



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

EXTRAÇÃO DE ÉSTERES DE FORBOL DA TORTA DA SEMENTE DE *Jatropha curcas* USANDO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

SILVA¹, C. S.; ROCHA², R. R.; PEREIRA³, C. S. S.; MENDES⁴, M. F.

¹Aluno do DEQ/UFRRJ ²Aluno do DEQ/UFRRJ ³Aluna de D.Sc. UFRJ

⁴Professor Adjunto IV - DEQ/UFRRJ

Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço – UFRRJ, BR 465, km 07, Seropédica, CEP. 23.890-000, RJ,

E-mail: marisamendes@globo.com

RESUMO - Sementes de pinhão manso contêm 40-60% de óleo, que pode ser convertido em biodiesel de alta qualidade. Normalmente, o óleo é obtido através do processo de prensagem, que gera como subproduto a torta. No entanto, as sementes contêm muitos compostos tóxicos, e o mais importante e conhecido são os ésteres de forbol. Portanto, diferentes métodos químicos e físicos têm sido utilizados para a remoção ou inativação de ésteres de forbol presentes nas tortas e este trabalho tem como objetivo o estudo da viabilidade técnica do fluido supercrítico para a extração dos ésteres de forbol presentes na torta de pinhão manso. As condições operacionais investigadas foram 70 °C – 100 bar e 50 °C – 160 bar e 90 °C – 160 bar e 40 °C – 300 bar, 70 °C – 300 bar e 50 °C – 440 bar e 90 °C – 440 bar e 70 °C – 500 bar. Ésteres de forbol nas amostras extraídas foram analisados e quantificados por HPLC. Maiores quantidades de ésteres de forbol foram observados nas amostras extraídas sob pressões mais elevadas.

Palavras chave: supercrítico, pinhão manso, óleo.

INTRODUÇÃO

A semente de *Jatropha curcas* L., conhecida no Brasil como pinhão-manso é uma importante oleaginosa que tem recebido grande atenção nos últimos anos para a sua utilização na produção de biodiesel (Ceasa e Ignacimuthu, 2011). O óleo de pinhão manso é geralmente extraído por prensas hidráulicas e, de acordo com Kootstra *et al.* (2011), para cada mil litros de óleo extraído por prensagem, aproximadamente, 2 toneladas de torta é

produzida. A torta resultante do processo de extração é rica em proteínas, mas contém compostos tóxicos (Herrera *et al.*, 2012). A toxicidade é causada devido à presença dos ésteres de forbol e este éster de forbol é o parâmetro que limita a utilização desta torta de prensagem rica em proteína para a nutrição animal (Makkar *et al.*, 1997). Diferentes métodos químicos, físicos e biológicos têm sido utilizados para a remoção ou inativação de ésteres de forbol presentes em diferentes matérias-primas.

Existem seis tipos de ésteres de forbol presentes no pinhão-mansô, como foi estudado por Haas *et al.* (2002) e muitos trabalhos têm sido estudados, a fim de extrair estes ésteres, agregando valor a esse subproduto (Kootstra *et al.*, 2011; Joshi e Khare, 2010). De acordo com Devappa *et al.* (2012), foi sugerido que os extratos de solventes orgânicos aquosos, provenientes do petróleo, são eficazes como agentes inseticidas e antimicrobiana *in vitro* e, na maioria dos estudos, a atividade é atribuída à presença de ester de forbol. Alguns estudos relatam que as propriedades do extrato das sementes de *J. curcas* são antifúngicos e inseticidas (Devappa *et al.*, 2012; Saetae *et al.*, 2010; Ratnadass e Wink, 2012).

O desenvolvimento do processo da química verde implica em usar os princípios da química e engenharia verdes. Desde o início, a pesquisa e aplicação deste processo no ambiente tem como objetivo a aplicação do processo em escala comercial (Machida *et al.*, 2011). O dióxido de carbono no seu estado supercrítico é considerado um potencial solvente para processos da química verde devido às suas características como ser inerte, não tóxico, ser inflamável, não explosivo, com pureza elevada e alta disponibilidade a baixo custo, de acordo com Machida *et al.* (2011) e Brunner (1994).

Diante disso, este estudo teve como objetivo a determinação da condição de extração de maior rendimento, alinhado ao estudo técnico da utilização de CO₂ supercrítico para a extração de ésteres de forbol presentes na torta de sementes de *Jatropha*.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

As sementes do pinhão mansô foram gentilmente cedidas pela Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG) e foram cultivadas na cidade de Janaúba, localizada no norte do estado de Minas Gerais.

O dióxido de carbono foi adquirido da White Martins (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza superior a 99,999%.

Procedimento Experimental para Obtenção da Torta

A torta foi obtida utilizando uma prensa mecânica com capacidade de 50 kg/h (SCOTTECH). Após a prensagem, o material foi armazenado em geladeira para posteriores análises. O fluxograma experimental da prensagem é apresentado na Figura 1.



Figura 1 - Fluxograma do aparato experimental para obtenção da torta de pinhão mansô

Planejamento Experimental

A torta do pinhão mansô foi submetida a um processo de extração seguindo um planejamento composto central rotacional com duas variáveis (temperatura e pressão). A Tabela 1 apresenta os valores dos níveis codificados e reais do projeto.

Tabela 1 - Matriz do delineamento composto central rotacional da extração com fluido supercrítico

Variáveis	Código	-1.41	-1	0	+1	+1.41
T (°C)	x ₁	40	50	70	90	100
P (bar)	x ₂	100	160	30	440	500

Procedimento Experimental da Extração com Dióxido de Carbono Supercrítico

A extração dos ésteres de forbol da torta obtida após prensagem foi realizada na unidade experimental do Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustível, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

A unidade é composta por um extrator de aço inoxidável 316S de 42 mL, com telas de 260 mesh no topo e no fundo para evitar a

passagem de qualquer material, evitando o entupimento da linha. O extrator é acoplado a um banho termostático (modelo Fisatom) para controle da temperatura da extração. Uma bomba de alta pressão (Palm modelo G100) específica para bombeamento de CO₂ é responsável pela alimentação do solvente ao extrator. Um manômetro foi instalado na linha com o objetivo de monitorar a pressão durante todo o experimento e auxiliar na segurança do equipamento. O fluxograma da unidade experimental é mostrado na Figura 2.

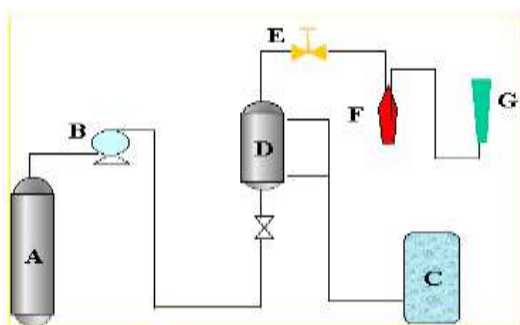


Figura 2 - Fluxograma do aparato experimental, sendo A: Cilindro de CO₂; B: Bomba de alta pressão; C: Banho térmico; D: Extrator; E: Válvula micrométrica; F: Amostra; G: Medidor de Vazão.

Inicialmente, o extrator foi alimentado com cerca de 10 g da torta de pinhão manso. A amostragem foi feita através de uma válvula micrométrica e o extrato recuperado em tubos de polipropileno previamente pesados. A amostragem ocorreu em intervalos de 10 minutos, utilizando a técnica de depressurização. As condições operacionais investigadas foram 70 °C – 100 bar; 50 °C – 160 bar; 90 °C – 160 bar; 40 °C – 300 bar; 70 °C – 300 bar; 50 °C – 440 bar; 90 °C – 440 bar e 70 °C – 500 bar.

Para cada condição experimental foram construídas curvas de extração relacionando a massa acumulada extraída em função do tempo de extração (300 minutos).

Determinação de ésteres de forbol

Os ésteres de forbol presentes na torta bruta após prensagem e nos extratos obtidos após extração com dióxido de carbono supercrítico foram analisados na Embrapa Agroenergia e quantificados por HPLC em

uma Coluna Zorbax SB-C18 250 x 4.6 mm (5 µm) Agilent, mantida a 40 °C. O padrão 12-O-Tetradecanoylphorbol-13-acetate (TPA) foi utilizado como padrão externo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos extratos obtidos da torta de pinhão manso com dióxido de carbono supercrítico são apresentados na Tabela 2. O rendimento é calculado pela razão entre a massa extraída e a massa alimentada de torta ao extrator.

Tabela 2 - Rendimentos dos extratos da torta de pinhão com CO₂ supercrítico

Condições de operação		Rendimento (%)
70°C	100bar	0,65
50°C	160bar	2,20
90°C	160bar	2,12
40°C	300bar	2,35
70°C	300bar	2,90
50°C	440bar	6,16
90°C	440bar	5,73
70°C	500bar	9,33

De acordo com os resultados, os melhores rendimentos foram obtidos a pressões altas sendo as melhores condições de extração obtidas a 70 °C a 500 bar, com rendimento obtido de 9,33%. O rendimento acumulado em função do tempo de extração da torta de pinhão manso pode ser visto na Figura 3, para as diferentes condições operacionais.

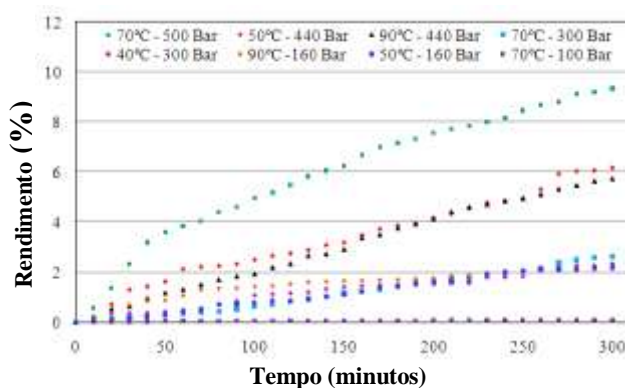


Figura 3 - Curva de extração da torta prensada de pinhão manso com CO₂

De acordo com os resultados pode-se observar que o rendimento aumenta com o aumento da pressão. Pressões mais elevadas (300, 440 e 500 bar) têm melhores rendimentos quando comparadas às pressões mais baixas (100-160 bar).

De acordo com os resultados obtidos a temperatura constante (70 °C), observa-se um aumento no rendimento da extração (0,65, 2,9 e 9,3%) quando eleva-se a pressão (100, 300 e 500 bar), respectivamente. Evidenciando que o aumento da densidade do dióxido de carbono supercrítico promove uma maior solubilização dos compostos, aumentando assim o rendimento da extração. Um comportamento similar pode ser observado as temperatura constantes de 50°C e 90°C a pressões de (160 e 440 bar).

Para os resultados a 40 °C e 70 °C, a pressão constante (300 bar) o rendimento aumenta com o aumento da temperatura (2,35 e 2,90%) respectivamente. Isto pode estar relacionado com os efeitos competitivos da pressão de vapor e da densidade do soluto e do solvente.

A 160 bar observou-se um *crossover* entre as curvas de 50 °C e 90 °C mostrando os efeitos da densidade e da pressão de vapor do soluto, na eficiência de extração.

O teor de éster de forbol na torta bruta foi de 1,97 mg/g. A recuperação dos ésteres presentes na torta do pinhão manso após extração com dióxido de carbono supercrítico pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 3 - Recuperação dos ésteres de forbol da torta de pinhão manso com dióxido de carbono supercrítico.

Temperatura (°C)	Pressão (Bar)	Éster de forbol (%)
50	160	8,32
90	160	2,58
50	440	23,03
90	440	19,35
40	300	8,94
98	300	5,36
70	100	3,25
70	500	22,19
70	300	11,32

De acordo com a Tabela 3, as condições de extração (70 °C e 500 bar) e (50 °C e 440 bar) foram as condições que apresentaram as maiores quantidades de éster de forbol recuperado (22,19% e 23,03%) respectivamente.

Não há relatos na literatura sobre a extração de ésteres de forbol da torta de *Jatropha curcas* com dióxido de carbono supercrítico. Norulaini *et al.* (2011), utilizaram o dióxido de carbono supercrítico para a extração de compostos da *Pithecellobium jiringan jack*, uma semente popularmente conhecida como “jering” na Malásia, pertencente à família *Leguminosae*, utilizada para para tratamento da hipertensão. Nesse estudo os autores identificaram de um total de 44 compostos diferentes, o 4a-forbol 12, 13-didecanoato nas condições operacionais de 48,26 MPa e 70 °C.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigada a aplicação de extração com fluido supercrítico para obtenção dos ésteres de forbol da torta de pinhão manso. A extração com fluido supercrítico se mostrou eficiente, sendo os melhores resultados obtidos nas condições de operação de 70 °C e 500 bar com o rendimento de 9,33%, com recuperação dos ésteres de forbol em torno de 23%.

NOMENCLATURA

P – Pressão, em bar.

T - Temperatura, em °C.

REFERÊNCIAS

- BRUNNER, G. (1994), Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Process, Darmstadt, Alemanha, Steinkopff, v.4.
- CEASAR, S.A., IGNACIMUTHU, S. (2011), “Applications of Biotechnology and Biochemical Engineering for the Development of *Jatropha* and Biodiesel: A Review”. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 5176 - 5185.

- DEVAPPA, R. K., ANGULO-ESCALANTE, M. A., MAKKAR, H. P. S., BECKER, K. (2012), "Potential of using phorbol esters as an insecticide against *Spodoptera frugiperda*". Industrial Crops and Products, 38, 50 - 53.
- HAAS, W., STERK, H., MITTELBAACH, M. (2002), "Novel 12-Deoxy-16-hydroxyphorbol Diesters Isolated from the Seed Oil of *Jatropha curcas*". Journal of Natural Products, 65, 1434 - 1440.
- HERRERA, J. M., MARTINEZ, C. J., AYALA, A. M., SICILIANO, L. G., ESCOBEDO, R. M., ORTIZ, G. D., CEVALLOS, G. C., MAKKAR, H., FRANCIS, G., BECKER, K. (2012), "Evaluation of the Nutritional Quality of Nontoxic Kernel Flour from *Jatropha curcas* in Rats". Journal of Food Quality, 35, 152 - 158.
- JOSHI C., KHARE S. K. (2011), "Utilization of deoiled *Jatropha curcas* seed cake for production of xylanase from thermophilic *Scytalidium thermophilum*". Bioresour Technol, 102(2), 1722 - 6.
- KOOTSTRA, A. M. J., BEEFTINK, H. H., SANDERS, J. P. M. (2011), "Valorisation of *Jatropha curcas*: Solubilisation of proteins and sugars from the NaOH extracted de-oiled press cake". Industrial Crops and Products, 34, 972 - 978.
- MACHIDA, H., TAKESUE, M., SMITH, R. L. (2011), "Green chemical processes with supercritical fluids: Properties, materials, separations and energy". The Journal of Supercritical Fluids, 60, 2 - 15.
- MAKKAR, H. P. S., BECKER, K., SPORER, F., WINK, M. (1997), "Studies on nutritive potential and toxic constituents of different provenances of *Jatropha curcas*". Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45, 3152 - 3157.
- NORULAINI, N. N., ZAIDUL, I. S. M., AZIZI, C. M., ZHARI, I., NORAMIN, M. N., SAHENA, F., OMAR, A. M. (2011), "Supercritical carbon dioxide fractionation of *pithecellobium jiringan* jack seed compositions using fast gas chromatography time of flight mass spectrometry". Journal of Food Process Engineering, 34, 1746-1758.
- RATNADASS, A., WINK, M. (2012), "The Phorbol Ester Fraction from *Jatropha curcas* Seed Oil: Potential and Limits for Crop Protection against Insect Pests". International Journal of Molecular Sciences, 13 Issue 12, p16157.
- SAETAE, D.; SUNTORNSUK, W. Antifungal activities of ethanolic extract from *Jatropha curcas* seed cake. J. Microbiol. Biotechnol. 2010, 20, 319–324

AGRADECIMENTOS

À FAPERJ, pela bolsa concedida e apoio financeiro.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.