

OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS ω -3 A PARTIR DE ÓLEO DE CASTANHA (*Umbrina canosai*) VIA COMPLEXAÇÃO COM UREIA

Patrick Peres da Silva

Acadêmico do curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande
patrickperes29@yahoo.com.br

Micheli Legemann Monte

Acadêmico do curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande

Luana Rodrigues Nobre

Mestranda em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande
lulu_nobre@hotmail.com

Luiz Antonio de Almeida Pinto

Professor da Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande

Resumo. Os óleos de pescado são ricos em ácidos graxos mono e poliinsaturados, sendo assim eles são utilizados como matéria prima para a preparação de concentrados de ácidos graxos insaturados (AGIs). A castanha (*Umbrina canosai*) é uma das espécies demersais mais abundantes, e intensamente exploradas no sul do Brasil. Desta maneira, em busca de alternativas viáveis para agregar valor aos resíduos gerados durante o processamento de castanha, este trabalho apresentou como objetivos extrair e refinar o óleo desses resíduos, e posteriormente realizar a hidrólise química e a complexação com ureia para produção de concentrados de AGIs. A complexação com ureia a partir do óleo branqueado de castanha apresentou um rendimento de fração líquida de 67%. Em relação ao percentual de ácidos graxos livres (%AGL) presentes nas frações complexada e não complexada, observou-se valores de 33 e 38 g/100g de ácido oléico, respectivamente, o que pode representar uma presença maior de AGPIs no óleo de castanha.

Palavras-chave: Ácidos graxos poliinsaturados. Óleo de pescado. Complexação com ureia.

1. INTRODUÇÃO

Os óleos de origem marinha, por constituírem uma importante fonte de ácidos graxos mono e poliinsaturados, são usados como material bruto para a preparação de concentrados de ácidos graxos insaturados (CREXI *et al.*, 2012).

Os concentrados de ácidos graxos insaturados (ω -3) podem ser produzidos por diversos métodos, sendo a complexação com ureia a técnica mais simples e eficiente para obter concentrados ω -3, sob a forma de ácidos graxos livres. Este método, também chamado de método da inclusão, baseia-se na separação pelo grau de instauração, onde os ácidos mais insaturados são menos complexados com a ureia (CARVALHO *et al.*, 2003; WANASUNDARA & SHAHIDI, 1999).

A castanha (*Umbrina canosai*) é uma das espécies demersais mais abundante e intensamente explorada da plataforma continental do sul do Brasil, desde o Rio de Janeiro até a província de Buenos Aires, na Argentina (HAIMOVICI *et al.*, 2006).

Desta maneira, em busca de alternativas viáveis para agregar valor aos resíduos gerados durante o processamento de castanha, este trabalho teve como objetivos extrair e refinar o óleo desses resíduos, e

posteriormente realizar a hidrólise química e a complexação com ureia para produção de concentrados de ácidos graxos insaturados.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada para a elaboração do óleo bruto de castanha (*Umbrina canosai*) foram vísceras, que foram obtidas em uma planta de processamento de pescado situada na cidade de Rio Grande – RS.

2.2 Metodologia experimental do processo termomecânico de farinha de pescado

O óleo bruto de castanha foi extraído de acordo com o procedimento descrito por Crexi *et al.* (2009), o qual constitui-se das seguintes etapas: moagem, cocção, prensagem e centrifugação.

2.3 Metodologia experimental do refino químico

O óleo bruto foi refinado através da metodologia descrita por Crexi *et al.* (2010). O refino seguiu as etapas de degomagem, neutralização, lavagem, desumidificação e branqueamento.

2.4 Obtenção de ácidos graxos livres

Os ácidos graxos livres foram obtidos a partir do óleo branqueado através da reação de hidrólise química descrita por Crexi *et al.* (2012), sendo a melhor condição do processo: concentração do catalisador de 22%, proporção molar óleo/álcool etílico de 1:39, temperatura de 60°C e tempo de 1 h.

A reação foi realizada com aproximadamente 100g de óleo branqueado de castanha, adicionando-se antioxidante BHT (400ppm) e solução de hidróxido de potássio em álcool etílico anidro, a reação

foi realizada em reator com agitação de 600 rpm e refluxo, sob vácuo de 400 mmHg.

Após o término da reação, a separação dos ácidos graxos livres foi realizada conforme procedimento descrito por Wanasundara & Shahidi (1999), sendo adicionada à mistura saponificada água destilada na quantidade de duas vezes o volume em relação à massa inicial de óleo. Para a extração da matéria insaponificável foi adicionado hexano (quatro vezes o volume de hexano em relação à massa de óleo inicial) este procedimento foi realizado duas vezes. A matéria insaponificável que contém hexano foi rejeitada.

A matéria saponificável foi acidificada (pH=1,0) com HCl 3N. Após a mistura foi transferida para um funil de separação, e os ácidos graxos foram extraídos com adição de hexano (duas vezes o volume em relação à quantidade inicial de óleo). A camada de hexano, contendo os ácidos graxos livres, foi seca com sulfato de sódio anidro e o excedente foi removido à 40°C sob vácuo, para recuperar os ácidos graxos livres.

2.5 Obtenção dos concentrados de ácidos graxos via complexação com ureia

Os ácidos graxos livres, obtidos através da reação de hidrólise, foram submetidos à complexação com ureia na relação molar ácido graxo:ureia de 6:1, tempo de cristalização de 14 h, temperatura de cristalização de -12°C e solução alcoólica de ureia 20% (p/p). Segundo Paim (2012), essas condições foram as que apresentaram melhores resultados para a obtenção de concentrados de ácidos graxos mono e poliinsaturados (AGMIs e AGPIs).

Para a obtenção dos concentrados de ácidos graxos insaturados foi utilizado um banho termostático (modelo Quimis Q-304-264, Brasil), com uma mistura de álcool e água para se atingir a temperatura de cristalização desejada. Na etapa de complexação com ureia, a mistura com os ácidos graxos e a solução de ureia em etanol

aquoso 95% foi aquecida à temperatura de 60 a 70°C, sob vácuo com agitação, até se obter uma mistura homogênea e límpida. Em seguida procedeu-se a etapa de cristalização.

A separação dos cristais formados da fração líquida foi realizada por filtração à vácuo. A fração líquida (fração não complexada) foi diluída com volume igual de água destilada e acidificada à pH 4-5 com HCl 6N, após adicionou-se volume igual de hexano e agitou-se a mistura por 1 h, transferindo-a então para um funil separador. A camada de hexano foi lavada com água destilada com igual volume, e em seguida a água de lavagem foi separada e descartada. Após foi adicionado sulfato de sódio anidro e o solvente restante foi removido à 40°C, sob vácuo.

Os ácidos graxos da fração complexada (cristais enriquecidos com ácidos graxos saturados) foram recuperados após a adição de igual volume de água destilada e acidificação à pH 4-5 com HCl 6N de maneira similar a fração não complexada. As duas frações foram pesadas e separadas, e a porcentagem de recuperação de cada uma foi calculada conforme Wanasundara e Shahidi (1999).

2.6 Determinação Rendimento e do percentual de ácidos graxos livres

Foi utilizada a metodologia da AOCS (1980) para determinação do percentual de ácidos graxos livres (Ca 5a – 40), presentes na fração complexada (cristais) e na fração não complexada (fração líquida). O método utilizado para a determinação de ácidos graxos livres foi através de titulação da amostra (diluída em uma solução de éter-álcool etílico) com uma solução de hidróxido de sódio, utilizando como indicador fenolftaleína. Os resultados foram expressos em percentual de ácido oléico. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os rendimentos percentuais (em massa) e o percentual de ácidos graxos livres (%AGL), obtidos nas frações sólidas (complexada) e na fração líquida (não complexada com ureia).

Tabela 1: Rendimentos e %AGL das frações complexada e não complexada após complexação com ureia.

Frações	Rendimento (%)	%AGL (%ácido oléico)
Complexada	33,0 ± 0,4	33,0 ± 0,2
Não Complexada	67,0 ± 0,6	38,0 ± 0,2

Valores médios ± erro padrão (n = 2). AGL: ácidos graxos livres.

Verifica-se através da Tabela 1 um maior rendimento da complexação com ureia para fração não complexada, que é enriquecida em ácidos graxos insaturados. Estes valores demonstram que o óleo de castanha deve possuir altos teores desses tipos de ácidos. Como pode ser observado na Tabela 1, a fração não complexada apresentou um %AGL maior que a fração complexada, o que pode significar uma presença maior de AGPIs. Porém, para confirmação do resultado seria necessário realizar análise do perfil de ácidos graxos através de cromatografia gasosa.

Resultados semelhantes aos alcançados no presente trabalho, foram observados por Paim *et al.*, (2012) que estudaram a concentração de ácidos graxos insaturados obtidos a partir de óleo de carpa (*Cyprinus carpio*), utilizando o método da complexação com ureia, onde foram obtidos rendimentos percentuais e %AGL da fração complexada de 34,6% e 35,9 g/100g ácido oléico, e da fração não complexada de 65,4%, e 35,8g/100g ácido oléico, respectivamente.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A complexação com ureia a partir do óleo branqueado de castanha apresentou um rendimento de 67% de fração líquida (não complexada). Em relação aos teores de ácidos graxos livres presentes nas frações complexada e não complexada pode-se observar valores de 33 e 38 g/100g em ácido oléico, respectivamente, o que pode representar uma presença maior de ácidos graxos poliinsaturados no óleo de castanha.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERGS (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul) e ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa) pela concessão das bolsas de estudos.

REFERÊNCIAS

American Oil Chemists Society (AOCS) (1980). **Official and Tentative Methods of American Oil Chemists' Society** (3rd ed.).

CARVALHO, P. O.; CAMPOS, P. R. B.; NOFFS, M. D.; OLIVEIRA, J. G.; SHIMIZU, M. T.; SILVA, D. M. Aplicação de lípases microbianas na obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados. **Química Nova**, v.26, nº. 1, p.75-80, 2003.

CREXI, V. T., SOUZA-SOAREZ, L. A.; PINTO, L. A. A. Carp (*Cyprinus carpio*) oils obtained by fishmeal and ensilage processes: characteristics and lipid profiles. **International Journal of Food Science & Technology**, v.44, p.1642–1648, 2009.

CREXI V. T., MONTE, M. L., SOUZA-SOARES, L. A.; PINTO, L.A.A. Production and refinement of oil from carp (*Cyprinus carpio*) viscera. **Food Chemistry**, v.119, p.945-950, 2010.

CREXI, V.T.; MONTE, M.L.; MONTE, M.L.; PINTO, L.A.A. Polyunsaturated fatty acid concentrates of carp oil: Chemical hydrolysis and urea complexation. **Journal the American Oil Chemistry Society**, v.89, p.329–334, 2012.

HAIMOVICI, M., ABSALONSEN, L., VELASCO, G., MIRANDA, L. V. Diagnóstico do estoque e orientações para o ordenamento da pesca de *Umbrina canosai* (Berg, 1895). In: Rossi-Wongtschowski, C. L. D. B.; Ávila-da-Silva, A. O.; Cergole, M. C. (Ed.) **Análise das Principais Pescarias Comerciais da Região Sudeste-Sul do Brasil: Dinâmica Populacional das Espécies em Exploração** – II. São Paulo: USP, 2006. 77-85 p.

PAIM, R.M.; MONTE, M.L.; RIZZI, J.; PINTO, L.A.A. Concentrados de ácidos graxos insaturados obtidos a partir de óleo de carpa (*Cyprinus carpio*) utilizando o método da complexação com ureia. **Vetor**, Rio Grande, v.22, n.1, p. 18-37, 2012.

WANASUNDARA, U.N.; SHAHIDI, F. Concentration of omega 3-polyunsaturated fatty acids of seal blubber oil by urea complexation: optimization of reaction conditions. **Food Chemistry**, v.65, p.41-49, 1999.