



QUANTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE ÓLEO DE LINHAÇA EXTRAÍDO COM PROPANO SUBCRÍTICO

Ana Beatriz Zanqui¹; Cláudia Marques da Silva¹; Aloísio Henrique Pereira²; Aline Kirie Gohara²; Lúcio Cardozo Filho³; Makoto Matsushita⁴

RESUMO: Linhaça é uma oleaginosa rica em ácidos graxos ômega-3. O estudo teve por objetivo avaliar o rendimento (R) de extração de lipídios de grãos de linhaça com n-propano pressurizado seguindo um planejamento experimental fatorial 2² (dois fatores em dois níveis) com triplicata do ponto central, para avaliar a influência dos dois principais fatores, temperatura (T) e pressão (P), com temperatura entre 30 e 60°C e pressão entre 80 e 120 Bar, e avaliar a composição em ácidos graxos dos óleos obtidos. Observou-se que o método de extração utilizado é eficiente e que as diferentes temperaturas e pressões não influenciaram significativamente no rendimento das extrações. Houve pouca variação significativa na quantidade de ácidos graxos, se destacando os pontos com temperaturas mais baixas para os maiores índices de 18:3n-3, com cerca de 50%, variando de 458,11 a 485,73mg de AG/g de óleo, para o ponto +1,-1 e 0,0, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Ácidos graxos, linhaça, propano subcrítico.

1 INTRODUÇÃO

Nativa da Ásia e da região do mediterrâneo, a linhaça, cujo nome científico é *Linum usitatissimum L.*, é membro da família Linaceae, sendo uma importante oleaginosa. É cultivada principalmente nos EUA, China, Índia, Canadá e tem ganhado espaço no Brasil (WANG *et al*, 2007). Sua composição é rica em lipídios, variando de 30 a 40%, e também de proteínas, 20 a 30% (REGNICOLI, G.F., *et al*, 2012). O destaque dessa oleaginosa também se dá pela composição em ácidos graxos, podendo apresentar entre 40 a 50% de ácido alfa-linolênico (PRADHAN *et al*, 2010), pertencente a classe ômega 3, ácidos graxos que desenvolvem inúmeras funções biológicas no organismo humano, como, a redução dos riscos de doenças cardiovasculares e controle da hipertensão (PRATT & MATTHEWS, 2005).

O propano não é tóxico e possui temperatura e pressão críticas de 97°C e 41,9 Bar, respectivamente. Acima desses valores, o estado supercrítico é estabelecido. O estado subcrítico é provocado quando a temperatura ou a pressão é inferior aos valores críticos. O n-propano no estado subcrítico, é considerado um ótimo solvente para

¹Alunas de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Maringá, UEM Maringá – Paraná. biazanqui@gmail.com, claudia_marquess@hotmail.com

²Alunos de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Maringá UEM Maringá – Paraná. souzaahps@gmail.com, aline.gohara@gmail.com

³Co-orientador, Professor Doutor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá UEM Maringá – Paraná. cardozo@deq.uem.br

⁴Orientador, Professor Doutor do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá UEM Maringá – Paraná. mmakoto@uem.br

extração de lipídios e por apresentar alta solubilidade nos óleos, está sendo utilizado em processos de extração, acarretando mais vantagens como a eliminação rápida do solvente e não degradação das substâncias constituintes (FREITAS *et al.* 2008).

Assim, este estudo teve por objetivo avaliar o rendimento (R) de extração de lipídios de linhaça com n-propano pressurizado seguindo um planejamento experimental fatorial 2^2 (dois fatores em dois níveis) com triplicata do ponto central (conforme tabela 1) para avaliar a influência dos dois principais fatores, temperatura (T) e pressão (P) e avaliar a composição em ácidos graxos dos óleos obtidos.

Tabela 1: Fatores e níveis avaliados no planejamento experimental 2^2 completo

Fatores	Símbolo	Unidade	Tipo	Níveis		
				-1	0	1
Temperatura	T	°C	Numérico	30	45	60
Pressão	P	Bar	Numérico	80	100	120

2 MATERIAL E MÉTODOS

Dubai Indústria e Comércio de Produtos alimentícios, Catuípe, RS, Brasil, forneceu as amostras de Linhaça utilizadas nas análises. Os grãos foram triturados, homogeneizados e estocados em embalagem a vácuo em temperatura ambiente, ao abrigo da luz.

As extrações foram efetuadas em escala laboratorial em extrator utilizando como solvente n-propano pressurizado, descrito por Souza et al (2008). O propano foi pressurizado via bomba tipo seringa com a temperatura controlada por banho termostático à 10°C. Utilizou-se para cada extração de Linhaça, 30g de amostra previamente seca, moídas e peneiradas que foram introduzidas no extrator, mantido a temperatura e pressão constantes com valores descritos na Tabela 1. A extração procedeu-se utilizando fluxo 1 cm³/min de propano controlado através de uma válvula de expansão (Autoclave Engineers). Os lipídios foram coletados em frascos de vidro previamente pesados e o teor de lipídios determinado gravimetricamente de 5 em 5 minutos até 60 minutos em balança analítica.

A esterificação e transesterificação dos ácidos graxos foram realizadas segundo o método descrito por Hartman & Lago (1973). Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados em cromatógrafo a gás da Thermo, modelo Trace Ultra 3300, com detector de ionização em chama e coluna capilar de sílica fundida CP – 7420 (Select FAME, 100 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de cianopropil), com rampa de temperatura. A identificação dos ácidos graxos foi efetuada através da comparação dos tempos de retenção com padrões Sigma (EUA), e o cálculo das áreas dos picos determinadas através do software ChromQuest 5.0.

A quantificação destes em mg/g de lipídios totais foi efetuada em relação ao padrão interno, tricosanoato de metila (Sigma). Os cálculos foram realizados conforme Joseph e Ackman (1992). Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) a 5% de significância, pelo teste de Tukey, através do Software do Sistema SAS, versão 9.1.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As extrações duraram 60 minutos, pois houve estabilização na curva cinética das extrações (valores constantes).

A tabela 2 apresenta os valores de rendimento para as extrações, em base seca, efetuadas com fluido subcrítico para Linhaça e também mostra a densidade do solvente nas diferentes condições. Observa-se que não há grande variação no rendimento das extrações, se destacando o ponto com maior temperatura e maior pressão.

Tabela 2: Rendimento das extrações de lipídios de Linhaça (BS) utilizando propano pressurizado como solvente com fluxo de $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

T (°C)	P (Bar)	R (%)	Densidade do solvente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
30	80	27,08	0,505
30	120	26,93	0,514
60	80	28,62	0,460
60	120	28,78	0,474
45	100	28,15	0,482

*Média da triplicata do ponto central. BS – Base seca.

Nos óleo de Linhaça, (Tabela 3) o 18:3n-3 se destacou, com 50% em média, variando de 458,11 a 485,73mg de AG/g de óleo, para o ponto +1,-1 e 0,0, respectivamente. A razão n-6/n-3 variou pouco, sendo que a menor foi 0,25 para o ponto 0,0 da extração com propano subcrítico e a maior 0,30 para o ponto +1,-1, ambas dentro do recomendado por autores, quando se trata de prevenção de doenças cardiovasculares. A presença de AGs linoleico e alfa-linolênico na dieta humana é de extrema importância, por participarem da rota de síntese de outros AG de cadeia longa, como DHA, DPA, que desempenham um papel importante, prevenindo inflamações e atuando na imunidade (PRATT e MATTHEWS, 2005, SIMOPOULOS, 2004).

Tabela 3: Quantificação de ácidos graxos para Linhaça em mg/g de lipídios totais, somatórios de AG e razão n-6/n-3.

AG	0,0	-1,-1	-1,+1	+1,-1	+1,+1
16:0	60,38 ^b ±0,39	60,88 ^{ab} ±0,28	61,05 ^{ab} ±0,26	63,74 ^a ±3,02	61,80 ^{ab} ±1,33
16:1n-9	1,09 ^{abc} ±0,03	1,04 ^{bc} ±0,04	1,00 ^c ±0,02	1,17 ^a ±0,06	1,06 ^{bc} ±0,03
18:0	59,11 ^c ±1,21	60,71 ^{bc} ±0,19	61,15 ^b ±0,81	60,65 ^{bc} ±0,35	61,76 ^a ±0,22
18:1n-9	215,91 ^b ±2,7	219,76 ^{ab} ±0,78	220,39 ^a ±0,85	220,53 ^a ±1,10	220,69 ^a ±1,67
18:1n-7	7,76 ^{abc} ±0,10	7,48 ^{bc} ±0,30	7,34 ^c ±0,20	8,08 ^a ±0,27	7,93 ^b ±0,04
18:2n-6	123,03 ^b ±0,4	123,25 ^{ab} ±0,85	123,32 ^{ab} ±0,41	135,94 ^a ±13,6	127,05 ^{ab} ±3,5
18:3n-3	485,73 ^a ±5,2	478,12 ^a ±1,37	478,25 ^a ±1,58	458,11 ^b ±18,2	469,21 ^{ab} ±6,7
24:0	1,07 ^{abc} ±0,01	1,02 ^{bcd} ±0,06	0,96 ^{cd} ±0,03	1,06 ^{abc} ±0,03	1,10 ^{ab} ±0,03
AGS	120,56 ^b ±1,2	122,61 ^{ab} ±0,34	123,17 ^{ab} ±0,85	125,45 ^a ±3,04	124,66 ^{ab} ±1,3
AGMI	224,76 ^b ±2,7	228,28 ^{ab} ±0,84	228,73 ^{ab} ±0,87	229,78 ^a ±1,13	229,68 ^a ±1,67
AGPI	608,76 ^a ±5,2	601,36 ^{ab} ±1,61	601,57 ^{ab} ±1,63	594,05 ^b ±22,7	596,26 ^b ±7,64
n-6/n-3	0,25 ^b ±0,01	0,26 ^{ab} ±0,01	0,26 ^{ab} ±0,01	0,30 ^a ±0,11	0,27 ^{ab} ±0,03

Média dos valores ± desvio padrão; Médias seguidas de letras diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). A codificação, 0, -1, +1 corresponde aos níveis

temperatura e pressão, respectivamente. AGS: somatório de ácidos graxos saturados. AGMI: somatório de ácidos graxos monoinsaturados. AGPI: somatório de ácidos graxos poliinsaturados.

4 CONCLUSÃO

Observou-se que o método de extração utilizado é eficiente e que as diferentes temperaturas e pressões não influenciaram significativamente no rendimento das extrações. Houve pouca variação significativa na quantidade de ácidos graxos, se destacando os pontos com temperatura mais baixa para os maiores índices de 18:3n-3.

REFERÊNCIAS

FREITAS L. S., OLIVEIRA J.V., DARIVA C., JACQUES R. A., CARAMÃO, E. B. Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds. **J. Agricultural and Food Chemistry**, 56, 2558-2564, 2008.

HARTMAN, L. & LAGO, R.C.A. Rapid determination of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice** 22, 475-477, 1973.

JOSEPH, J. D. E ACKMAN, R. G. Capillary column gas chromatography method for analysis of encapsulated fish oil and fish oil ethyl esters: Collaborative study. **Journal of Association of Official Analytical Chemists International**. 75:488- 506, 1992.

Pradhan, R. C., Meda, V., Rout, P. K., Naik, S., Dalai, A. K. Supercritical CO₂ extraction of fatty oil from flaxseed and comparison with screw press expression and solvent extraction processes. **Journal of Food Engineering** 98, 393–397, 2010.

PRATHY, S.G.; MATTHEWS, K. Super Alimentos: os incríveis efeitos de uma comida que pode mudar sua vida. Editora Prestígio Editorial, p.119-27, 2005.

REGNICOLI, G.F., MARCONI, O., PERRETTI, G. Supercritical Carbon dioxide and flaxseed oil like functional food. **Progress in nutrition**, 14 (1), 58-64, 2012.

SIMOPOULOS, A.C. Omega-6/omega-3 essential fatty acid ratio and chronic diseases. **Food Reviews International**, 20, 1, 77-90, 2004.

SOUZA, A., T.; BENAZZI, T., L.; GRINGS, M., B.; CABRAL, V.; SILVA, E., A.; CARDOZO-FILHO, L.; ANTUNES, O., C. Supercritical extraction process and phase equilibrium of Candeia (*Eremanthus erythropappus*) oil using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritic Fluids**. 47, 182-187, 2008.