



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-manso, 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 antimicrobianas *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 antifúngicas 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 manso 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 manso

Planejamento Experimental

A torta do pinhão manso 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.

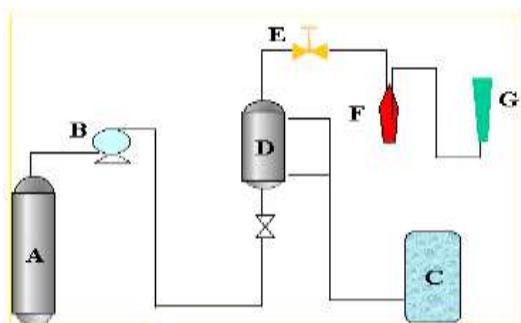


Figura 2 - Fluxograma do aparato experimental, sendo A: Cilindro de CO₂; B: Bomba de alta pressão; C: Banho térmico; D: Extrator; E: Válvula micrométrica; F: Amostra; G: Medidor de Vazão.

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 despressurização. 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.

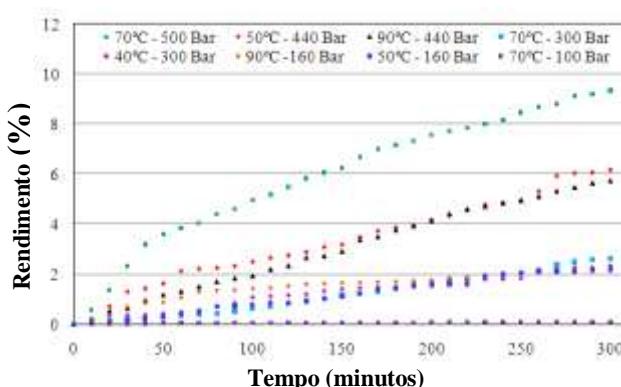


Figura 3 - Curva de extração da torta prensada de pinhão manso com CO₂

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 temperaturas 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., MITTELBACH, 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.