

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO RIO GRANDE DO SUL
UNIDADE CRUZ ALTA
CURSO DE BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

ESTELA MELO DE VARGAS

**ESTUDO SOBRE EXTRAÇÕES CONVENCIONAIS E NÃO CONVENCIONAIS DE
LICOPENO EM TOMATE**

Trabalho de conclusão de curso

**CRUZ ALTA
2021**

ESTELA MELO DE VARGAS

**ESTUDO SOBRE EXTRAÇÕES CONVENCIONAIS E NÃO CONVENCIONAIS DE
LICOPENO EM TOMATE**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Profa. Dra. Jussara Navarini.

**CRUZ ALTA
2021**

Catálogo de Publicação na Fonte

V297e Vargas, Estela Melo de.
Estudo sobre extrações convencionais e não convencionais de licopeno em tomate / Estela Melo de Vargas. – Cruz Alta, 2021.
46 f.

Orientadora: Prof. Dra. Jussara Navarini.

Monografia (Graduação) – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Cruz Alta, 2021.

1. Licopeno. 2. Técnicas de Extração. 3. Solventes Orgânicos. I. Navarini, Jussara. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por Laís Nunes da Silva CRB10/2176.

ESTELA MELO DE VARGAS

**ESTUDO SOBRE EXTRAÇÕES CONVENCIONAIS E NÃO CONVENCIONAIS DE
LICOPENO EM TOMATE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial para obtenção do título de
bacharel em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Jussara Navarini

Aprovado em...../...../.....

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^a Dr^a. Jussara Navarini
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS)

Prof^a Dr^a Bruna Klein de Moraes
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS)

Prof. Dr. Gilvane Souza de Matos
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por sempre me dar direção e sabedoria durante minhas escolhas.

A minha família que sempre esteve presente em todos os momentos de minha vida, perpetuando em mim um grande amor.

Agradeço aos meus grandes incentivadores professores que fizeram parte da minha formação acadêmica, em especial a minha orientadora Prof^a Dr^a Jussara Navarini por todas as suas contribuições inesgotáveis do saber que tive durante minha formação, por todo incentivo, dedicação, sempre com total disponibilidade que se fez necessária à sua presença junto a mim.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que convivi ao longo do curso e que de alguma forma contribuíram para minha formação.

RESUMO

O emprego de alimentos funcionais e nutracêuticos como frutas e verduras vêm aumentando na dieta da população, devido ao benefício que alguns componentes proporcionam ao organismo. Entre estes alimentos destaca-se o tomate (*Lycopersicon esculentum*), fruto carnoso, geralmente consumido de forma *in natura*, e utilizado nas indústrias alimentícias em diversos subprodutos. Além disso, possui uma grande quantidade de carotenoides, sendo licopeno o principal componente presente no tomate. Na literatura encontram-se descritos diversos processos de separação de compostos bioativos, como licopeno, os quais podem ser realizados de forma convencional e não convencional. Dessa forma, considerando a grande aplicabilidade do tomate na alimentação, bem como, suas propriedades funcionais e antioxidantes, este estudo objetivou realizar uma revisão bibliográfica entre as metodologias convencionais e não convencionais de extrações do licopeno presentes no tomate. Foram detalhadas a especificidade de cada técnica, evidenciando-se a interferência dos solventes orgânicos e as condições utilizados nas extrações. Portanto, verificou-se que as metodologias convencionais são bastante utilizadas devido a sua praticidade e seu baixo custo, ao contrário dos métodos não convencionais, os quais são técnicas relativamente pouco usadas devido ao alto custo. Por outro lado, os meios não convencionais são considerados como tecnologias mais limpas, pois empregam menor quantidade de solvente e menor gasto de energia. Notou-se também que o tipo de solvente interfere na extração de licopeno nas diferentes matrizes descritas, no entanto, observa-se que a escolha do solvente está atrelada ao método de extração e as suas condições.

Palavras-chave: Licopeno. Técnicas de Extração. Solventes Orgânicos.

ABSTRACT

The use of functional foods and nutraceuticals such as fruits and vegetables has been increasing in the population's diet, due to the benefits that some components provide to the body. Among these foods, the tomato (*Lycopersicon esculentum*) stands out, a fleshy fruit, usually consumed fresh, and used in the food industries in various by-products. In addition, it has a large amount of carotenoids, with lycopene being the main component present in tomatoes. In the literature, several processes for separating bioactive compounds, such as lycopene, which can be carried out in a conventional and non-conventional manner, are described. Thus, considering the wide applicability of tomato in food, as well as its functional and antioxidant properties, this study aimed to carry out a literature review between conventional and unconventional methods of lycopene extraction present in tomatoes. The specificity of each technique was detailed, showing the interference of organic solvents and the conditions used in the extractions. Therefore, it was found that conventional methodologies are widely used due to their practicality and low cost, as opposed to unconventional methods, which are relatively little used techniques due to their high cost. On the other hand, unconventional media are considered cleaner technologies, as they use less solvent and less energy. It was also noted that the type of solvent interferes with the extraction of lycopene in the different matrices described, however, it is observed that the choice of solvent is linked to the extraction method and its conditions.

Keywords: Lycopene. Extraction techniques. Organic Solvents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Seção transversal do tomate	14
Figura 2 - Estrutura química de carotenoides	16
Figura 3 - Estruturas dos isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> da molécula do licopeno	17
Figura 4 - Equipamento <i>Soxhlet</i>	20
Figura 5 - Diagrama de fases de uma substância pura.....	22
Figura 6 - Esquema do processo de extração supercrítica	22
Figura 7 - Processo de ruptura das paredes celulares.....	24
Figura 8 - Modelos de sistemas ultrassônicos.....	25
Figura 9 – Extrator por Líquido Pressurizado.....	27
Figura 10 - Localização da região de micro-ondas no espectro magnético.....	27

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

BDTD - Biblioteca de Digital de Teses e Dissertaoes

EAM – Extraao Assistida por Micro-ondas

EAU - Extraao Assistida por Ultrassom

EFS - Extraao por fluido supercrico

ELP – Extraao por Lquido Pressurizado

ESC – Extraao Supercrica

FAO – Sigla em Ingls para *Food and Agriculture Organization*

RL – Radicais Livres

RW – Sigla em Ingls para *Refractance Window*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 ASPECTOS GERAIS DO TOMATE	13
2.2 CAROTENÓIDES.....	15
2.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO	18
2.4 METODOLOGIAS CONVENCIONAIS	19
2.4.1 EXTRAÇÃO POR <i>SOHXLET</i>	19
2.4.2 EXTRAÇÃO POR MACERAÇÃO	21
2.5 MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS	21
2.5.1 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA – ESC	21
2.5.2 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM - EAU	23
2.5.3 EXTRAÇÃO POR LÍQUIDO PRESSURIZADO – ELP	26
2.5.4 EXTRAÇÃO POR MICRO-ONDAS (<i>MICROWAVE ASSISTED EXTRACTION</i>) - MAE	27
3 METODOLOGIA	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5 CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

O emprego de alimentos funcionais e nutracêuticos como frutas, verduras, leites entre outros, tem aumentado na dieta da população na última década, uma vez que os componentes presentes nesses alimentos auxiliam o nosso organismo. Assim, o termo funcional aplicado aos alimentos tem adotado uma conotação diferente de proporcionar um benefício fisiológico adicional, além daquele de satisfazer as necessidades nutricionais básicas (MARQUES, 2015).

Os alimentos nutracêuticos são definidos como qualquer substância considerada como um alimento ou parte dele, purificados e isolados e, que possua um efeito médico ou benéfico à saúde, o que inclui a prevenção e o tratamento de doenças (WRICK, 2005).

Entre esses alimentos destaca-se o tomate (*Lycopersicon esculentum*), que é cultivado em todo o mundo e seu consumo se dá na forma *in natura*. Além disso, pode ser cultivado para o consumo caseiro e para pequenas “feiras”, bem como em grandes cultivares, nos quais os tomates são destinados para as indústrias de processamento na produção de seus derivados, como por exemplo: extratos concentrados, molhos prontos, polpas, sucos, *ketchup*’s, tomate seco e geleias (FILGUEIRA, 2008).

O tomate é classificado como um fruto carnoso que agrega papel importante na pigmentação dos alimentos, pois possui uma grande quantidade de carotenoides como o licopeno, α e β -caroteno e a luteína, os quais, na maioria das vezes, são conhecidos pela sua coloração vermelho alaranjada (SHAMI e MOREIRA, 2004).

Em meio a esses carotenoides presentes no tomate, o licopeno é o que está em maior quantidade, apresentando propriedades antioxidantes, devido ao elevado número de insaturações presentes em sua estrutura química, tendo como função de proteger as células contra danos oxidativos. Este composto quando adicionado à dieta alimentar proporciona efeitos benéficos à saúde, tais como a redução de doenças crônicas tipo aterosclerose, câncer de próstata e mama, e diminui a chance de doenças relacionadas ao coração (MARQUES, 2015).

A biodisponibilidade do licopeno depende de vários fatores, que iniciam desde o tratamento durante o crescimento da planta, processos de colheita, estado de maturação, meios de transporte, armazenamento e a forma isomérica que o composto se encontra (SHAMI e MOREIRA, 2004).

O interesse por este tipo de composto (licopeno) se deve a suas propriedades biológicas, principalmente a atividade antioxidante, sendo que a sua extração é vantajosa para indústria alimentícia, bebidas, cosméticos e para ração animal. Além disso, as indústrias de alimentos e farmacêuticas tem substituído os corantes sintéticos pelos produtos naturais (VALDUGA et al., 2009).

Os processos de extração de compostos bioativos, como os carotenoides presentes nos alimentos são descritos na literatura por diversos processos, os quais serão descritos nos capítulos seguintes. Esses processos podem ser realizados de forma convencional e não convencional (ROCA, 2009).

A metodologia convencional é muito utilizada por ser simples e de baixo custo, não requerendo aparelhos sofisticados, entretanto possui algumas desvantagens, como: alto consumo de energia, baixa eficiência, longo tempo de processamento, além de requerer uma grande quantidade de solvente orgânico durante a extração. Dessa forma, recomenda-se utilizar solventes que pertençam às classes de compostos desejados para a extração, que sejam permitidas no campo alimentício, que ofereçam um rendimento suficientemente alto, e que sejam facilmente removíveis do produto (Community Directive 95/45/CE).

Sendo assim, o uso de novas técnicas ou métodos não convencionais são artifícios mais promissores, pois podem reduzir o uso de solventes orgânicos, evitando a degradação do composto desejado, além de reduzir o tempo e o gasto de energia. Entre as técnicas não convencionais mais conhecidas estão: a extração por ultrassom e a extração por fluido supercrítico e entre outras.

Considerando as informações citadas acima e tendo como base a grande aplicabilidade do tomate na alimentação, suas propriedades, bem como a importância dos seus compostos bioativos, como o licopeno, este estudo tem como objetivo geral realizar uma revisão bibliográfica entre as metodologias convencionais e não convencionais de extrações do licopeno presentes no tomate. Tendo como objetivos específicos: estudar os diferentes métodos de extração de licopeno em tomates; analisar os tipos de metodologia convencionais e não convencionais; estudar as principais características de cada técnica na extração de licopeno e suas vantagens e desvantagens e evidenciar a interferência do solvente e temperatura utilizados nas extrações.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo que versa sobre o referencial teórico, dissertar-se-á sobre a temática escolhida. Primeiramente, serão apresentados os aspectos gerais do tomate, na sequência, serão descritos sobre os carotenoides, especificamente o licopeno, onde serão apresentadas as suas características físico-químicas, bem como a sua distribuição na natureza, seus benefícios para o organismo. E, por fim, os métodos convencionais e não convencionais para a extração do licopeno.

2.1 ASPECTOS GERAIS DO TOMATE

O tomate é um fruto da família das *Solanáceas*, originário do Peru, Bolívia e do Equador. No século XVI foi levado para a Europa e aos poucos a sua cultura se espalhou pelos diferentes países. Era muito utilizado como um fruto de uso medicinal pelos povos antigos (FONTES e SILVA, 2002). Ele é considerado uma das hortícolas mais consumidas no mundo, tomando lugar de destaque na dieta dos consumidores, sendo que os principais países produtores de tomate são: Estados Unidos da América, a Rússia, a Turquia, a China, o Egito e a Itália (ROCA, 2009).

Em 2017, o Brasil ocupou a 9^o lugar no *ranking* mundial na produção tomateira. Em 2018, foram produzidas cerca de 4,5 milhões de toneladas, sendo as regiões que apresentaram maiores produções foram o Centro-Oeste e Sudeste, destacando os estados de Goiás e São Paulo (IBGE, 2019). Pode ser cultivado para o mercado, “*in natura*” (tomate de mesa), sendo que 75% da área plantada no Brasil são cultivares de tomate de mesa, onde seu cultivo requer tutoramento, ou seja, os tomateiros são estaqueados e caracterizados por colheitas múltiplas. Para o consumo industrial o cultivo ocorre sem tutoramento, de forma rasteira, com colheita única e mecanizada (FERREIRA, 2009).

No ramo do agronegócio, o tomate contribui no desenvolvimento regional e nacional, gerando fonte de renda para um grande número de produtores, movimentando assim as indústrias de embalagens, insumos, máquinas agrícolas e equipamentos para sua irrigação (MELO, *et al.*, 2005).

Carvalho e Pagliuca, (2007) ponderam que a expansão da procura do tomate seja ele fresco ou processado, não ocorreu apenas com a presença da mulher no

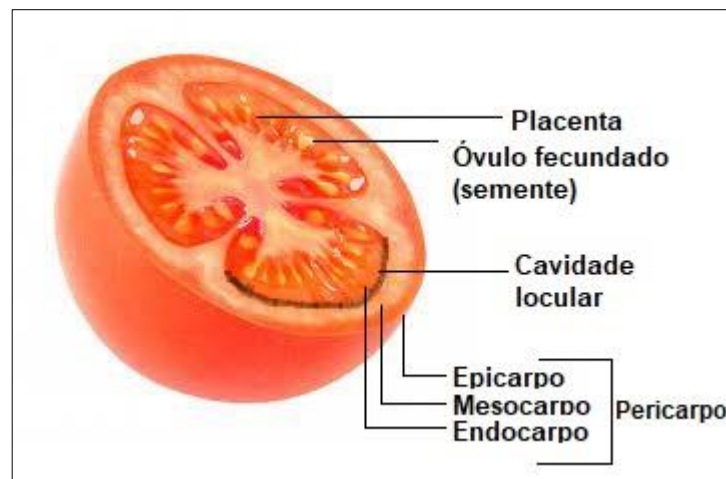
mercado de trabalho, mas também pelo aumento de redes de “fast-food’s”, lanchonetes, restaurantes e entre outros.

De acordo com *Codex alimentarius* (FAO, 2007), os tomates podem ser classificados em quatro grupos: redondo, achatado com sulcos, oblongo ou alongado e tomate cereja. Todos esses grupos possuem tolerâncias para que sejam comercializados, sendo as principais:

- Saudáveis e isentos de podridão ou deterioração que os tornem inadequados para consumo;
- Inteiros;
- Limpos e praticamente isentos de qualquer matéria estranha visível;
- Praticamente livres de pragas e danos causados por elas, que afetam a aparência geral do produto;
- Isentos de umidade externa anormal, exceto pela condensação resultante da remoção de uma câmara de refrigeração;
- Isentos de qualquer odor e / ou sabor estranho;

O fruto do tomate é classificado como uma baga, consistindo em um tipo de fruto carnudo que possui polpa e é dividido em pericarpo, lócus ou cavidades loculares e conteúdo locular (Figura 1):

Figura 1 - Seção transversal do tomate



Fonte: Site Freepik

O pericarpo apresenta três subdivisões:

- Epicarpo: pele mais externa, formada por finas células poligonais de cor amarelada;

- Mesocarpo: parte mais resistente do fruto, formada por células arredondadas contendo pigmentos (licopeno) e uma solução aquosa muito aromática (polpa);
- Endocarpo: as paredes que delimitam as cavidades loculares, que contém um líquido parenquimatoso, onde estão alojadas as sementes.

Além dos frutos serem classificados por formatos, eles também variam suas colorações durante o processo de maturação, podendo iniciar desde o amarelo, rosa, laranja até chegar à cor completamente avermelhada, significando que o fruto já está maduro (MARQUES, 2015).

De modo geral, a qualidade do fruto do tomate aos olhos dos consumidores está visualmente relacionada à sua firmeza e coloração. No entanto, a caráter técnico a maturação é essencial para coloração do fruto, pois é durante esse processo que ocorre as transformações fisiológicas e bioquímicas, induzindo outras mudanças como a de sabor, textura e aroma (CHITARRA *et al.*, 2005).

Assim, como os outros frutos e vegetais, o tomate é composto em quase toda a sua totalidade por água, chegando em 94%, restando apenas 6% de matéria seca, a qual inclui os açúcares solúveis, sólidos insolúveis em álcool, ácidos orgânicos, minerais (potássio, fósforo e o cálcio os mais representativos) e outros componentes como lipídios, vitaminas e pigmentos (ROCA, 2009).

2.2 CAROTENÓIDES

No passado, os carotenoides eram utilizados pelas indústrias alimentícias como corantes, com o propósito de repor a cor de algum alimento, a qual foi perdida durante o seu processamento e/ou armazenagem, na coloração de alimento incolor ou até mesmo utilizado para uniformizar a sua coloração (BARROS, 2015).

Hoje, o uso dos carotenoides atrai a atenção das indústrias de alimentos devido às suas propriedades benéficas, sendo utilizados em suplementos dietéticos, em alimentos enriquecidos, ração animal, produtos farmacêuticos e cosméticos (SHI *et al.*, 2013). Com isso a busca por produtos naturais e, conseqüentemente, a quantidade de estudos e pesquisas sobre os meios de obtenção dos carotenoides tem crescido expressivamente (PRADO *et al.*, 2014).

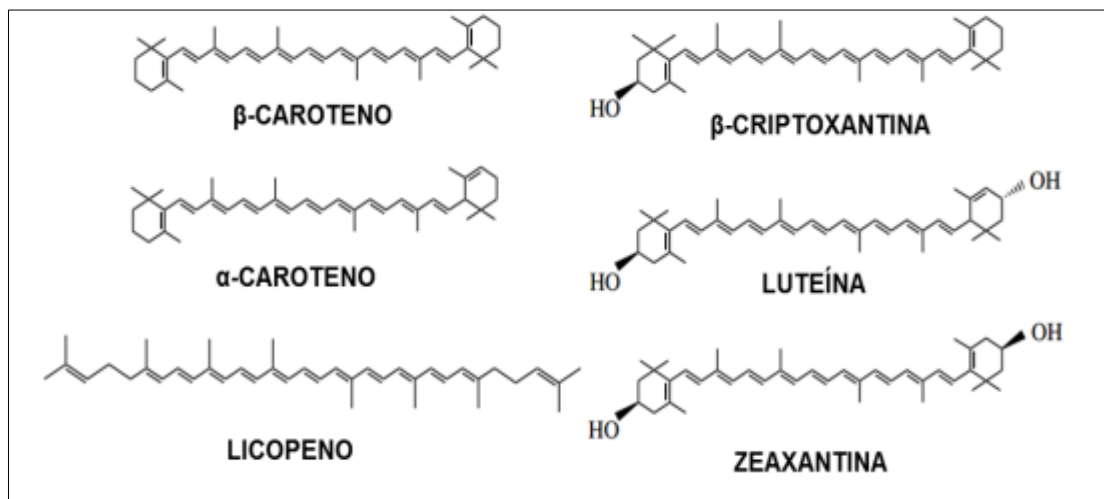
Entre as principais propriedades dos carotenoides, está a atividade antioxidante, que é a capacidade de sequestrar os Radicais Livres (RL), atrasando os

efeitos de oxidação, agindo de forma direta ou indireta sobre os sistemas enzimáticos (SHAMI e MOREIRA, 2004).

Os carotenoides são um grupo de compostos orgânicos com mais de 600 pigmentos naturais, extraídos a partir de plantas, algas, fungos, bactérias e vegetais, sendo que a coloração varia nos tons de amarelo até o vermelho. Dentre essa quantidade de pigmentos, o homem tem acesso a 40 carotenoides, provenientes a partir da dieta de frutas e vegetais (RODRIGUEZ-AMAYA *et al.*, 2008).

Eles são compostos tetraterpenos, os quais formam-se através da união de oito unidades de isoprenos, correspondendo uma cadeia carbônica poli-olefínica somando 40 carbonos. Além disso, possuem um grupo cromóforo, o qual é responsável por sua coloração (AMBRÓSIO *et al.*, 2006).

Figura 2 - Estrutura química de carotenoides



Fonte: Adaptado de Ambrósio *et al.* (2006)

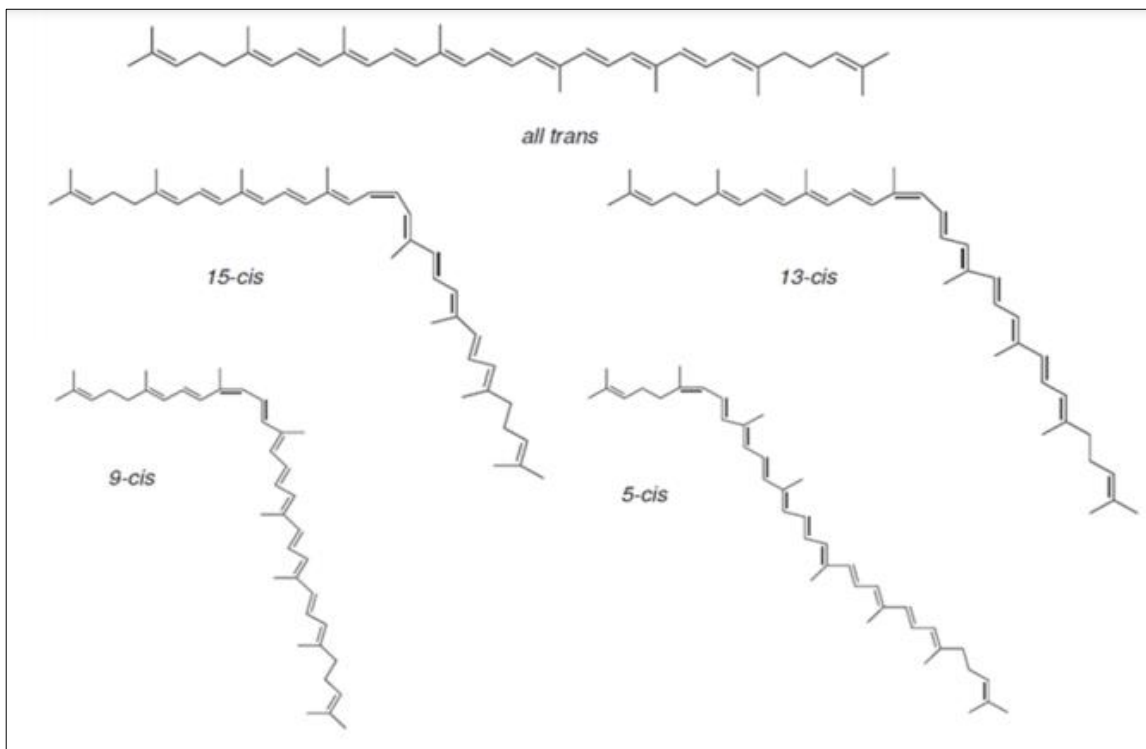
Os carotenoides encontram-se divididos em dois grupos: o primeiro grupo é composto por apenas átomos de Carbono (C) e Hidrogênio (H) formados por α -caroteno, β -caroteno e licopeno, considerados como moléculas de baixa polaridade; e o segundo grupo, que são chamados de grupo das xantofilas, pois são formados por derivados oxigenados dos carotenoides, como por exemplo, a luteína, a zeaxantina e a β -criptoxantina, conforme Figura 2 acima (AMBRÓSIO *et al.*, 2006).

Os carotenoides são compostos altamente insaturados e susceptíveis a isomerização e a oxidação; dessa forma, devem ser protegidos contra a presença de luz, oxigênio e temperaturas superiores a 40°C (PRADO *et al.*, 2014).

Dentre os carotenoides presentes nos alimentos, destaca-se o licopeno, o qual apresenta estrutura acíclica e simétrica, com onze ligações duplas conjugadas e duas ligações não conjugadas, onde as duplas ligações conjugadas estão dispostas de forma linear, fazendo com que este carotenoide seja extremamente hidrofóbico e lipossolúvel. Além disso, é sensível a variações de temperatura, pH e luminosidade, assim como os demais carotenoides (ROCA, 2009).

Dessa forma, o licopeno pode ser encontrado de duas maneiras: *cis* e *trans*. Sendo que o calor e exposição à luz levam a indução de isomerização da forma *trans* em diversas formas *cis*; tornando a forma *trans* termodinamicamente mais estável. Os isômeros *cis* (Figura 3) do licopeno têm propriedades químicas e físicas diferentes dos isômeros *trans*, sendo mais solúvel em óleos e solventes como os hidrocarbonetos (LOPES, 2014).

Figura 3 - Estruturas dos isômeros *cis* e *trans* da molécula do licopeno



Fonte: Marques (2015)

O nosso organismo não é capaz de sintetizar os carotenoides (licopeno), sendo assim, a sua obtenção se dá através da dieta alimentar. Ao contrário de outros carotenoides, o licopeno está presente em uma lista restrita de alimentos que apresentam cor vermelho-alaranjada (GROSS, 1991).

Sendo que a fonte mais concentrada em licopeno, na dieta humana, é a dos frutos de tomates maduros e seus subprodutos, como sucos, sopas, molhos e *catchups* e entre outros (SILVA *et al.*, 2011).

Quanto à biodisponibilidade do licopeno no organismo é um processo complexo, pois inclui a digestão, captação intestinal, absorção e distribuição nos tecidos. Segundo Moritz e seus colaboradores (2006 *apud* MARQUES, 2015), existem vários fatores que podem interferir na biodisponibilidade do licopeno, entre eles estão: a matriz alimentar; forma isomérica do licopeno; quantidade e o tipo de gordura dietética; processo de absorção; interações entre os carotenoides; presença de fibra alimentar e processamento de alimentos.

Shami e Moreira (2004), descreveram em seu estudo que a biodisponibilidade do licopeno presente no tomate está relacionada às suas formas isoméricas, ou seja, cerca de 79% a 91% do licopeno presente no tomate e em seus derivados encontram-se sob a forma do isômero *trans* (*trans*-licopeno), em contraste com os níveis de licopeno sérico e tissulares (corrente sanguínea), que se encontram em mais de 50% na forma de isômero *cis* (*cis*-licopeno). No entanto, o licopeno ingerido, na sua forma natural (*trans*-licopeno) é pouco absorvido por nosso organismo, mas estudos demonstram que o processamento térmico dos tomates e seus derivados melhoram a sua biodisponibilidade.

2.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

A extração de compostos naturais é um procedimento essencial na indústria de alimentos, pois estes compostos podem atuar como corantes, na elaboração de novos produtos e ainda podem ser utilizados na composição de suplementos alimentares. No entanto, a qualidade e a composição do extrato estão intimamente ligadas à técnica empregada para a sua obtenção.

Rodriguez-Amaya *et al.*, (2008), ao discutirem métodos de extração dos carotenoides apontam que existem diversos fatores que tornam esta uma prática de análise com dificuldades inerentes, sendo elas: a presença de um grande número de carotenoides; variabilidade qualitativa e quantitativa da composição do alimento; variação desigual dos carotenoides em um período de tempo na mesma amostra; sensibilidade dos carotenoides à isomerização e oxidação durante a análise ou durante o armazenamento da amostra para posterior análise.

Compostos bioativos provenientes de fontes naturais como de frutas e verduras podem ser extraídos através de várias técnicas e, na grande maioria, são utilizados solventes orgânicos com aplicação de elevadas temperaturas, Prado *et al.*, (2014), mencionam em seu trabalho que não existe uma regra única para extração com solvente que seja satisfatório, que isole todos os antioxidantes ou uma classe específica, no entanto, o autor descreve que o fator primordial para o sucesso no processo de extração é a escolha do solvente.

A Comunidade Européia (Community Directive 95/45/CE), estabelece os solventes que podem ser usados para a extração de corantes naturais para o uso alimentar, entre os recomendados estão: hexano (C₆H₁₄), etanol (C₂H₆O), acetona, (C₃H₆O), diclorometano (CH₂Cl₂), metanol (CH₄O), acetato de etila (C₄H₈O₂).

Como base nas informações citadas acima, a seguir serão abordados os principais métodos extração dos compostos bioativos, constituindo-se dos métodos convencionais e não convencionais, onde os métodos convencionais baseiam-se na utilização de solventes orgânicos, podendo ser com ou sem agitação e aquecimento, tais como: *Soxhlet* e a maceração.

Já as metodologias não convencionais, também são conhecidas com tecnologias verdes ou limpas. São técnicas rápidas, que reduzem ou eliminam a quantidade de solvente na extração sendo: extração supercrítica, extração assistida por ultrassom, extração por líquido pressurizado e extração assistida por micro-ondas.

2.4 METODOLOGIAS CONVENCIONAIS

2.4.1 Extração por *Soxhlet*

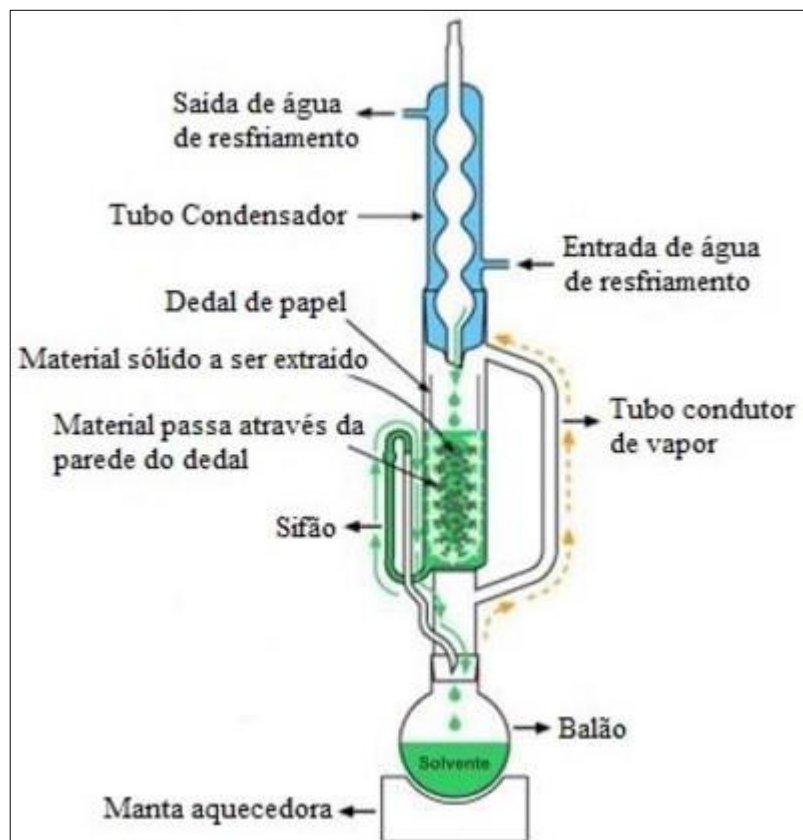
O extrator *Soxhlet* foi desenvolvido no ano de 1879 pelo químico alemão Franz Von Soxhlet, e a sua tecnologia foi considerada um método padrão por mais de um século. Inicialmente, o equipamento foi projetado para extrair apenas lipídios, mas com o passar do tempo o método foi se estendendo, podendo ser empregada para extração de diferentes compostos (COTTA *et al.*, 2009).

De acordo com Instituto Adolfo Lutz (2008), o extrator pode ser utilizado para todos os compostos que, nas condições da determinação possam ser extraídos com solventes orgânicos, como por exemplo, os diversos compostos bioativos provenientes de produtos naturais: carotenoides, clorofila e outros pigmentos, os

esteróis, fosfatídios, vitaminas do tipo A e D, além de óleos essenciais e ácidos graxos livres, ésteres de ácidos graxos, as lecitinas e ceras.

A Figura 4 abaixo demonstra que durante o processo a amostra fica em contato com o solvente, ocorrendo renovação contínua, sob refluxo. Esse processo de liberação extrativa leva em conta três etapas essenciais: penetração do solvente no tecido da matriz, formação de uma micela intracelular e a difusão do extrato na micela externa (COTTA *et al.*, 2009).

Figura 4 - Equipamento Soxhlet



Fonte: Costa et al., (2017).

Dessa forma, a técnica *Soxhlet* consiste na interação do solvente e do material onde o composto será extraído. Sendo assim, é necessário que seja analisado a polaridade do solvente, a sua difusão através da matriz e a interação entre eles (composto alvo e o solvente). (RODRIGUEZ-AMAYA *et al.*, 2008).

Esse método vem sendo empregado por muitos anos, é considerado como um método simples, não requer treinamento especializado e o custo do equipamento é relativamente baixo. No entanto, apresenta desvantagem em relação ao longo tempo da extração e a alta temperatura, sendo que esta pode causar degradação dos

compostos termo sensíveis e, além disso, o grande consumo de solvente orgânico (COTTA *et al.*, 2009).

2.4.2 Extração por Maceração

Extração por maceração também é considerada um processo muito simples. Consiste basicamente na extração da matéria-prima à temperatura ambiente, em um recipiente fechado, durante um período de tempo prolongado (horas ou dias). É um processo estático, onde há agitação e não ocorre a renovação do solvente (RODRIGUEZ-AMAYA *et al.*, 2008).

Em geral, para início da extração o material é fracionado em partículas pequenas a fim de aumentar a área de contato, facilitando a interação do solvente no seu interior. Após é adicionado o solvente na matriz e esta mistura é macerada até que todo composto alvo seja extraído. Esse processo é repetido por cerca de 2 a 3 vezes para que a extração seja eficiente. Para auxiliar nesse processo é feita agitação ocasional, a fim de aumentar a difusão e remover a solução centrada da superfície da amostra (RODRIGUEZ-AMAYA *et al.*, 2008).

A técnica de maceração é utilizada para análises quantitativas de extrações de carotenoides, sendo importantíssima para estudos de teores de carotenoides em uma matriz, no entanto, essa técnica não é aplicável em escalas industriais.

2.5 MÉTODOLOGIAS NÃO CONVENCIONAIS

2.5.1 Extração Supercrítica – ESC

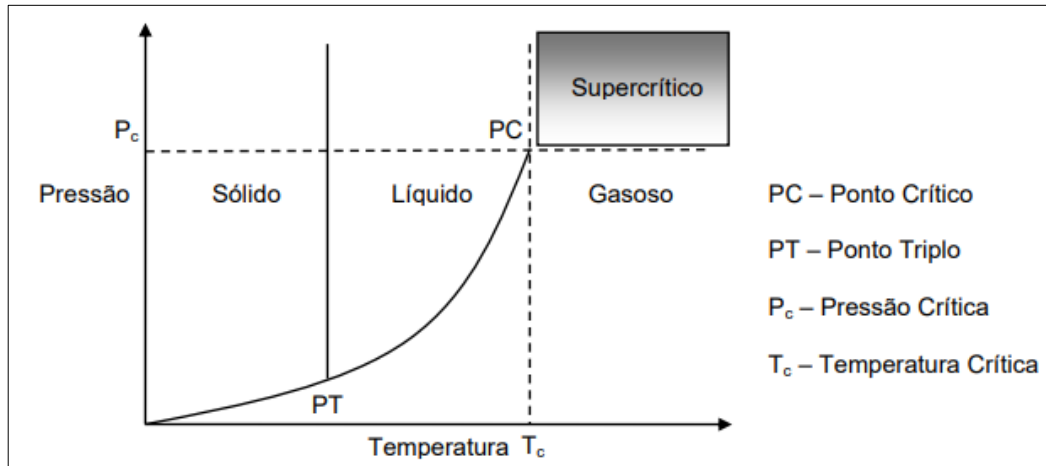
As extrações com fluidos supercríticos iniciaram a partir da descoberta de Hannay e Hogarth em 1879, mas foi o cientista Zosel quem exibiu a primeira patente fazendo a descafeinização do café.

Esse método é moderno, eficiente e são empregados gases, como o dióxido de carbono (CO₂). Além disso, emprega-se condições críticas de pressão e temperatura e co-solvente tais como, metanol e etanol, para melhorar rendimento de algumas substâncias, facilitando a extração (ROCA, 2009).

A pressão crítica é definida pela pressão máxima que um líquido é transformado em gás, através do aumento da temperatura, na qual a substância

atinge seu ponto crítico, ela é denominada como um fluido supercrítico (ROCA, 2009), conforme figura 5.

Figura 5 - Diagrama de fases de uma substância pura

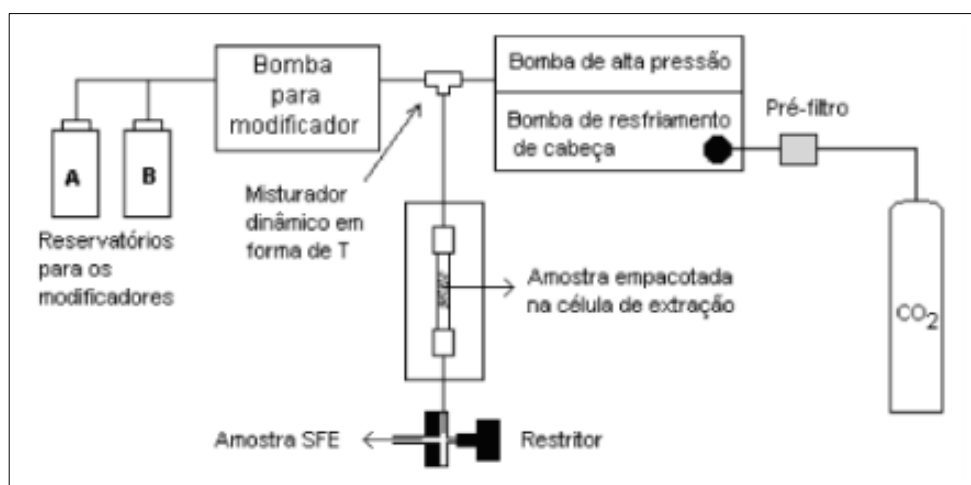


Fonte: Roca (2009)

A figura citada acima apresenta a existência de dois pontos particulares, sendo: ponto triplo onde concentram as três curvas das mudanças de fases (fase líquida, gasosa e sólida), e o segundo ponto é o situado ao extremo da curva de vaporização conhecida como zona fluida, supercrítica e/ou ponto supercrítico (SILVA, 2002).

O sistema de extração ESC é formado pelos seguintes componentes: tanque móvel de CO₂, bomba de pressurização do gás, recipiente e bomba para o co-solvente, forno que possua o recipiente de extração, controlador para manter a pressão elevada dentro do sistema e câmara de separação (Figura 6).

Figura 6 - Esquema do processo de extração supercrítica



Fonte: Oliveira (2014)

O início da extração ocorre quando o CO₂ pressurizado é fornecido através do compressor, passando por um pré-aquecedor, onde a temperatura elevada faz com que o CO₂ passe do estado líquido para o estado supercrítico. A medida em que o CO₂ flui no sistema passa pela matriz sólida localizada na câmara de extração formando uma mistura soluto-solvente, a qual atravessa a válvula de expansão à pressão reduzida, fazendo com que a capacidade de solvatação do gás diminua e o soluto precipita no frasco coletor (OLIVEIRA, 2014).

Em seu estudo, Shi *et al.*, (2007) compararam extrações com fluidos supercríticos com a extração convencional e concluíram que a extração com fluidos apresenta algumas vantagens sendo elas:

- Obtenção de produtos livre de solventes;
- Utilização de temperaturas baixas (evitando perdas das propriedades do produto);
- Utilização de solventes de baixa toxicidade (reduzindo os impactos ambientais);
- Fácil controle de penetração dos fluidos devido à seletividade de ajuste na temperatura e pressão;
- Redução no tempo de extração;
- Extração segura, sem causar riscos para o meio ambiente, devido a possibilidade de reutilização dos fluidos;
- Extrações com possibilidade de impedir a entrada de oxigênio no sistema, a fim de não oxidar o produto.

Não obstante, a técnica de ESC apresenta algumas desvantagens, sendo especificadamente: o alto custo de equipamentos e a periculosidade, dado que os equipamentos atuam à altas pressões e são mais onerosos que aqueles empregados em extrações convencionais, do mesmo modo que, não é de maneira econômica realizar extrações de produtos de baixo valor agregado e baixo rendimento (ANDREO *et al.*, 2006).

2.5.2 Extração Assistida por Ultrassom - EAU

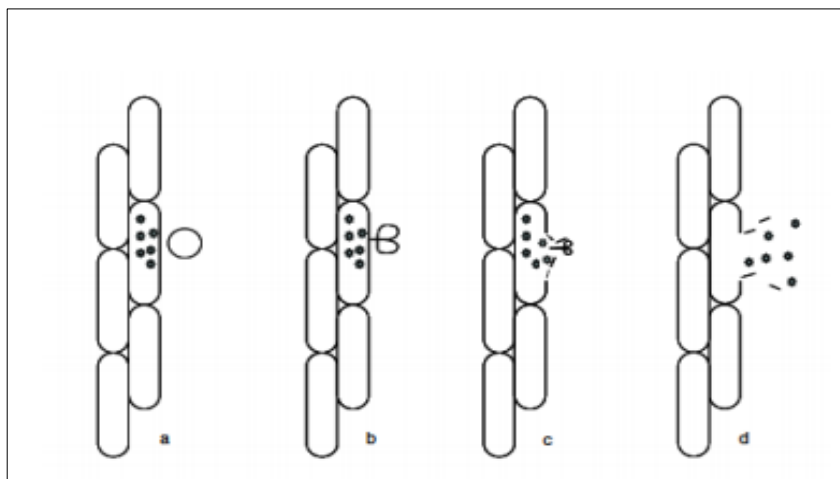
Considerada uma técnica emergente, também conhecida por ter efeito expressivo nos processos da indústria alimentícia e indústria química, por realizar extrações completas em minutos, com alta reprodutibilidade, além de possuir um

consumo reduzido de solvente, proporcionando pureza no produto final (CHEMAT *et al.*, 2011 *apud* PALSIKOWSKI, 2020).

Ultrassom são ondas sonoras que possuem altas frequências que variam de 20 kHz e 100 kHz, não são audíveis por humanos (ouvidos humanos varia de 16 Hz até 20kHz). Durante a extração ocorre o fenômeno chamado de cavitação acústica, acarretando na formação de bolhas que aumentam gradativamente de tamanho até sofrerem um colapso. Esse colapso gera uma onda de choques que circulam em meio líquido e como resultado produz impacto e aumento da tensão de cisalhamento. A temperatura e a pressão em nível microscópico durante o colapso podem alcançar valores por volta de 5000K e 50 MPa, e geram micro jatos direcionados à superfície da matriz (AZMIR *et al.*, 2013).

A partir dos micros jatos ocorre à ruptura das paredes celulares, diluição das membranas e perturbações das células, resultando na facilidade de penetração do solvente nas mesmas. A figura 7 demonstra o processo de ruptura, onde a bolha de cavitação é gerada perto da superfície do material (a), durante o ciclo de compressão, esta bolha colapsa (b), originando um micro jato direcionada para superfície da matriz (b e c). A alta pressão e temperatura envolvida no processo destroem as paredes celulares da matriz vegetal e seu conteúdo será liberado no meio (d).

Figura 7 - Processo de ruptura das paredes celulares

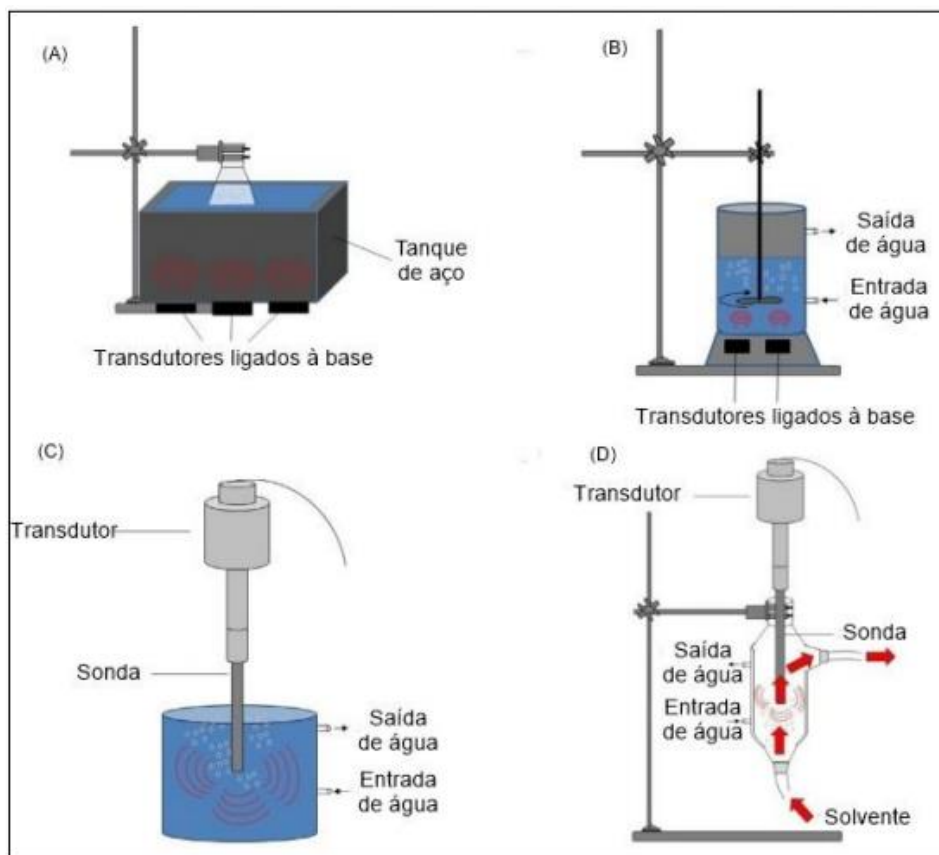


Fonte: Chemat *et al.*, (2011 *apud* PALSIKOWSKI, 2020)

Geralmente, as ondas ultrassônicas de alta frequência são aplicadas usando dois tipos de equipamentos, os banhos de ultrassom e as sondas ultrassônicas, os

dois sistemas são fundamentados por um transdutor como fonte de potência ultrassônica. O banho ultrassônico consiste em um tanque de aço inoxidável com um ou mais transdutores ultrassônicos, operam a uma frequência de cerca de 40 kHz e podem ser equipados com controle de temperatura (CHEMAT *et al.*, 2011 *apud* PALSNIKOWSKI, 2020).

Figura 8 - Modelos de sistemas ultrassônicos



Fonte: Chemat *et al.*, (2011 *apud* Palsikowski, 2020)

Na Figura 8 acima estão dispostas as imagens meramente ilustrativas dos Sistemas ultrassônicos utilizados, sendo a letra “A” - Banho ultrassônico, letra “B” - Extrator ultrassônico com agitação, “C” - Sonda ultrassônica e a letra “D” o Sistema contínuo com sonda ultrassônica.

A vantagem do banho ultrassônico é seu baixo custo. Possui maior disponibilidade de modelos e suporta um grande número de amostras que podem ser tratadas de forma simultânea. Já, o sistema de sonda possui dois inconvenientes: a baixa reprodutibilidade e baixa potência fornecida às amostras.

2.5.3 Extração por Líquido Pressurizado – ELP

A Extração por Líquido Pressurizado (ELP) é uma tecnologia que combina alta temperatura (até 200°C) e alta pressão (35-200 bar), aplicada juntamente com solventes líquidos para uma extração rápida e eficaz do composto alvo em matriz sólida. O uso de alta temperatura está diretamente relacionado à diminuição da viscosidade do solvente, o que leva à melhoria da sua capacidade de dissolver o composto de interesse. Com isso, ocorre o aumento da taxa de extração em comparação com as técnicas desenvolvidas à pressão atmosférica e temperatura ambiente (MUSTAFA *et al.*, 2011 *apud* CHADA, 2021).

O conceito da técnica ELP é baseado na aplicação de pressão para manter o solvente líquido, além do seu ponto de ebulição normal. A temperatura elevada da extração aumenta a solubilidade dos analitos e, por consequência, aumenta a taxa de transferência de massa, diminuindo a viscosidade e a tensão superficial dos solventes, melhorando o rendimento da extração (NASCIMENTO, 2015).

O solvente selecionado para o processo dependerá da natureza da matriz e do composto alvo. Dessa forma, o uso do solvente deve estar de acordo com a polaridade do analito e abaixo do seu ponto crítico. No entanto, a água pode ser utilizada como solvente único, esse processo é denominado como extração por água subcrítica, tendo como vantagem principal a eliminação total de solventes orgânicos do processo (MUSTAFA *et al.*, 2011 *apud* CHADA, 2021).

Em relação ao equipamento utilizado nesse tipo de extração, o mesmo pode atuar em dois modos, no modo estático ou dinâmico. No modo estático, é adicionado um volume fixo de solvente ao lado do substrato na câmara de extração. Neste processo, os fatores-chave são temperatura e tempo de extração. Como desvantagem, ocorre a saturação do solvente por ele não ser renovado, e a extração do composto pode não estar completa. Por outro lado, no modo de operação dinâmico, o solvente é bombeado de forma contínua para a câmara de extração, e esse processo acontece até que todo o composto alvo seja extraído da matriz (MUSTAFA *et al.*, 2011 *apud* CHADA, 2021). Abaixo está a Figura 9 meramente ilustrativa do extrator ELP.

Figura 9 - Extrator por Líquido Pressurizado

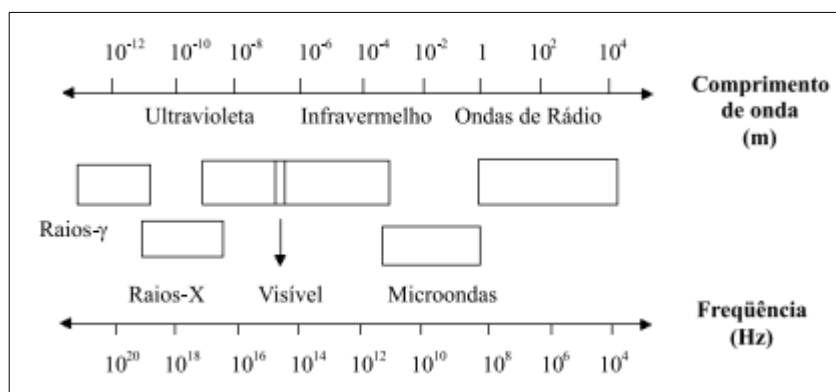


Fonte: Site Analiticaweb

2.5.4 Extração por Micro-ondas (*Microwave Assisted Extraction*) - MAE

Micro-ondas são campos eletromagnéticos em frequência que varia de 300 MHz a 300 GHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m, conforme Figura 10.

Figura 10 - Localização da região de micro-ondas no espectro magnético



Fonte: Sanseveriano (2002)

A técnica de Extração por Micro-ondas (*Microwave Assisted Extraction*) (MAE) é utilizada para facilitar a partição dos analitos da matriz da amostra para o solvente.

O princípio do aquecimento utilizando micro-ondas é fomentado no impacto direto em materiais polares (SANSEVERINO, 2002).

O aquecimento por MAE também é conhecido como aquecimento dielétrico e, basicamente, o sistema é composto por dois mecanismos, o de rotação de dipolo e condução iônica. Rotação dipolo ocorre quando a frequência de MAE é aplicada as moléculas as quais se alinham ao campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido às moléculas voltam a um estado desordenado e a energia que foi absorvida para orientação é dissipada na forma de calor (SANSEVERINO, 2002).

O mecanismo de condução iônica engloba a geração de calor através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes últimos com o solvente.

O rompimento através do método de micro-ondas acontece devido ao aumento da pressão interna causada pelo campo elétrico oscilatório aplicado, processo que tem facilidade de escalonamento, porém requer o uso de suspensões diluídas e ainda, possui alta demanda energética. A MAE ocorre em agregação com solventes, e a escolha do solvente depende da constante dielétrica do mesmo, na maioria das vezes altas constantes dielétricas facilitam o processo de extração (TSUKUI *et al.*, 2014).

3 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada pesquisa bibliográfica, onde realizou-se busca eletrônica de artigos, dissertações e teses sobre o tema. A busca foi realizada na base de dados da Scielo, Google Acadêmico, Portal da Capes e Biblioteca de Digital de Teses e Dissertações (BDTD). Dessa forma, buscou-se publicações científicas nacionais e internacionais relacionadas ao método de extração de licopeno em tomates. Para tanto, foram utilizados os descritores tais como: carotenoides e licopeno em tomates. Os resultados de cada um dos termos de busca foram cruzados entre si utilizando o operador booleano “AND” a fim de restringir a pesquisa aos resumos que apresentassem, ao mesmo tempo, os dois termos conjugados.

Foram selecionadas 27 publicações, que compreende o período de 1991 a 2021, os quais foram objetos de discussão. Inicialmente realizou-se leitura prévia a fim de determinar que publicações seriam proeminentes para compor este trabalho. Foram excluídas as pesquisas que não continham extração de licopeno em tomates e, assim resultaram em 08 publicações para a discussão. As referências bibliográficas de algumas pesquisas selecionadas foram aproveitadas para localizar outros trabalhos que abordassem o assunto em questão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo contempla a apresentação dos resultados e discussões obtidos por meio da análise de publicações nacionais que tratam da extração de licopeno em tomate por diferentes metodologias, com o intuito de destacar as contribuições e aspectos relevantes de cada técnica. Inicialmente, serão descritos os métodos de extrações convencionais: *Soxhlet* e maceração, conforme Quadro 1 e, posteriormente, os métodos não convencionais: extração supercrítica, extração assistida por ultrassom, extração por líquido pressurizado e extração assistida por micro-ondas (Quadro 2).

Quadro 1 – Publicações sobre extrações convencionais do licopeno em tomate

Amostra	Objetivo	Metodologia	Autor
Bagaço do tomate	Extraír e verificar a eficiência das técnicas convencionais de secagem.	Secagem em leito de jorro e estufa com circulação de ar seguido por extração por extrator de <i>Soxhlet</i> .	(Chada, 2021)
Resíduo do tomate	Extraír e caracterizar óleo proveniente do resíduo agroindustrial do tomate quanto aos rendimentos de extração por diferentes processos.	Extração por <i>Soxhlet</i> utilizando Solventes: hexano e éter de petróleo.	(Meleiro et al., 2021)
Minitomates desidratados	Analisar o processo de extração e quantificação de carotenoides do tomate cereja desidratado utilizando diferentes solventes, a fim de verificar o melhor solvente para o procedimento.	Extração por Maceração utilizando acetona/éter de petróleo, acetona/clorofórmio e acetona/hexano.	(Nellis et al., 2017)
Polpa do tomate	Definir o melhor solvente e avaliar a estabilidade de licopeno em relação à foto e termossensibilidade ao longo do tempo de armazenamento.	Extração por Maceração utilizando seis solventes: acetona, hexano, etanol, acetona-hexano (7:3), hexano: etanol (1:1), acetona-hexano (1:1).	(Silva, 2001).

Fonte: Autora (2021)

As extrações de compostos bioativos presentes nos alimentos podem ser realizadas por diferentes técnicas, as quais podem ser classificadas em convencionais ou não convencionais. Entre as convencionais podemos destacar a extração por *Soxhlet* e por Maceração, onde ambas utilizam solventes orgânicos ou combinação dos mesmos.

Recentemente, Chada (2021) realizou trabalho com a finalidade de verificar a eficácia da extração de licopeno empregando a extração convencional por extrator *Soxhlet*. Para isso, o autor utilizou bagaços de tomate previamente secos em leitos de jorro e em estufa com circulação forçada. Posteriormente, as amostras secas foram acopladas no extrator *Soxhlet*, utilizando a proporção soluto/solvente (acetato de etila ou etanol) 1:20 e tempo de extração de 6 horas.

A partir desse estudo, o autor concluiu que os extratos secos em leite de jorro proporcionaram maiores teores de licopeno e, em menor período de processo, quando comparados aos extratos obtidos por secagem em estufa com circulação de ar. Sendo assim, pode-se dizer que o método de secagem influenciou na extração, uma vez que a matriz seca em leite de jorro, proporcionou maior rendimento de licopeno. Assim, acredita-se que a diminuição nos teores de licopeno do extrato seco em estufa pode ser justificada pelo elevado tempo de secagem, 12 horas, o qual pode causar degradação excessiva dos compostos bioativos da amostra de bagaço de tomate.

Em relação ao solvente empregado, o pesquisador observou que quando utilizado o acetato de etila, foram obtidos maiores teores de licopeno do que com etanol. Sendo assim, sugere-se que esse comportamento pode ser justificado pela solubilidade do licopeno no solvente empregado, devido a sua maior afinidade ao acetato de etila.

Meleiro *et al.* (2021), também estudou a extração de um óleo rico em compostos bioativos, como o licopeno, proveniente de descarte agroindustrial do tomate (formado de cascas e sementes). Para tanto, os autores estudaram a extração por *Soxhlet* e pelo método de *Bligh & Dyer* (extração a frio), juntamente com os solventes, hexano e éter de petróleo. A quantificação do teor de carotenoides totais, expresso em licopeno, foi feita por espectrofotometria em UV-visível.

De acordo com os resultados encontrados pelos autores, a extração com extrator *Soxhlet* obteve maiores quantidades de licopeno presente no óleo extraído, uma vez que nesse tipo de extração emprega-se solvente, no qual a amostra

permanece imersa no mesmo a determinada temperatura, quando comparada pelo método a frio, uma vez que temperatura favorece a liberação do licopeno da matriz.

Proseguiu-se no estudo das extrações convencionais de compostos bioativos que empregam solvente orgânico, tal como a técnica por maceração. Essa técnica foi empregada por Silva (2021), que realizou um estudo no qual avaliou a eficiência de solventes orgânicos na extração de carotenoides no tomate, utilizando dois derivados do tomate, a polpa e o tomate parcialmente desidratados. Os solventes empregados foram a acetona, hexano, etanol e mistura destes, nas seguintes proporções: acetona-hexano (7:3); hexano-etanol (1:1) e acetona-hexano (1:1).

O processo constituiu-se em triturar as amostras junto com os solventes, utilizando-se 4 partes de cada solvente para uma parte de amostra. As misturas foram deixadas em maceração por 24 horas na ausência da luz e a temperatura ambiente ($22 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Após esse período, os extratos foram filtrados a vácuo e os resíduos reextraídos com a mesma relação amostra-solvente em mais duas etapas, com quatro repetições.

De acordo com os resultados obtidos pelo autor, a acetona foi o solvente com melhor poder extrator do pigmento para a polpa de tomate, enquanto que para o tomate parcialmente desidratado a mistura hexano-etanol apresentou melhor resultado. Já o etanol foi o solvente de menor eficiência na extração em ambas as amostras. Estes resultados encontrados estão em concordância com estudo de Gross (1991), no qual ele afirma que em matrizes que contenham uma porcentagem alta de água a extração é facilitada com solventes orgânicos polares como a acetona, metanol, etanol ou a mistura destes. No entanto, em matrizes secas a extração utilizando éter etílico ou éter de petróleo e com o auxílio de um triturador facilita a extração, sendo que o processo dessa extração deve ser repetido até que o resíduo fique incolor.

O uso da acetona como solvente se deve às suas características particulares de ter uma boa capacidade de dissolução do licopeno (PHINEY et al., 2017 *apud* INÁCIO, 2016) e, simultaneamente, ser miscível com água. Outras propriedades vantajosas adicionais deste solvente são o fato de ter um ponto de ebulição inferior ao do hexano ou éter de petróleo (SMALLWOOD, 1996 *apud* INÁCIO 2016), facilitando a sua recuperação, não formando misturas azeotrópicas com a água (GJINECI, 2016 *apud* INÁCIO, 2016).

Dessa forma, observa-se que a eficiência da extração do licopeno é determinada pelo tipo de solvente, e na forma da matéria-prima e seus derivados empregados. Sendo assim, constata-se que o rendimento das extrações de licopeno difere para cada solvente empregado em ambas as amostras estudadas, visto que a acetona foi o solvente que apresentou melhor capacidade extratora para polpa de tomate.

Ainda sobre o processo de extração por maceração, Nellis e seus colaboradores (2017), também utilizaram essa mesma metodologia ao quantificarem os carotenoides em minitomates desidratados. Para a extração foi empregada a acetona como solvente principal, e hexano, clorofórmio e éter de petróleo como segundo solvente. Inicialmente, a amostra foi colocada em contato com o solvente acetona e, na sequência realizada a maceração, filtrada e o extrato cetônico evaporado. Por fim, foi adicionado o segundo solvente para a lavagem com água destilada e posterior quantificação do resíduo.

Os autores concluíram que a combinação de acetona e hexano proporcionou maior quantidade de licopeno extraído. E que o hexano utilizado como segundo solvente favorece a extração do licopeno, pois tem maior afinidade com o mesmo quando comparado ao clorofórmio e éter de petróleo. Assim, como Silva (2021), o autor também pode constatar que acetona é o melhor solvente quando empregada a metodologia por maceração para a extração de licopeno.

Além da metodologia convencional, existem metodologias não convencionais que também podem ser empregadas na extração de licopeno, como observadas no Quadro 2 e descritas a seguir.

Quadro 2 - Literatura sobre extrações não convencionais do licopeno em tomate

Amostra	Objetivo	Metodologia	Autor(es)
Repiso do tomate	Testar o efeito do tempo de extração, da granulometria das partículas e do tratamento prévio de extrusão no rendimento de extração.	Extração por fluidos supercríticos e extração com solvente orgânico <i>n</i> -hexano.	(Domingos, 2009)
Repiso do tomate	Verificar a qualidade superior do tomate nacional no que diz respeito ao teor de licopeno.	Extração de licopeno por CO2 supercrítico.	(Roca, 2009)
Licopeno puro e em tomates	Avaliar o efeito direto do ultrassom em licopeno; e em tomates para avaliar os efeitos diretos e indiretos do ultrassom.	Extração assistida por ultrassom usando um banho ultrasônico e um ultrassom tipo sonda.	(Oliveira et al., 2014)
Rejeitos de tomate	Viabilizar a obtenção de extratos enriquecidos de biomoléculas de interesse a partir dos rejeitos vegetais descartados em feiras livres.	Extração assistida por ultrassom com secagem por liofilização e outra por <i>Refractance Window</i> , juntamente com os solventes na proporção de 50% de etanol:oleína.	(Melo, 2018)
Bagaço do tomate	Verificar a eficácia das técnicas não convencionais de secagem (leito de jorro) juntamente com as extrações não convencionais.	Extração Assistida com Micro-ondas e Extração com Líquido Pressurizado.	(Chada, 2021)

Fonte: Autora (2021)

A extração por fluidos supercríticos é uma técnica de extração por solvente, no qual, este encontra-se em condições de pressão e temperatura acima do seu ponto crítico, tal como o dióxido de carbono (CO₂). Sendo assim, Domingos (2009) estudou a extração de licopeno de repiso de tomates utilizando extração por fluidos supercríticos e extração com solvente orgânico, *n*-hexano, avaliando a eficácia da extrusão, como pré-tratamento, das amostras de repiso de tomate.

Neste trabalho, a autora utilizou três tipos de amostras: amostra extrusada e não moída, amostra extrusada/moída e não extrusada/moída. A autora pode constatar que extração de licopeno com *n*-hexano apresentou maior rendimento para a amostra extrusada e não moída, quando comparada com as amostras extrusada/moída e não extrusada/moída, obtendo-se assim 23,5 mg/100g m.s de licopeno.

Para a extração supercrítica, a amostra de repiso não extrusada e moída obteve maior rendimento, ou seja 9,7 mg/100 g m.s de licopeno. Sendo assim, pode-se dizer que o tamanho das partículas da amostra influencia neste tipo de extração, uma vez que aumenta a recuperação de compostos lipofílicos por ruptura nas paredes celulares e, portanto, amplia a área superficial de contacto com o CO₂. Também pode-se constatar que a extrusão não contribui para o aumento da liberação de licopeno da amostra e, sim, para a liberação de outros compostos que não o licopeno, continuando parte deste retido na matriz vegetal, como observado.

A autora ainda relata que a umidade da amostra é um fator importante na extração por fluido supercrítico, pois neste mesmo estudo, a amostra de repiso não extrusada e moída apresentou menor umidade (3%) que as demais e, por isso, foi possível obter maior rendimento. Este fato é explicado pela maior solubilidade da água no CO₂ quando comparada com o licopeno, o que faz com que possa estabelecer-se na extração uma competição entre a água e os carotenoides presentes na amostra.

Em 2009, Roca verificou a qualidade superior do tomate nacional no que diz respeito ao seu teor de licopeno. Assim, a partir de repiso de tomate empregando extração supercrítica de CO₂, o autor buscou avaliar a temperatura, a concentração de etanol e de azeite como co-solventes.

O método proposto teve como limites de temperatura mínima de 40°C e máxima de 75°C, pois acima desta temperatura compostos presentes no extrato podem sofrer degradação. Além disso, foi adicionado como co-solvente o etanol e o azeite nas proporções mínima 0 e máximo 10%. Antes de iniciar a extração as amostras foram secas por liofilização, trituradas e crivadas para uniformização das partículas.

A partir dos dados da pesquisa, o autor verificou que a temperatura ótima de extração supercrítica de licopeno é de 50°C e, que o azeite empregado como co-solvente aumenta de forma significativa o rendimento da extração de licopeno quando comparado com o etanol, visto que a transferência do licopeno para o azeite se deve a grande solubilidade do mesmo em matrizes apolares como o azeite, pois este pode ser substituído pelo uso de solventes orgânicos como os hidrocarbonetos: benzeno, hexano e entre outros.

É notável na literatura vários estudos sobre o processamento do tomate utilizando algum tipo de óleo vegetal para melhor liberação do seu potencial benéfico, como a pesquisa de Costa *et al.* (2004, *apud* RODRIGUEZ-AMAYA, 2014), que afirma que o licopeno é melhor absorvido quando preparado com algum tipo de óleo vegetal, onde recomenda-se que durante o cozimento a temperatura não ultrapasse os 120°C.

Dando continuidade a descrição dos métodos não-convencionais, podemos destacar também a extração por ultrassom, a qual é uma técnica viável para obtenção de compostos bioativos de frutas e legumes. Dessa forma, Oliveira e seus colaboradores (2014) estudaram o efeito direto do ultrassom em amostra de licopeno puro e em purê de tomates. Inicialmente, foram realizados estudos para avaliar a estabilidade do licopeno puro variando a densidade de potência, pressão e temperatura. Os autores concluíram que o uso de ultrassom nas soluções de licopeno puro não provoca alteração expressiva na concentração do composto.

A partir disso, os autores estudaram os efeitos indiretos do ultrassom no processamento de tomate e seu efeito na extração de licopeno. Foram avaliados através da sonicação do purê de tomate, onde o licopeno pode ser afetado diretamente pelo ultrassom ou, indiretamente através da reação de outros compostos presentes na matriz do fruto. Para tanto, foram feitos dois banhos ultrassônicos com diferentes frequências, de: 25 kHz, 150 W, 2,7 L e em 19 kHz, 170 W, 2,7 L e outra com um ultrassom de sonda 18 kHz em 5 níveis de potência diferentes (100, 200, 300, 400 e 500 W). Todos os testes foram realizados em três temperaturas diferentes: ambiente, de 40 e 60°C. Sendo assim, os autores concluíram que a concentração de licopeno no purê de tomate diminuiu com o aumento da temperatura, ocorrendo uma ligeira diminuição a 40°C e alta densidade de potência (5000 W/L) e uma expressiva degradação do licopeno a temperatura de 60°C e densidades de potência que variaram de 1000 a 3000 W/L.

Dessa forma, compreende-se que a aplicação de ultrassom não apresenta um efeito direto sobre a estabilidade do licopeno e, que para evitar perdas do composto é imprescindível avaliar as condições de temperaturas, frequência e densidade da potência.

Melo (2018), também empregou metodologia de ultrassom para avaliar os compostos bioativos obtidos de rejeitos, a partir de frutos de tomates. O processo consistiu na lavagem e retirada de sementes e processamento. Na sequência, parte das amostras foram secas por liofilização e outra por *Refractance Window* (RW – método de secagem que utiliza água para fornecer a energia necessária para secagem da amostra). Após, as amostras foram submetidas à extração por ultrassom onde foram utilizados como solventes a oleína de palma (100%), etanol (100%) e oleína de palma/etanol (1:1), à temperatura de $30 \pm 1^\circ\text{C}$, frequência de 20kHz.

Segundo a autora, foi possível evidenciar que houve uma diferença nos tipos de secagem, sendo que o método de *Refractance Window* conservou a biodisponibilidade do licopeno na extração ultrassônica, esse comportamento de biodisponibilidade ocorre devido ao método RW ser uma técnica que utiliza aquecimento para secagem da amostra e também promove a ruptura das paredes celulares, diminuindo a interação do licopeno com o tecido vegetal, tornando-o mais acessível. Além disso, esse tipo de secagem altera seu ajuste da forma *trans* licopeno para a forma *cis licopeno*. Lopes (2014) relata que os isômeros *cis* do licopeno tem propriedades químicas e físicas diferentes dos isômeros *trans*, tornando-os mais solúvel em óleos e solventes como os hidrocarbonetos.

Quando analisado o tipo de solvente, a pesquisadora verificou que na extração assistida por ultrassom os solventes na proporção de 50% de etanol:oleína resultaram em maiores níveis de extração de carotenoides e antioxidantes. Percebe-se assim, que o uso de co-solventes durante as extrações, como foi o caso da oleína, são de suma importância, pois otimizam a extração de compostos bioativos, especialmente com fins alimentício, conforme exemplificado acima por Lopes (2014).

Por fim, outra forma de extrair os compostos bioativos presentes nos tomates são as extrações por líquido pressurizado (ELP) e as técnicas de extrações assistidas por micro-ondas, onde ELP envolve a utilização de solventes líquidos a temperatura e pressão elevadas, e a MAE baseada na influência da radiação sobre a matéria, aquecendo todo o volume de amostra instantaneamente e sem dissipar calor para o ambiente externo.

Estes procedimentos foram aplicados no estudo de Chada (2021), juntamente com estudos de outras metodologias de extração já mencionadas acima. Estando a técnica MAE na temperatura de 90 °C, mistura de solvente etanol/acetato de etila (9:1) durante 3 minutos de operação, e para ELP foi empregada a temperatura de 90 °C, mistura de solvente etanol/acetato de etila (1:1) e vazão de 2 mL·min⁻¹, durante 50 minutos de extração.

A partir do estudo conclui-se que a técnica por ELP apresentou menores teores de licopeno quando comparado com os extratos obtidos por micro-ondas, segundo a autora esse resultado deu-se devido ao menor tempo de processo da extração assistida por micro-ondas (3 minutos de extração) em comparação a técnica por líquido pressurizado (50 minutos de extração), o que pode ter ocasionado a degradação dos compostos de interesse.

Entende-se, portanto, que a partir da presente pesquisa desenvolvida, pode-se constatar que para a extração de licopeno existem diversas metodologias, as quais requerem conhecimentos prévios da matriz a ser extrair, do solvente e também da metodologia a ser empregada para que se possa obter bons resultados.

5 CONCLUSÃO

Tendo em vista que o objetivo deste estudo foi estudar as diferentes metodologias empregadas para extração de licopeno, sendo assim, pode-se concluir que:

As metodologias convencionais são bastante utilizadas devido a sua praticidade e seu baixo custo, ao contrário dos métodos não convencionais, os quais são técnicas relativamente pouco usadas, devido ao alto custo. Por outro lado, os meios não convencionais são considerados como tecnologias mais limpas, pois empregam menor quantidade de solvente e menor gasto de energia.

Também foi possível concluir que o tipo de solvente interfere na extração de licopeno nas diferentes matrizes descritas, no entanto, observa-se que a escolha do solvente está atrelada ao método de extração e as suas condições. Contudo, o emprego de óleo vegetal tem sido descrito na literatura como um importante co-solvente na extração do licopeno, devido a interação deste com a matriz a ser extraída.

Por fim, percebe-se que não há um método universal para extração de licopeno, uma vez que devem ser avaliados as alternativas para escolha do mais adequado, principalmente a nível industrial.

Com base na pesquisa apresentada acima, o estudo deixa uma proposta para trabalhos futuros: realizar uma pesquisa na literatura sobre as técnicas de quantificação dos compostos bioativos, juntamente com uma pesquisa experimental, para avaliar a interação de óleos vegetais, como um co-solvente, atuando na biodisponibilidade e liberação dos compostos antioxidantes (licopeno).

REFERÊNCIAS

- AMBRÓSIO, C.L.B., CAMPOS, F.A.C., FARO, Z.P. Carotenoides como alternativa contra a hipovitaminose A. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 2, p. 223-243, 2006.
- ANDREO Denise, JORGE Neuza. **Antioxidantes naturais: técnicas de extração**. 2006. Curitiba, v. 24 n. 2, p. 319-336, jul./dez., 2006.
- AZMIR, J.; ZAIDUL, I. S. M.; RAHMAN, M. M.; SHARIF, K. M.; MOHAMED, A.; SAHENA, F.; JAHURUL, M. H. A.; GHAFOR, K.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M. **Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review**. Journal of Food Engineering, v. 117, n. 4, p. 426–436, ago. 2013.
- BARROS, H.D.F.Q. **Extração supercrítica combinando duas diferentes fontes naturais para obtenção de óleo especial enriquecido com carotenoides**. 2015, 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.
- CARVALHO, J.L. PAGLIUCA, L.G. Tomate, um mercado que não para de crescer globalmente. **Revista Hortifruti Brasil**, n. 58, p. 6-7, 2007.
- CHADA, P.S.N. **Obtenção de licopeno do bagaço de tomate industrial “*Solanum lycopersicum L.*” por técnicas não convencionais de extração e secagem**. 2021, 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.
- CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA A.B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças fisiologia e manuseio**. 2 ed. Lavras: UFLA, 2005.
- COSTA J.A.P., MATIAS A.G.C. **Câncer de próstata e a relação quimiopreventiva do licopeno**. 2014. Brasília, v.8, n.4, p. 223-238, 2014.
- COTTA, J.A.O., REZENDE, M.O.O., LANDGRAF, M.D. Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. **Química Nova**, v. 32 ed. 8, 2026-2033, 2009.
- DOMINGOS, S.F.S. **Extração supercrítica de compostos bioativos a partir de repiso de tomate**. 2009, 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) – Instituto Superior de Agronomia Universidade Técnica Lisboa, Lisboa, 2009.
- FERREIRA, M.D. Os produtores podem alimentar o mundo. **Colheita e pós-colheita do tomate de mesa: avanços e desafios**. DBO Agrotecnologia. São Paulo, v. 6, n. 21, p. 14-16, 2009.
- FILGUEIRA, F.A.R. **Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças**. 3 ed. Viçosa: UFV, 2008.

FONTES, P.C.R. e SILVA, D.J.H. **Produção de Tomate de Mesa**. 1 ed. Viçosa: Aprenda Fácil, 2002.

GROSS, J. **Pigments in vegetables: chlorophylls and carotenoids**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 351p. 1991.

INÁCIO Inês, A. **Fortificação do azeite extraído de bagaço de tomate**. 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar) – Faculdade de Ciência e Tecnologia Universidade de Nova Lisboa, Nova Lisboa, 2016.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análises de alimentos**. 4ª ed. (1ª Edição digital), 2008. 1020 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/2415/epag_2019_jan.pdf. Acessado em 20 de outubro de 2020.

COSTA, K. Á., GUIMARÃES, A. C. R., REIS, M. M., SANTANA, C. S. A. Estudo do processo de lixiviação controlada da escória de aciaria em extrator *soxhlet* visando emprego em pavimentos. **Revista Matéria**. v. 22, n. 02. 2017.

LOPES, C.I.I. **Ação do Licopeno na prevenção e tratamento do cancro da próstata**. 2014. Dissertação (Mestrado Integrado em Medicina) - Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

MARQUES, C. S. S. **O licopeno como composto bioativo do tomate**. 2015. 66f. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Tecnologia Alimentar) - Escola Superior Agrária de Viseu do Instituto Politécnico de Viseu, Portugal, 2015.

MELEIRO, C.H.A., MELEIRO, L.A.C., MENDES, M.F., NASCIMENTO, M.R.F., TEIXEIRA, B.A. Caracterização de óleo rico em compostos bioativos extraído do descarte das agroindústrias de tomate. **Brazilian Journal Health Review**. Curitiba, 2021, v. 4 n. 1, p. 646-660. 2021.

MELO, G.C.S. **Uso de métodos não convencionais visando a obtenção de extratos naturais enriquecidos de biomoléculas a partir de rejeitos vegetais descartados em feiras livres**. 2018, 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.

MELO, P.C.T., VILELA, N.J. **Desafios e perspectivas para acadeia brasileira do tomate para o processamento industrial**. Horticultura Brasileira, Brasília, v. 23, n. 1, p. 154-157, jan/marc. 2005.

NASCIMENTO Renata, L. **Carotenoides de descarte de vegetal folhoso: obtenção e potencial antioxidante**. 2015. Dissertação (Mestrado em Alimentos, Nutrição e Saúde) - Universidade Federal da Bahia, 2015.

BARROS, Helena. D. F. Q. **Extração supercrítica combinado duas diferentes fontes naturais para obtenção de óleo especial enriquecido com carotenoides.** 2015, 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2015.

NELLIS, S.C., CORREIA, A.F.K., SPOTO, M.H.F. Extração e quantificação de carotenoides em minitomate desidratado (*Sweet Grape*) através da aplicação de diferentes solventes. **Brazilian Journal of Food technology.** Campinas, v. 20, 2017.

OLIVEIRA, D.S. **Nova metodologia para extração de compostos fenólicos de vinho tinto e avaliação da estabilidade dos extratos obtidos.** 2014. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa, Viçosa, 2014.

OLIVEIRA, V.S., RODRIGUES, S., FERNANDES, F.A.N Efeito do ultrassom de baixa frequência de alta potência de processamento na estabilidade do licopeno puro e em tomates. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química.** 2014.

ORGANIZACIÓN DE LA AGRICULTURA Y LA ALIMENTACIÓN DEL NACIONES UNIDAS. Comisión del Codex alimentarius. **NORMA PARA EL TOMATE.** Conjunto FAO/Programa de normas alimentarias de OMS. Disponível em: https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/es/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B293-2008%252FCXS_293s.pdf Acesso em: 22 mai. 2019.

PALSIKOWSKI, P.A. **Avaliação de métodos de extração de compostos bioativos das folhas de pata de vaca (*Bauhinia forficata* subespécie pruinosa).** Tese de Doutorado Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2020.

PARLAMENTO EUROPEU E CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA DIRETIVA 95/45/CE DA COMISSÃO. **Estabelece critérios de pureza específicos dos corantes que podem ser usados nos géneros alimentícios.** Jornal Oficial da União Europeia L0045/1-42, de 25 de julho de 1995.

PRADO, J.M., VEGGI, P.C., MEIRELES, A.A. Extraction Methods for Obtaining Carotenoids from Vegetables. **Current Analytical Chemistry.** Campinas, v.16. n.5. p. 29-66, 2014.

ROCA M.G.G. **Valorização do tomate nacional Extração de licopeno por CO2 supercrítico a partir de repiso de tomate.** 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) - Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B., KIMURA, M., AMAYA-FARFAN, J. Fontes de carotenóides: tabela brasileira de composição de carotenóides em alimentos. **Ministério de Meio Ambiente/Secretaria de Biodiversidade e Florestas,** Brasília: MMA/SBF, 2008.

SANSEVERINO, Antonio Manzolillo. **Micro-ondas em Síntese Orgânica.**

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-900 Rio de Janeiro – RJ.

SHAMI, N.J.I.E., MOREIRA, E.A.M. Licopeno como agente antioxidante. Campinas, 2004, **Revista de Nutrição, Campinas**, v.17, n.2, abr./jun., 2004.

SHI, J., Mittal, G., KIM, E., XUE, S. J. (2007). Solubility of Carotenoids in Supercritical CO₂. **Food Rev. Int.**, 23:4: 341–371, 2007.

SHI, X., WU, H., XUE, S.J., WANG, D., WANG, W., CHENG, A., GONG, Z., CHEN, X., WANG, C. Effect of modifier on the composition and antioxidant activity of carotenoid extracts from pumpkin (*Cucurbita maxima*) by supercritical CO₂. **Food Science and Technology**, 2 ed. China: LWT, 2013.

SILVA, A.G. **Extração e estabilidade dos carotenóides obtidos de tomate processado (*Lycopersicon esculentum* Mill).** 2001. 107 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa. Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Viçosa. 2001.

SILVA, E.C., MACIEL, G.M., ALVARENGA, P.P.M., PAULA, A.C.F.F. **Teores de b-caroteno e licopeno em função das doses de fósforo e potássio em frutos de diferentes genótipos de tomateiro industrial.** Uberlândia, v 27, ed 2, p. 247-252, Mar./Abr. 2011.

SILVA, M.I. **Estudo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Relevantes para o Processo de Desalcoolização de Vinho por Extração Supercrítica.** Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto. Porto, 2002.

SITE FREEPIK.COM. **Imagem transversal do tomate.** Disponível em <https://br.freepik.com/fotos-premium/tomate-cortado-ao-meio-isolado_6618693.htm> Acessado em 08/12/2021.

SITE ANALITICAWEB.COM. Imagem equipamento ELP. Disponível em <<https://www.analiticaweb.com.br/p.php?tit=extrator-acelerado-por-solvente&Bid=p547df3e721c6c>> Acessado em 08/12/2021.

TSUKUI, A.; REZENDE, C. M. Extração assistida por micro-ondas e química verde. **Revista Virtual de Química**. v. 6, n. 6, p. 1713–1725, 2014.

VALDUGA, E. et al., Produção de carotenoides: microrganismos como fonte de pigmentos naturais. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2429-2436, out. 2009.

WRICK, K. L. **The Impact of Regulations on the Business of Nutraceuticals in the United States: Yesterday, Today, and Tomorrow.** 1. ed. Iowa: Blackwell, 2005.