

ESTUDO DA INFLUENCIA DA GRANULOMETRIA NA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE NABO FORRAGEIRO (*RAPHANUS SATIVUS* L.) EMPREGANDO CO₂ SUPERCRÍTICO

G. P. de SA JR¹, K.A. SANTOS¹, C.E. BORBA¹, SCHADECK¹, E. RAIZER¹, T.O. REINEHR¹

¹ Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química ² Universidade
E-mail para contato: gilmardesa@live.com

RESUMO – O nabo forrageiro *Raphanus sativus* L., é uma planta da família das Crucíferas, muito utilizada na adubação verde, pois suas raízes descompactam o solo, permitindo um preparo biológico do mesmo na rotação de culturas e na alimentação animal. Além disso, possui um óleo de alta estabilidade e baixa viscosidade. O óleo extraído do nabo forrageiro é uma opção de matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil. Este trabalho tem como objetivo avaliar a utilização de dióxido de carbono supercrítico como opção para a extração de óleo das sementes de nabo forrageiro. As sementes foram descascadas, trituradas e separadas com base em sua granulometria, utilizando 4 peneiras da série Tyler. As extrações foram realizadas em leito fixo a 40°C e pressão entre 15°C e 120 bar durante 60 minutos utilizando 20 g de amostra, em triplicata. Os resultados mostram a grande influencia do tamanho da partícula no processo de extração.

1. INTRODUÇÃO

O nabo-forrageiro (*Raphanus sativus* L.), originário do Sul da Europa e cultivado principalmente na Ásia Oriental e Europa, está entre as mais antigas espécies utilizadas para a produção de óleo. No Brasil, essa planta tem sido cultivada nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste como adubo verde e planta de cobertura em sistemas de cultivos conservacionistas, a exemplo do plantio direto, e vem se expandindo para regiões em que predominam altas temperaturas. No município de Jataí (Goiás), a cultura do nabo-forrageiro foi promissora na produção de biomassa para cobertura de solo; em Montes Claros no Norte de Minas Gerais, o cultivo dessa espécie como adubo verde proporcionou incrementos na produtividade da cultura sucessora (OLIVEIRA et al, 2014).

Dentre as oleaginosas utilizadas para a extração de óleo para produção do biodiesel, o nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) apresentou-se como uma cultura de grande interesse, sobretudo no estado do Paraná, em função da sua facilidade de produção e pelas condições de reciclagem de nutrientes no solo, reduzindo assim custos com adubação (FORTALEZA et al, 2013).

MORAES et al.(2011) cita que por norma da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis), o biodiesel deve ser usado em misturas com o diesel petroquímico (BX),

sendo atualmente usada a mistura B5, ou seja, 5% de biodiesel em 95% de diesel. Entretanto, para uso próprio, e baseado em testes já descritos na literatura, podem ser usados teores maiores de biodiesel, sem danos representativos ao motor e sem perda de eficiência. Esta norma garante a viabilidade de processos de extração de biodiesel, tornando este um mercado atrativo a investimentos.

A extração supercrítica de matrizes sólidas ocorre tipicamente em leito fixo e regime transiente utilizando um fluido acima da sua pressão e temperatura crítica. A matéria-prima permanece dentro de um leito cilíndrico e o solvente percorre o leito na direção axial, dissolvendo os componentes solúveis da matriz vegetal. A etapa de separação entre solvente supercrítico e soluto requer apenas uma diminuição na pressão, tornando soluto-solvente insolúveis e promovendo a separação, Williams (1981); Sovová, (1994).

O fluido supercrítico mais utilizado para a extração é o dióxido de carbono, pois possui algumas características ideais ao uso: é inerte, atóxico, não inflamável e de baixo custo (Pokorny e Korczak, 2001). Além disso, Shi *et al.*, (2011) cita que a utilização do CO₂ supercrítico remove as etapas de evaporação necessárias no processo convencional, onde o calor aplicado para remover o solvente pode promover a degradação de alguns antioxidantes termolábeis.

Apesar da extração de óleos vegetais utilizando fluidos supercríticos ter sido largamente estudada. Pouca atenção foi dada a importância da granulometria em extrações em leito fixo. A medida em que o diâmetro de partícula diminui, a área de contato da matriz sólida com o solvente aumenta, favorecendo a transferência de massa. No entanto, para extrações em leito fixo, um diâmetro de partícula pequeno pode favorecer a compactação do leito, ocasionando o surgimento de caminhos preferenciais, diminuindo o rendimento global da extração.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da granulometria das sementes de nabo forrageiro na extração em leito fixo empregando dióxido de carbono supercrítico para a obtenção de óleo vegetal.

2. MÉTODOS

As sementes de nabo forrageiro utilizadas foram adquiridas através do Instituto Agronomico do Paraná, espécie PR-116, do lote 403/2013, safra 13/13, categoria S-1 em sacos e transportados até o Laboratório de Processos de Separação da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (LPS/DEQ/UNIOESTE.) Em seguida, o material foi triturado em um liquidificador comercial (Philco, modelo PH5000CL). As cascas foram separadas através de agitação, e as sementes trituradas foram peneiradas utilizando as peneiras padrão Tyler 9, 12, 14 e 16. Dióxido de carbono 99,9% (Linde, Brasil) foi utilizado como solvente.

O extrator de 2 cm de diâmetro e 17 cm de altura, com capacidade de 53,4 ml era completamente preenchido, sendo a massa total variável em função da granulometria. Antes de entrar na bomba, o solvente era resfriado a 0 °C para prevenir sua vaporização. Uma vez resfriado e na fase líquida, o solvente foi bombeado e introduzido no sistema, entrando no

extrator. Inicialmente o sistema era aquecido até 40°C, e em seguida era pressurizado (aproximadamente em intervalos de pressão de 10 bar) até alcançar a pressão de 120 bar. Esse procedimento foi feito com a válvula de expansão fechada. Após a temperatura do banho de aquecimento alcançar o equilíbrio térmico, iniciou-se a extração pelo acionamento da bomba seringa e abertura das válvulas de expansão. A vazão volumétrica para o dióxido de carbono foi de 3 mL/min e era regulada a partir do ajuste da válvula micrométrica na saída do extrator. A bomba seringa tem acoplado um sistema de monitoramento das seguintes variáveis: pressão e volume de solvente gasto. A temperatura na saída do extrator foi mantida a 105 °C pelo temorregulador (Tholz, modelo MSC-04E) e, devido à despressurização, ocorria a separação entre o extrato e o solvente. O extrato foi coletado através de um recipiente de vidro âmbar e pesado a cada 15 minutos até que se completassem 60 min.

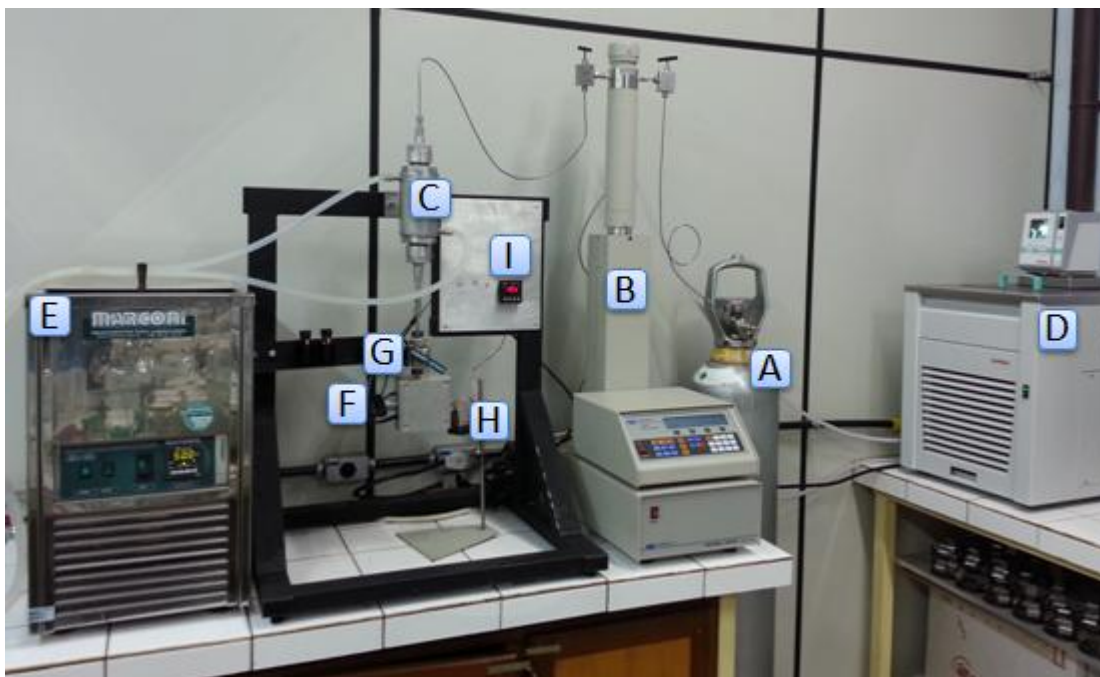


Figura 1. Módulo experimental utilizado nas extrações com fluídos supercríticos.
Legenda: a) cilindro de CO₂, b) bomba seringa, c) extrator, d) e e) banhos termostáticos, f) válvula micrométrica, g) válvula de expansão, h) frasco coletor e i) controlador de temperatura.

3. RESULTADOS

A tabela 1 apresenta os rendimentos globais da extração para cada granulometria.

Tabela 1 – Rendimentos globais em função da granulometria.

Peneira (Tyler)	Rendimento (g _{óleo} /g _{semente})	Desvio Padrão (10 ⁻⁴)
9	0,016885	5,248
12	0,015926	3,762
14	0,004525	2,987
16	0,006102	3,461

Ao contrário do esperado, observamos com os resultados que no caso da extração de óleo da nabo forrageiro em leito fixo, um menor diâmetro da partícula não representa um aumento no rendimento na extração. Este resultado demonstra que processos realizados em leito fixo devem ser analisados de maneira diferente daqueles onde podemos considerar que a partícula está imersa em um fluido. Como o grão de nabo forrageiro é muito pequeno, de forma que a peneira Tyler 9 as partículas de diâmetro correspondente à metade do grão, as peneiras subsequentes acabam por selecionar partículas muito pequenas, e que seriam difíceis de se obter em um processo de larga escala. A figura 2 apresenta a cinética de extração para cada um dos tamanhos de partícula.

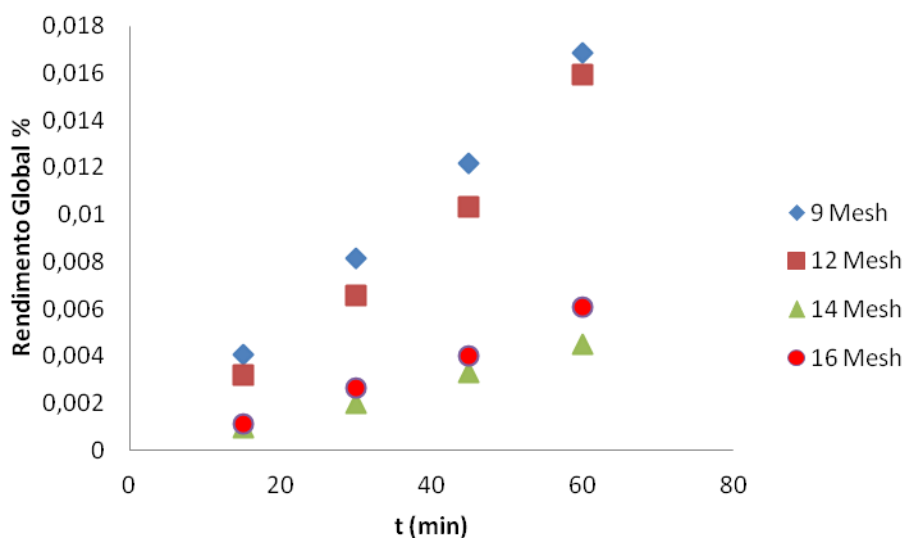


Figura 2 – Cinética de extração

Como o leito era preenchido por completo, um menor diâmetro de partícula causava a compactação da matriz sólida, que dificultava a percolação do fluido supercrítico, necessária para a obtenção de um rendimento satisfatório. Tal efeito é descrito como formação de canais preferenciais, objeto de estudo de diversos autores (BARBOSA, 2011; CHAVES, 2012), sendo uma das maiores preocupações quando se trabalha com leito fixo, o que ressalta a importância do estudo deste parâmetro em processos de extração.

4. CONCLUSÃO

Mesmo com os estudos sobre extração supercrítica envolverem em sua maioria extrações em leito fixo, percebe-se que a influência da granulometria no rendimento da extração tem sido ignorada pela maioria dos autores em detrimento da influência da temperatura e pressão.

Apesar de estes parâmetros serem essenciais na utilização de fluidos supercríticos, sabe-se que o diâmetro da partícula possui grande importância em processos de extração, além de ser facilmente ajustável em uma planta em operação.

O estudo mostrou que no caso do nabo forrageiro, o aumento da área superficial da matriz sólida causou o aparecimento de canais preferenciais, o que dificultou a transferência de massa, fazendo com que o aumento na área superficial da matriz sólida não resultasse em aumento no rendimento de extração.

5. REFERENCIAS

BARBOSA, A. Avaliação de um sistema de colunas de leito fixo utilizando xisto retornado e pó da casca de coco para remoção de óleos e graxas e arsênio de efluente industrial. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2011.

CHAVES, L. I. Microgeração de energia elétrica com gás de síntese de um gaseificador concorrente utilizando Mazilaurus Itaúba. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Energia na Agricultura, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. 2012

OLIVEIRA, Silvia Sanielle Costa de et al . Seleção de progênies de nabo-forrageiro para germinação sob altas temperaturas. *Cienc. Rural*, Santa Maria , v. 44, n. 2, Feb. 2014

FORTALEZA, A.P.S. et al . Efeito da torta de nabo forrageiro sobre a cinética de fermentação e degradação ruminal in vitro. *Arch. zootec.*, Córdoba, v. 62, n. 237, marzo 2013 .

MORAES, Maria Silvana A et al . Uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) na caracterização de misturas biodiesel/diesel: aplicação ao biodiesel de sebo bovino. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 34, n. 7, 2011.

POKORNY, J.; KORCZAK, J. Preparation of natural antioxidant. In: POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N., *et al* (Ed.). *Antioxidants in Food: practical applications*. Abington, Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2001.

SHI, L.-E.; ZHANG, Z.-L.; XING, L.-Y.; YANG, D.-D.; GUO, Y.-P.; GUO, X.-F.; ZHAO, L.-M.; TANG, Z.-X. Antioxidants extraction by supercritical CO₂. *Journal of Medicinal Plants Research*, v. 5, n. 3, p. 300-308, 2011.

SOVOVÁ, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction With Supercritical CO₂ – I. Modelling of Extraction Curves. *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 3, p. 409-414, 1994.

WILLIAMS, D. F. Extraction with supercritical gases. *Chemical Engineering Science*, v. 36, n. 11, p. 1769-1788, 1981.