-bearing mice depend on the type of antioxidant therapy chosen: Histology, genotoxicity and hematology evaluations.** Journal of Nutritional Biochemistry, v. 22, n. 11, p. 1091–1098, 2011.

MIRANDA-VILELA, A. L.; PEREIRA, L. C. S.; GONÇALVES, C. A.; GRISOLIA, C. K. **Pequi fruit (*Caryocar brasiliense* Camb.) pulp oil reduces exercise-induced inflammatory markers and blood pressure of male and female runners.** Nutrition

Research, v. 29, n. 12, p. 850–858, 2009.

MOLINA GRIMA, E.; GONZÁLEZ, M. J. I.; GIMÉNEZ, A. G. **Solvent Extraction Microalgae Lipids**. *Algae for Biofuels*, v.11, p.187-205, 2013.

MOOSASAIT, B.; MARIA SILUVAIRAJ, W. I. **Impact of ultrasonic treatment process on pour point of vegetable oils based liquid insulation**. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 71, p. 105380, 2021.

MORENO, L. G.; EVANGELISTA-SILVA, P. H.; SANTOS, E. C.; PRATES, R. P.; LIMA, A. C.; MENDES, M. F.; OTTONE, V. O.; OTTONI, M. H. F.; PEREIRA, W. F.; MELO, G. E. B. A.; ESTEVES, E. A. **Pequi Oil, a MUFA/Carotenoid-Rich Oil, Exhibited Protective Effects against DSS-Induced Ulcerative Colitis in Mice**. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 123, n. 9, p. 1–7, 2021.

MPOB. **Determination of Carotene Content**. Malaysian Palm Oil Board, Method nº. p 2.6, p. 194-197, 2005.

NELLIS, S. C.; CORREIA, F. K.; SPOTO, M. H. F. **Extraction and quantification of carotenoids from dehydrated mini-tomatoes (*Sweet Grape*) by applying different solvents**. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 20, 2017.

NG, B. Y. S.; ONG, H. C.; LAU, H. L. N.; ISHAK, N. S.; ELFASAKHANY, A.; LEE, H. V. **Production of sustainable two-stroke engine biolubricant ester base oil from palm fatty acid distillate**. *Industrial Crops and Products*, v. 175, p. 114224, 2022.

NIÑO, L.; GELVES, R.; ALI, H.; SOLSVIK, J.; JAKOBSEN, H. **Numerical determination of bubble size distribution in Newtonian and non-Newtonian fluid flows based on the complete turbulence spectrum**. *Chemical Engineering Science*, v. 253, p. 117543, 2022.

NORMA ASTM D2709. " **Standard Test Method for Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge**", ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2022.

NORMA ASTM D97. " **Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products**", ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2011.

OLIVEIRA, M. N. S.; GUSMÃO, E.; LOPES, P. S. N.; SIMÕES, M. O. M.; RIBEIRO, L. M.; DIAS, B. A. S. **Estádio de maturação dos frutos e fatores relacionados aos aspectos nutritivos e de textura da polpa do pequi**. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal, v. 28, n. 3, p. 380-386, 2006.

OLIVEIRA, S. C.; CIRILO, A. T. O.; BASTOS, V. S.; AQUINO, A. C. M. S.; CASTRO, A. A.; NARAIN, N. **Estudo da Extração e Estabilidade dos Carotenóides em Amostras de Salmão (*Salmo salar*) Cru Resfriado e Congelado Durante o Armazenamento**. Scientia Plena, v. 7, n. 5, p. 3–8, 2011.

OLIVEIRA, J. P.; ALMEIDA, O. P.; CAMPELO, P. H.; CARNEIRO, G.; ROCHA, L. O. F.; SANTOS, J. H. P. M.; COSTA, J. M. G. **Tailoring the physicochemical properties of freeze-dried buriti oil microparticles by combining inulin and gum Arabic as encapsulation agents**. Food Science and Technology, v. 161, p.113372, 2022.

OLIVEIRA, C. F.; PINTO, E.; REZENDE, P. **Compostos bioativos de extratos de pequi de diferentes regiões do cerrado**. Enciclopédia Biosfera, v. 14, n. 25, 2017.

OLMEDILLA-ALONSO, B.; BENÍTEZ-GONZÁLEZ, A. M.; ESTÉVEZ-SANTIAGO, R.; STINCO, C. M.; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J. **Assessment of food sources and the intake of the colourless carotenoids phytoene and phytofluene in Spain**. Nutrients, v. 13, n. 12, p. 1–15, 2021.

OSTER, V. V. **Influência do tempo de extração e da razão amostra:solvente no processo de extração do óleo do caroço do pequi visando a produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Tocantins. 2013.

PERRIERA, A.; DELSARTA, C.; BOUSSETTAA, N.; GRIMIA, N.; CITEAUB, M.; VOROBIEVA, E. **Effect of ultrasound and green solvents addition on the oil extraction efficiency from rapeseed flakes**. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 39, p. 58–65, 2017.

PESSOA, A. S.; PODESTÁ, R.; BLOCKB, J. M.; FRANSCESCHIC, E.; DARIVAC, C.; LANZAA, M. **Extraction of pequi (*Caryocar coriaceum*) pulp oil using subcritical propane**: Determination of process yield and fatty acid profile. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 101, p. 95–103, 2015.

PIANOVSKI, A. R.; VILELA, A. F. G.; SILVA, A.A.S.; LIMA, C.G.; SILVA, K. K.; CARVALHO, V.F.M.; MUSIS, C.R.; MACHADO, S.R.P.; FERRARI, M. **Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em emulsões cosméticas**: Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 44, n. 2, p. 249-259, 2008.

PINTO, M. R. M. R.; PAULA, D. A.; ALVES, A. I.; RODRIGUES, M. Z.; VIEIRA, E. N. R.; FONTES, E. A. F.; RAMOS, A. M. **Encapsulation of carotenoid extracts from pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) by emulsification (O/W) and foam-mat drying**. *Powder Technology*, v. 339, p. 939–946, 2018.

POZO, O.V.C. **O pequi (*Caryocar brasiliense*): uma alternativa para o desenvolvimento sustentável do cerrado no norte de Minas Gerais**, 100f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1997.

PREETAM, A.; MODAK, A.; JADHAO, P. R.; NAIK, S. N.; PANT, K. K.; KUMAR, V. **A comprehensive study on the extraction of transition metals from waste random access memory using acetic acid as a chelating solvent**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 6, p. 108761, 2022.

RAMOS, M. I. L.; UMAKI, M. C. S.; HIANE, P. A.; FILHO, M. M. R. **Efeito do cozimento convencional sobre os carotenóides próvitamínicos “A” da polpa do**

pequi (*Caryocar brasiliense Camb*). B. CEPPA, Curitiba, v. 19, n. 1, p. 23-32, 2001.

REIS, A. F.; SCHMIELE, M. **Características e potencialidades dos frutos do Cerrado na indústria de alimentos**. Brazilian Journal of Food Technology, v. 22, p. 1–12, 2019.

RIBEIRO, M. C.; VILAS BOAS, E. V. B.; RIUL, T. R.; PANTOJA, L.; MARINHO, H. A.; SANTOS, A. S. **Influence of the extraction method and storage time on the physicochemical properties and carotenoid levels of pequi (*Caryocar brasiliense Camb*.) oil**. Ciências e Tecnologia de Alimentos, Campinas v. 32, n. 2, p. 386–392, 2012.

RIBEIRO, D. M. **Propriedades físicas, químicas e bioquímicas de pequi (*Caryocar brasiliense camb*.) de diferentes regiões do cerrado**. Dissertação apresentada ao Departamento de Nutrição da Universidade de Brasília (UnB), v. 1, p. 63, 2011.

RIBEIRO, S. C.; FEHRMANN, L.; SOARES, C. P. B.; JACOVINE, L. A. G.; KLEINN, C.; GASPAR, R. O. **Above- and belowground biomass in a Brazilian Cerrado**. Forest Ecology and Management, v. 262, n. 3, p. 491–499, 2011.

RIBEIRO, J. F.; WALTER, B. M. T. **As principais fitofitofisionomias do bioma Cerrado**. In: SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P.; RIBEIRO, J. F. (Eds.). Cerrado: Ecologia e flora. Brasília: Embrapa, p.151-212, 2008.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J.; Fontes brasileiras de carotenoides, 1a. ed., **Ministério do Meio Ambiente**: Brasília, 2008.

RODRÍGUEZ-MENA, A.; OCHOA-MARTÍNEZ, L. A.; GONZÁLEZ-HERRERA, S. M.; RUTIAGA-QUIÑONES, O. M.; GONZÁLEZ-LAREDO, R. F.; OLMEDILLA-ALONSO, B. **Natural pigments of plant origin : Classification , extraction and application in foods**. Food Chemistry, v. 398, p. 133908, 2022.

SANTOS, A. F.; SILVA, M. V.; KWIATKOWSKI, A.; CLEMENTE, E.; ARAÚJO, J. H.

**B. Avaliação Físico-química de óleo bruto de polpa de pequi.** Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos, v. 1, n. 2, p. 111–115, 2010.

SANTOS, K. A.; AGUIAR, C. M.; SILVA, E. A.; SILVA, C. **Evaluation of favela seed oil extraction with alternative solvents and pressurized-liquid ethanol.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 169, p. 105125, 2020.

SANTOS, P. D. F.; RUBIO, F. T. V.; SILVA, M. P.; PINHO, L. S.; FAVARO-TRIDADE, C. S. **Microencapsulation of carotenoid-rich materials: A review.** Food Research International, v. 147, p. 110571, 2021.

SAVOIRE, R.; LANOISELLÉ, J. L.; VOROBIEV, E. **Mechanical continuous oil expression from oilseeds: a review.** Food and Bioprocess Technology, v. 6, n. 1, p. 1-16, 2013.

SCHIASSI, M. C. E. V.; SOUZA, V. R.; LAGO, A. M. T.; CAMPOS, L. G.; QUIROZ, F. **Fruits from the Brazilian Cerrado region: Physico-chemical characterization, bioactive compounds, antioxidant activities, and sensory evaluation.** Food Chemistry, v. 245, p. 305–311, 2018.

SILVA, T. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, A. T.; OLIVEIRA, M. F.; BATISTA, A. C. F. **Methylic and ethylic biodiesels from pequi oil (Caryocar brasiliense Camb.): Production and thermogravimetric studies.** Fuel, v. 136, p. 10–18, 2014.

SILVA, C. A. S. DA. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido em diferentes sistemas durante a produção de biodiesel.** [s.l.] UNICAMP, 2011.

SOTOFT, L. F.; RONG, B.; CHRISTENSEN, K. V.; NORDDAHL, B. **Process simulation and economical evaluation of enzymatic biodiesel production plant.** Bioresource Technology, v. 101, n. 14, p. 5266–5274, 2010.

SOUSA, A. G. O.; FERNANDES, D. C.; ALVES, A. M.; FREITAS, J. B.; NAVES, M. M.V. **Nutritional quality and protein value of exotic almonds and nut from the**

**Brazilian Savanna compared to peanut.** Food Research International, v. 44, n. 7, p. 2319–2325, 2011.

SYAHRUDDIN, S.; YULIATI, L.; WIDHIYANURIYAWAN, D.; WARDANA, I. N. G. **The role of activated carbon nanoparticles on hydro-degumming non-edible vegetable oils.** Alexandria Engineering Journal, v. 61, n. 6, p. 4729–4739, 2022.

TADINI, C.C., TELIS, V.R.N., MEIRELLES, A.J.A., PESSOA FILHO, P.A. **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos.** 1 ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, 2016.

TAO, J.; LIU, L.; MA, Q.; MA, K. Y.; CHEN, Z.; YE, F.; LEI, L.; ZHAO, G. **Effect of  $\gamma$ -oryzanol on oxygen consumption and fatty acids changes of canola oil.** Food Science and Technology, v. 160, p.113275, 2022.

TORRES, L. R. O.; SANTANA, F. C.; SHINAGAWA, F.B.; MANCINI-FILHO, J. **Bioactive compounds and functional potential of pequi (*Caryocar spp.*), a native brazilian fruit: A review.** Grasas y Aceites, v. 69, n. 2, p. 1–16, 2018.

TORRES, L. R. O.; SANTANA, F. C.; TORRES-LEAL, F. L.; MELO, I. L. P.; YOSHIME, L. T.; MATOS-NETO, E. M.; SEELAENDER, M. C. L.; ARAÚJO, C. M. M.; COGLIATI, B.; MANCINI-DILHO, J. **Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) almond oil attenuates carbon tetrachloride-induced acute hepatic injury in rats: Antioxidant and anti-inflammatory effects.** Food and Chemical Toxicology, v. 97, p. 205–216, 2016.

TRÊS, M. V.; FRANCHESCHI, E.; BORGES, G. R.; DARIVA, C.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; CORAZZA, M. L. **Influência da temperatura na solubilidade de beta-caroteno em solventes orgânicos à pressão ambiente.** Food Science and Technology, v. 27, n. 4, p. 737–743, 2007.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations.** 3rd ed. New York. McgGraw-Hill International, p.784, 1981.

TULI, H. S.; CHAUDHARY, P.; BENIWAL, V.; SHARMA, A. N. **Microbial pigments as natural color sources :** Current trends and future perspectives. The Journal of Food

Science and Technology, v. 52, p. 4669–4678, 2015.

UITTERHAEGEN, E.; EVON, P. **Twin-screw extrusion technology for vegetable oil extraction: A review.** Journal of Food Engineering, v. 212, p. 190–200, 2017.

WEI-TAO, Y.; LING-YUNA, S.; ZHI-YUANA, Y.; CHANG-YUAN, Y. **Automatic advertising image color design incorporating a visual color analyzer.** Journal of Computer Languages, v. 55, p. 100910, 2019.

WELLBURN, A.R. **The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution.** Journal of Plant Physiology, v.144, p.307-313, 1994.

YANG, F.; CHENG, C.; LONG, L.; HU, Q.; JIA, Q.; WU, H.; X, W. **Extracting lipids from several species of wet microalgae using ethanol at room temperature.** Energy and Fuels, v. 29, n. 4, p. 2380–2386, 2015.

YARA-VARÓN, E.; LI, Y.; BALCELLS, M.; CANELA-GARAYOA, R.; FABIANO-TIXIER, A.; CHEMAT, F. **Vegetable oils as alternative solvents for green oleo-extraction, purification and formulation of food and natural products.** Molecules, v. 22, n. 9, p. 1–24, 2017.

## APÊNDICE 1

As tabelas 1 e 2 apresentam os dados utilizados no mapeamento do sistema do sistema ternário Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.

**Tabela 1:** Dados experimentais (pontos internos) utilizados no mapeamento do sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.

<i>Pontos internos</i>	Ácido acético (mL)	Óleo de pequi (mL)	DMSO (mL)	Bifásico/Monofásico
1	0,10	0,10	0,80	Bifásico
2	0,20	0,10	0,70	Bifásico
3	0,30	0,10	0,60	Bifásico
4	0,40	0,10	0,50	Bifásico
5	0,50	0,10	0,40	Bifásico
6	0,60	0,10	0,30	Bifásico
7	0,70	0,10	0,20	Bifásico
8	0,80	0,10	0,10	Bifásico
9	0,10	0,20	0,70	Bifásico
10	0,20	0,20	0,60	Bifásico
11	0,30	0,20	0,50	Bifásico
12	0,40	0,20	0,40	Bifásico
13	0,50	0,20	0,30	Bifásico
14	0,60	0,20	0,20	Bifásico
15	0,70	0,20	0,10	Bifásico
16	0,10	0,30	0,60	Bifásico
17	0,20	0,30	0,50	Bifásico
18	0,30	0,30	0,40	Bifásico
19	0,40	0,30	0,30	Bifásico
20	0,50	0,30	0,20	Bifásico
21	0,60	0,30	0,10	Bifásico
22	0,10	0,40	0,50	Bifásico
23	0,20	0,40	0,40	Bifásico
24	0,30	0,40	0,30	Bifásico
25	0,40	0,40	0,20	Bifásico
26	0,50	0,40	0,10	Bifásico
27	0,10	0,50	0,40	Bifásico
28	0,20	0,50	0,30	Bifásico
29	0,30	0,50	0,20	Bifásico
30	0,40	0,50	0,10	Bifásico
31	0,10	0,60	0,30	Bifásico
32	0,20	0,60	0,20	Bifásico
33	0,30	0,60	0,10	Bifásico
34	0,10	0,70	0,20	Bifásico
35	0,20	0,70	0,10	Bifásico
36	0,294	0,020	0,686	Bifásico
37	0,490	0,492	0,018	Bifásico

39	0,882	0,098	0,020	Monofásico
40	0,49	0,02	0,49	Monofásico
41	0,294	0,689	0,017	Bifásico
42	0,09	0,02	0,89	Monofásico
43	0,690	0,020	0,290	Monofásico
44	0,685	0,301	0,014	Bifásico
45	0,090	0,894	0,016	Monofásico
46	0,89	0,021	0,089	Monofásico

**Tabela 2:** Dados experimentais (pontos axiais) utilizados no mapeamento do sistema Óleo de pequi + ácido acético + DMSO.

<i>Pontos axiais</i>	Ácido acético (mL)	Óleo de Pequi (mL)	DMSO (mL)	Bifásico/Monofásico
47	0,10	0,00	0,90	Monofásico
48	0,30	0,00	0,70	Monofásico
49	0,50	0,00	0,50	Monofásico
50	0,70	0,00	0,30	Monofásico
51	0,90	0,00	0,10	Monofásico
52	0,10	0,90	0,00	Monofásico
53	0,30	0,70	0,00	Monofásico
54	0,50	0,50	0,00	Bifásico
55	0,70	0,30	0,00	Bifásico
56	0,90	0,10	0,00	Monofásico
57	0	0,10	0,90	Bifásico
58	0	0,30	0,70	Bifásico
59	0	0,50	0,50	Bifásico
60	0	0,70	0,30	Monofásico
61	0	0,90	0,10	Monofásico
62	0,95	0	0,05	Monofásico
63	0,000	0,882	0,118	Bifásico
64	0,000	0,926	0,074	Monofásico
65	0,000	0,957	0,043	Monofásico