

## OBTENÇÃO SIMULTÂNEA DE ÓLEO E FENÓLICOS DE RESÍDUOS DE MARACUJÁ POR MEIO DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTE BINÁRIO IMISCÍVEL ASSISTIDA POR ULTRASSOM

Iranildo A. Oliveira<sup>1</sup>, Ícaro A. Costa<sup>1</sup>, Anaildes L. de Carvalho<sup>3</sup>, Bruno O. Moreira<sup>1,2</sup>, Ana Beatriz dos S. V. N. Infante<sup>1</sup>, Danielly B. Pereira<sup>2</sup>, Ícaro T.C. Amorim<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Programa de Pós-graduação em Química.

<sup>2</sup> Universidade Federal da Bahia, Instituto Multidisciplinar em Saúde

<sup>3</sup> Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências Naturais

iranildooliveira.quimico@gmail.com

**Palavras-Chave:** *Passiflora Edulis*, Planejamento de misturas, flavonoides.

### Introdução

O termo "maracujá" é de origem Tupi-Guarani, significando "alimento em forma de cuia", sendo amplamente utilizado para se referir aos frutos de diferentes espécies do gênero *Passiflora*. O Brasil detém a maior diversidade de espécies silvestres e comerciais de maracujá, tanto em número quanto em variedade. O nome *Passiflora*, de origem latina, deriva das palavras "passio" (paixão) e "flos" (flor), refletindo as características simbólicas da planta (Phukon; Bordoloi, 2020; Pereira *et al.*, 2019; Fonseca *et al.*, 2022).

A *Passiflora edulis*, conhecida popularmente como "maracujá amarelo", é a principal espécie comestível do gênero e é a variedade na qual baseia-se a maior parte da produção comercial (Faleiro *et al.*, 2017). No Brasil, essa variedade corresponde a mais de 90% dos pomares comerciais. O país não apenas lidera a produção, como também o consumo de maracujá, tanto *in natura* quanto processado. As indústrias brasileiras processam principalmente o maracujá amarelo orgânico, destacando-se a fabricação de sucos e refrigerantes devido às suas características sensoriais marcantes (Pereira *et al.*, 2019; Purohit *et al.*, 2021). Dados recentes do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) indicam que, em 2022, a produção nacional atingiu 697.859 toneladas, distribuídas em 45.602 hectares, com um valor de produção bilionário.

O crescimento da exploração do maracujá contribui significativamente para a geração de emprego e renda, fortalecendo a economia nacional. No entanto, essa exploração também resulta em grandes quantidades de resíduos agroindustriais, cuja reutilização ainda é limitada. A indústria de sucos, por exemplo, gera toneladas de sementes e cascas como subprodutos, resultando em custos elevados para sua remoção e possíveis problemas ambientais. Estima-se que mais de 70% do peso do fruto processado seja descartado como resíduo, embora estes resíduos contêm substâncias bioativas, como lipídios funcionais e polifenóis (López Vargas *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2019; Leão *et al.*, 2014).

Neste sentido, a valorização dos resíduos do maracujá amarelo, transformando-os em novos produtos, surge como uma solução promissora para mitigar os impactos ambientais gerados pelo descarte dos resíduos e, simultaneamente, aumentar a geração de renda, agregando valor aos subprodutos.

Os métodos convencionais de extração apresentam desvantagens significativas, incluindo longos tempos de extração, uso excessivo de solventes e elevado consumo de energia. A extração com solventes binários imiscíveis tem sido aplicada com sucesso na extração simultânea de óleos e substâncias fenólicas, apresentando vantagens únicas (ZHAO *et al.*, 2012). Com o objetivo de superar as limitações dos métodos tradicionais, a extração com solventes binários imiscíveis assistida por ultrassom (ESBI-AU) tem demonstrado grande potencial, oferecendo vantagens significativas em termos de eficiência e economia de energia. Estudos conduzidos por Chen *et al.* (2014) evidenciaram a eficácia da ESBI-AU na extração simultânea de óleo e isoflavonas a partir de soja.

Tendo em vista a escassez de estudos sobre a aplicação dessas tecnologias em resíduos de maracujá, nessa fase inicial do trabalho, foi proposto a execução de um planejamento de misturas empregando solventes verdes de baixo impacto ambiental, visando viabilizar a extração das substâncias fenólicas bioativas (SFB) localizadas na fase inferior dos sistemas de solventes binários imiscíveis. Essa abordagem pioneira, além de explorar a aplicação de tecnologias sustentáveis, busca maximizar o aproveitamento dos resíduos agroindustriais, agregando valor ao processo produtivo e alinhando-se às tendências globais de desenvolvimento de processos verdes e economicamente viáveis. A utilização da metodologia de planejamento experimental, combinada com a tecnologia ESBI-AU, reforça o caráter inovador deste estudo, que oferece uma alternativa promissora para a revalorização de resíduos de um produto em que o Brasil é líder mundial na produção e consumo.

## Material e Métodos

### 1. Coleta e preparo da amostra

As cascas e sementes de maracujá amarelo foram adquiridas em comércios locais na região sudoeste do estado da Bahia, Brasil. Os resíduos foram inicialmente lavados com água destilada, secos em estufa a 40° C com circulação de ar, e posteriormente triturados. As partículas obtidas foram selecionadas utilizando peneiras granulométricas com tamanho de partículas entre 610 µm e 710 µm. Em seguida, as amostras foram armazenadas em frascos adequados até serem utilizadas nos experimentos.

### 2. Planejamento experimental

Os experimentos de extração foram conduzidos utilizando um planejamento de misturas, visando determinar as proporções ideais de uma combinação de solventes para compor a fase polar no sistema de extração. O objetivo foi obter uma extração eficiente e ambientalmente sustentável das substâncias de interesse. A matriz experimental foi baseada no delineamento simplex-lattice de três fatores, a extração correspondente ao ponto central foi realizada em quintuplicata, enquanto as demais extrações foram executadas em triplicata. Todos os experimentos foram realizados de maneira randomizada para minimizar possíveis interferências externas.

### 3. Obtenção de óleo com potencial funcional e SFB

Foram pesados 2,000 g ( $\pm 0,005$  g) de amostra, que foram transferidos para um erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, foi adicionado 40 mL de uma composição de solvente polar (água ultrapura, etanol e acetona), conforme estabelecido no planejamento experimental, juntamente com 24 mL de hexano. A ESBI-AU foi realizada usando ultrassom (Elmasonic P, Elma, EUA) equipado com condensador sob refluxo constante por 30 minutos, sem aquecimento, utilizando-se sonicação a uma frequência de 37 kHz e potência de 70 W. Após a etapa de sonicação, a mistura foi resfriada e depois centrifugada (Rotofix 32A, Hettich, Alemanha) a 4000 RPM por 15 minutos.

Após a centrifugação, o sobrenadante foi filtrado, sob vácuo e o líquido foi transferido para um funil de separação até que a divisão das fases fosse observada e em seguida coletadas. A fase inferior foi submetida a evaporação rotativa a 55 °C para a remoção do excesso de solvente. Já a fase superior foi deixada na capela por 12 horas para evaporação do solvente, e o extrato resultante foi transferido para frascos de vidro. Os produtos foram acondicionados em estufa a 40 °C até atingirem massa constante.

O rendimento (R) da extração, expresso em porcentagem (g/g), foi calculado utilizando a equação:

$$R(\%) = \left( \frac{m_2}{m_1} \right) \times 100$$

Sendo  $m_2$  a massa de amostra obtida e  $m_1$  a massa de resíduo triturado.

#### 4. Análise estatística

As análises estatísticas e o gráfico de superfície de resposta foram obtidos utilizando o software Design-Expert 13.0.5.0, considerando o rendimento da fase inferior como resposta independente. Os resultados foram registrados como média  $\pm$  DP, e valores de  $p < 0,05$  foram indicados como estatisticamente significativos.

### Resultados e Discussão

O planejamento de misturas (PM) aplicado neste estudo permitiu a modelagem matemática do experimento, fornecendo uma ferramenta robusta para a otimização da extração. O modelo gerado descreve a relação entre a resposta experimental (rendimento) e as proporções dos solventes utilizados, possibilitando prever a resposta em qualquer ponto do domínio experimental definido. A Tabela 1 apresenta a matriz do PM, que inclui várias combinações dos solventes (água, etanol e acetona) e os respectivos resultados obtidos para o rendimento da fase inferior e superior do sistema de solventes binários imiscíveis da técnica de extração com solvente binário imiscível assistida por ultrassom (ESBI-AU).

Para validar o modelo, foi realizada a análise de variância (ANOVA), que indicou o modelo mais adequado para a determinação da composição ideal da mistura de solventes. Este modelo visa maximizar o rendimento da fase inferior no sistema ESBI-AU. Os resultados mostraram que o modelo quadrático foi capaz de descrever de forma eficaz a resposta do sistema. O coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9332$ ) e o  $R^2$  ajustado ( $R^2_{adj} = 0,8775$ ) obtidos para o rendimento da fase inferior indicam um excelente ajuste do modelo de regressão aos

dados experimentais, conforme também observado por Nipornram *et al.* (2018). Esses valores elevados de  $R^2$  sugerem que o modelo quadrático foi eficaz para prever os rendimentos sob as condições experimentais avaliadas. Vale ressaltar que o  $R^2_{adj}$  corrige o  $R^2$ , levando em conta o número de variáveis no modelo, confirmando a adequação do ajuste sem superestimá-lo.

Outro indicador importante da qualidade do modelo é a precisão adequada, que mede a relação sinal-ruído e reflete a preponderância dos fatores controláveis sobre os fatores de ruído na variabilidade do experimento. O valor de 11,625 para a precisão adequada indica que o modelo possui uma ótima relação sinal-ruído, sendo considerado altamente satisfatório, uma vez que valores superiores a 4 são geralmente aceitos como indicativos de um modelo robusto (Sadhukhan, Mondal e Chatteraj, 2016).

**Tabela 1** – Experimentos do planejamento de misturas da ESBI-AU e respostas sobre o rendimento da fase inferior e superior do sistema de solventes binários imiscíveis.

Exp.	Água (%)	Etanol (%)	Acetona (%)	R%* (m/m) F.I	R%* (m/m) F.S
1	100	0	0	11,32 ± 1,56	1,081 ± 0,219
2	0	100	0	2,19 ± 0,13	4,193 ± 0,462
3	0	0	100	0,26 ± 0,04	4,076 ± 0,183
4	50	50	0	11,73 ± 0,72	1,400 ± 0,118
5	50	0	50	14,06 ± 0,68	2,291 ± 0,066
6	0	50	50	2,26 ± 0,60	3,976 ± 0,217
7	66,66667	16,66667	16,66667	14,09 ± 1,74	1,655 ± 0,117
8	16,66667	66,66667	16,66667	11,30 ± 0,06	2,979 ± 0,451
9	16,66667	16,66667	66,66667	10,42 ± 0,52	4,109 ± 0,088
<b>10 - PC</b>	<b>33,33333</b>	<b>33,33333</b>	<b>33,33333</b>	<b>13,61 ± 0,48</b>	<b>3,284 ± 0,556</b>

\* R - Rendimentos expressos (em g/g) ± desvio padrão. F.I. Fase inferior e F.S. fase superior.

O gráfico de valores preditos versus os valores experimentais confirmou o bom ajuste do modelo, com dados distribuídos normalmente e sem a presença de *outliers* significativos no gráfico de linha reta. Assim, o modelo pode descrever adequadamente a correlação entre as variáveis avaliadas e a resposta.

Adicionalmente, o modelo quadrático proposto não apresentou falta de ajuste, pois o seu valor de  $p > 0,05$  e  $F_{faj/ep}$  calculado foi menor que o valor tabelado de  $F_{4/2}$ , o que garante que o modelo estatístico explica adequadamente os dados observados com 95% de confiança.

O gráfico de Box-Cox foi utilizado para verificar a necessidade de transformações nos dados de resposta. O valor de lambda ( $\lambda$ ), que indica a melhor transformação de potência, foi observado no ponto mais baixo do gráfico, e os resíduos demonstraram distribuição normal. Como o intervalo de confiança para  $\lambda$  incluiu o valor ideal (1), concluiu-se que transformações adicionais nos dados foram desnecessárias.

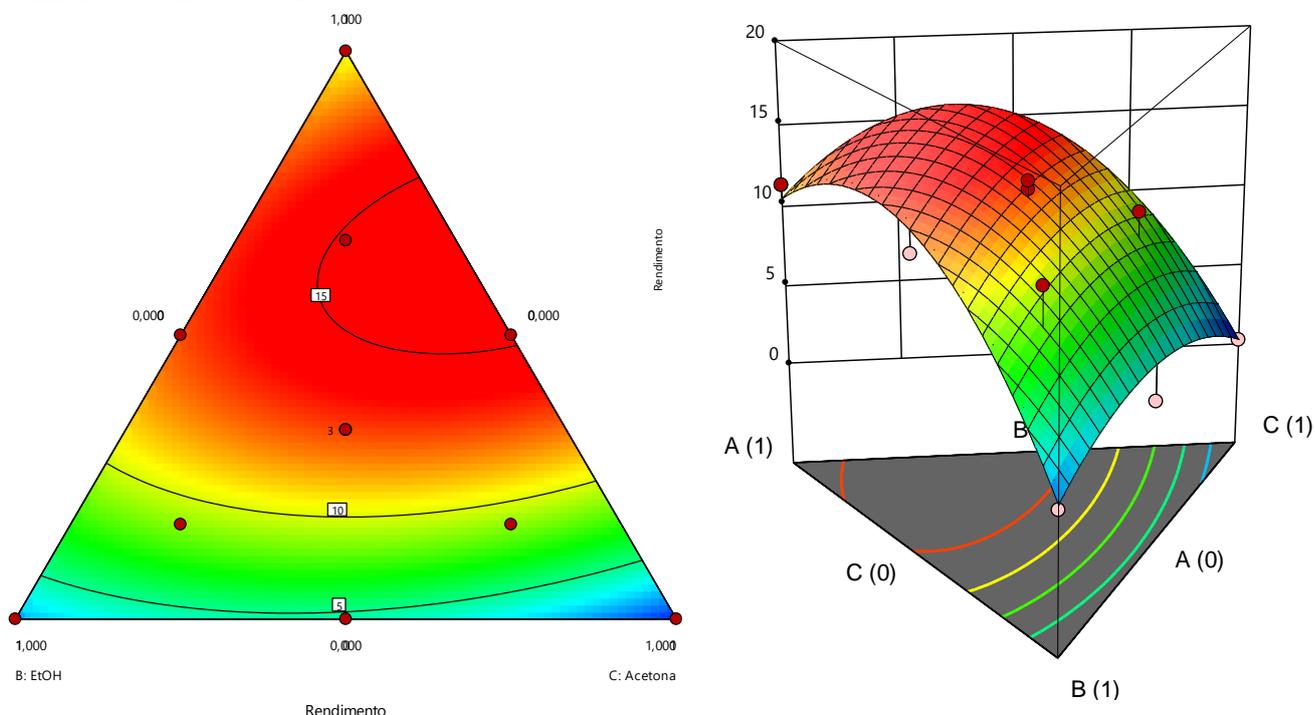
Os termos do modelo para os componentes da mistura linear (solventes puros), envolvendo água, etanol e acetona, assim como as misturas binárias água/etanol e água/acetona, foram significativos para o rendimento da fase inferior, uma vez que seus valores de  $p$  foram

menores que 0,05. A equação a seguir representa o modelo matemático ajustado para a resposta (rendimento):

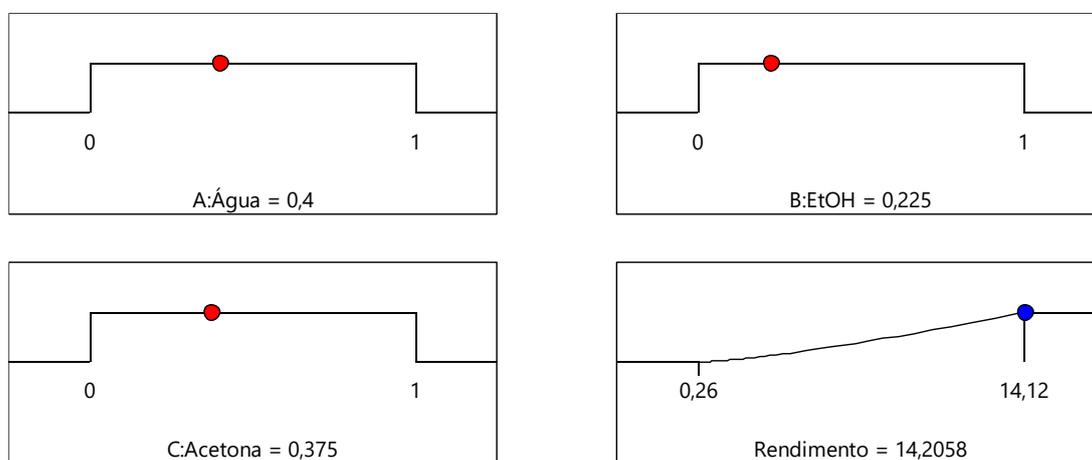
$$\text{Rendimento (\%)} = 10,49 \text{ água (A)} + 2,50 \text{ etanol (B)} + 0,30 \text{ acetona (C)} + 26,58 \text{ AB} + 39,21 \text{ AC}$$

A Figura 1 apresenta o gráfico de contorno e a superfície de resposta obtidos para o rendimento da fase inferior com base no PM. Os rendimentos obtidos nos 12 experimentos executados variaram de 0,26% a 14,09% (Tabela 1). Além disso, a Figura 2 apresenta o gráfico de desejabilidade, que mostra o valor máximo de rendimento (14,20%) com uma desejabilidade de 100%. Este rendimento ideal foi obtido sob as seguintes condições experimentais: proporções de 40:23:37 (v/v/v) para água:etanol:acetona.

**Figura 1** – Gráfico de contorno e superfície de resposta obtidos para o rendimento da fase inferior usando o PM. A: Água



**Figura 2** – Gráfico de desejabilidade usados para identificar o valor ótimo do rendimento.



O rendimento foi positivamente influenciado pelos efeitos lineares da água, etanol e acetona respectivamente. Dentre as interações binárias, a presença da água aumentou o poder extrator do etanol e acetona, assim, fica evidente o efeito sinérgico dos solventes, incrementando a performance nas misturas em comparação com os solventes puros. Efeito similar já foi relatado anteriormente na literatura científica. Em estudo conduzido por Vieira *et al* (2021), misturas binárias e ternárias a água demonstraram favorecer a extração de compostos fenólicos em sistemas contendo etanol e acetona em *Lycium barbarum L.* utilizando o planejamento *simplex lattice*.

Também empregando o mesmo planejamento para os solventes (Água, etanol e acetona), Alcantara *et al.* (2018) investigou a eficiência da extração de compostos fenólicos de sementes de chia (*Salvia hispanica L.*), concluindo que misturas moderadamente polares foram altamente eficientes para extrair os compostos fenólicos. Os resultados dos autores mostraram que o modelo quadrático é o que reproduz satisfatoriamente para valores das respostas estudadas e os melhores resultados foram obtidos para a mistura binária água-acetona (33,33:66,67) (v/v/v), apresentando maiores valores de teor de fenólicos. A melhor mistura ternária foi água-etanol-acetona (16,7:16,7:66,6) (v/v/v).

Chen *et al.* (2014), empregou a tecnologia de extração de solvente bifásica assistida por ultrassom como um método eficaz para extrair simultaneamente óleo e isoflavonas de resíduos de soja. Ainda de acordo o estudo, o uso de solventes polares e não polares teve influência positiva na extração de óleo e isoflavonas com melhores taxas de extração de óleo quando a concentração de etanol foi de 74,88%.

Ahmad e Malik (2023), investigou a obtenção de extratos de sementes de maracujá empregando diferentes métodos de extração de metanol, resultando em rendimentos de 5,458% para o extrato de metanol (maceração) a 6,45% para o extrato com ondas ultrassônicas. Ambos rendimentos obtidos pelos autores são significativamente inferiores comparados aos obtidos nas condições ótimas neste trabalho.

A tecnologia assistida por ultrassom tem reconhecidas aplicações para extrações a partir do maracujá empregando diferentes métodos, como já citado anteriormente, no entanto, não há estudos que usam ESBI-AU para obtenção simultânea de fenólicos e ácidos graxos em amostras de *P. Edulis* o que mostra o caráter inovador deste estudo na utilização de ferramentas quimiométricas para otimizar as condições experimentais, minimizando o gasto com reagentes, matéria-prima, energia e tempo. Assim, o planejamento *simplex lattice* sendo adotado com sucesso para obtenção de extratos de resíduos de maracujá constituindo uma importante etapa na obtenção de extratos padronizados dessa espécie em que o Brasil é destaque na produção e consumo. Este trabalho ainda tem como perspectivas futuras a otimização quanto a teor de fenólicos totais e caracterização das principais substâncias bioativas.

## Conclusões

Nesse trabalho foi otimizado a extração com solventes binários imiscíveis assistida por ultrassom (ESBI-AU) dos resíduos do maracujá usando um planejamento de misturas baseado no delineamento *simplex-lattice*. Um sistema de solvente contendo água, etanol e acetona foi otimizado para maximizar o rendimento da fase inferior no sistema de solventes binários imiscíveis (FISSBI). O modelo quadrático permitiu o melhor delineamento dos dados. Assim,

as descobertas indicaram que a mistura ternária composta por água/etanol/acetona (44:23:37 v/v/v) foi a mais apropriada para a maximização do rendimento da FISSBI. Além disso, este estudo destaca o potencial de valorização de resíduos agroindustriais, como os do maracujá amarelo, oferecendo uma solução eficiente para a recuperação de substâncias de alto valor agregado, como lipídios funcionais e substâncias fenólicas. Esses resultados promovem a economia circular e abrem caminho para a aplicação industrial da técnica otimizada, contribuindo para o desenvolvimento de produtos funcionais e ingredientes naturais de maneira sustentável.

### Agradecimentos

Agradeço ao Grupo de Pesquisa em Bioensaios, Metodologias Analíticas e Quimiometria em Produtos Naturais-BioMACHem (UFBA) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

### Referências

- AHMAD, Roskiana, MALIK, Abd. *Antioxidant Activity of Passiflora edulis (Passion fruit) Seed Extracts Obtained from Maceration and Ultrasonic Assisted Extraction Method*. FITOFARMAKA: Jurnal Ilmiah Farmasi, 13 (1). pp. 77-81. ISSN 2622-755X. (2023)
- ALCÂNTARA, M. Alves *et al.*, Effect of the solvent composition on the profile of phenolic compounds extracted from chia seeds, *Food Chemistry* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.133>
- CHEN, Xiangrong, *et al.*. Simultaneous extraction of oil and soy isoflavones from soy sauce residue using ultrasonic-assisted two-phase solvent extraction technology, *Separation and Purification Technology*, Volume 128, Pages 72-79, ISSN 1383-5866, 2014.
- DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, Gloria, *et al.*. Revalorization of Passiflora species peels as a sustainable source of antioxidant phenolic compounds, *Science of The Total Environment*, Volume 696, 134030, ISSN 0048-9697, 2019.
- FALEIRO, F. G. *et al.* Maracujá: Passiflora spp. Argentina: IICA; PROCISUR, 2017. Livro técnico. 31 p.
- FONSECA, Alexandre M.A., *et al.* Purple passion fruit (*Passiflora edulis f. edulis*): A comprehensive review on the nutritional value, phytochemical profile and associated health effects, *Food Research International*, Volume 160, 111665, ISSN 0963-9969, 2022.
- IBGE. Produção de maracujá. [Site]: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/maracuja/br>. Acesso em jun. 2024.
- LEÃO, de KMM *et al.* Odor potency, aroma profile and volatiles composition of cold pressed oil from industrial passion fruit residues. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS* [0926-6690] Ano:2014 v.:58 p.:280 -286.
- LÓPEZ VARGAS, Jairo *et al.* Chemical, physico-chemical, technological, antibacterial and antioxidant properties of dietary fiber powder obtained from yellow passion fruit (*Passiflora edulis* var. *flavicarpa*) co-products. *FOOD RESEARCH INTERNATIONAL* [0963-9969]. v.:51 n.:2 p.:756 -763, 2013.
- NIPORNAM, S. W. *et al.*, "Optimization of low power ultrasoundassisted extraction of phenolic compounds from Mandarin (*Citrus reticulata* Blanco cv. Sainampung) peel," *Food Chemistry*, vol. 241, pp. 338–345, 2018.
- PEREIRA, M.G. *et al.*. Effect of Extraction Process on Composition, Antioxidant and Antibacterial Activity of Oil from Yellow Passion Fruit (*Passiflora edulis* Var. *Flavicarpa*) Seeds. *Waste Biomass Valor* 10, 2611–2625. (2019).
- PHUKON, B; BORDOLOI, C. (2020). Taxonomic Notes on *Passiflora edulis* var. *flavicarpa* Deg. *Int. J. Agr. Syst.* 8(2): 85-96 <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02020-5>.
- PUROHIT, Sukumar, *et al.* Evaluation of thermophysical, biochemical and antibacterial properties of unconventional vegetable oil from Northeast India, *Materials Science for Energy Technologies*, Volume 4, 2021.
- SADHUKHAN, Bikash, MONDAL, Naba K., CHATTORAJ, Soumya. Optimisation using central composite design (CCD) and the desirability function for sorption of methylene blue from aqueous solution onto Lemna major, *Karbala International Journal of Modern Science*, Volume 2, Issue 3, 2016, Pages 145-155.



63º Congresso Brasileiro de Química  
**05 a 08 de novembro de 2024**  
Salvador - BA

VIEIRA, Érica De Andrade *et al.*, VARIÇÃO DO PERFIL FITOQUÍMICO E DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE LYCIUM BARBARUM L. DESIDRATADO. Ciência e Tecnologia de Alimentos: pesquisa e práticas contemporâneas - Volume 2. 1ed.São Paulo: Editora Científica Digital, 2021, v. 2, p. 787-804.

ZHAO, Ru. *et al.*. An efficient approach for simultaneously obtaining oil and epigoitrin from *Orychophragmus violaceus* seeds by microwave-mediated immiscible binary solvent extraction, Food Chemistry, Volume 372, 131258, ISSN 0308-8146, 2022.