

EXTRATO DE TORTA DE CHIA (*Salvia hispanica*) OBTIDO POR DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

C. GUINDANI¹, N. MEZZOMO¹ e S.R.S. FERREIRA¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: camiguindani@gmail.com

RESUMO – A Chia (*Salvia hispanica*) é uma planta cultivada nas Américas do Sul e Central, cuja semente é fonte de antioxidantes naturais e ácidos graxos essenciais. O presente estudo avaliou a obtenção de extratos de torta de chia, subproduto proveniente da extração do óleo de chia. Foram aplicadas técnicas a baixa pressão como extração em soxhlet (SOX), ultrassom (US) e maceração (MAC) utilizando etanol, hexano e acetato de etila como solventes, para comparar com o processo a alta pressão realizado por extração supercrítica (ESC). As ESC foram realizadas nas pressões de 100 a 300 bar e temperaturas de 40°C e 50°C empregando o CO₂ como solvente. A curva cinética de ESC foi obtida a 200 bar e 50°C. Foi realizada a modelagem da curva cinética utilizando o modelo de Sovová (1994) e de Martinez (2003), que apresentaram bom ajuste aos dados experimentais. Nas extrações a baixa pressão, os maiores rendimentos foram obtidos utilizando SOX com etanol (15,4 ± 0,4%). Nas ESC, a pressão de 300 bar permitiu alcançar rendimentos de até 10,6 ± 0,2%.

1. INTRODUÇÃO

Salvia hispanica L., popularmente conhecida como Chia, é uma planta da família *Lamiaceae*, pertencente ao reino *Plantae*, nativa da Guatemala e região sul do México. Sua semente contém de 25% a 40% de óleo, sendo 60% deste composto de ácido α -linolênico (ômega-3), e 20% de ácido linoleico (ômega-6) (ALI et al., 2012). Estes ácidos graxos são precursores da síntese de ácidos graxos poli-insaturados (MANHEZI, BACHION e PEREIRA, 2008), fundamentais para a manutenção das funções celulares normais, além de possuírem atividades anti-inflamatória e cardioprotetora (JEONG et al., 2010; SIMOPOULOS, 2002). Segundo Ali et al. (2012), além de ácidos graxos essenciais, a semente de chia contém compostos fenólicos, que possuem atividades antioxidante, anti-inflamatórias, antitrombóticas e anti-tumorais.

Na indústria, a produção de óleo de chia é feita através de prensagem das sementes a frio. Este processo gera como resíduo a torta de chia, atualmente utilizada na fabricação de farinha de chia e ração animal, sendo estes, produtos de baixo valor agregado. A extração de compostos de interesse da torta de chia possibilita a valorização biológica e nutricional deste subproduto.

A extração supercrítica (ESC) proporciona grandes vantagens, como a ausência de luz e do ar durante o processo de extração, reduzindo a incidência de reações de degradação (PALMA e

TAYLOR, 1999), permite a modulação contínua do poder de solvatação e seletividade do solvente (REVERCHON e DE MARCO, 2006). E, além disso, é um processo amigável para o meio ambiente por produzir extratos isentos de solvente.

O objetivo deste trabalho é estudar a ESC da torta de chia, buscando concentrar compostos bioativos, avaliando variáveis operacionais do processo e os mecanismos de transferência de massa envolvidos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A torta de chia foi fornecida pela Pazze Indústria de Alimentos Ltda, situada em Panambi, Rio Grande do Sul, Brasil. CO₂ líquido (99,9% de pureza, White Martins/Brasil) foi utilizado como solvente supercrítico nas ESC. Nas extrações a baixa pressão foram utilizados os solventes etanol P.A. 99,5%, acetato de etila P.A. 99,5% e hexano P.A. 99,5% (Labsynth/Brasil).

2.1. Preparação da amostra

A amostra (torta de chia) foi moída em moinho de facas (De Leo, Porto Alegre/RS, Brasil) e acondicionada em embalagem plástica e protegida da luz, em freezer doméstico à -18°C. Não foi necessária uma etapa de secagem, já que a amostra possui baixo teor de umidade (~ 6%), de acordo com o método AOAC 950.46 (2005).

2.2 Extrações a baixa pressão

Os processos de extração a baixa pressão foram realizados a fim de serem comparados com o processo de ESC, em termos de rendimento dos extratos. Os extratos obtidos após a extração através de maceração, ultrassom e em Soxhlet passaram por processo de eliminação de solvente, em rotaevaporador (Mod. 801 e 802, Fisatom, São Paulo/SP, Brasil). Os extratos foram acondicionados em frascos âmbar e armazenados em *freezer* à -18°C.

Extração em Soxhlet: A obtenção de extratos em Soxhlet foi realizada de acordo com o método 920.39C da AOAC (2005). 5g de torta de chia moída foram acondicionados em cartucho de papel filtro e inseridos no extrator. Foram utilizados 150 mL do solvente selecionado, aquecido até sua temperatura de ebulição. O processo de extração teve duração de 6 horas.

Extração com ultrassom: A técnica foi adaptada de Vinatoru (2001), onde 5 g de torta de chia permaneceram em contato com 150 mL de solvente, imersos em banho indireto em ultrassom (Unique, Ultra Cleaner 700, Brasil), com frequência de 55 kHz, por 1 h. Ao final da extração, o sistema foi filtrado para separação da amostra sólida da solução com extrato.

Extração através de maceração: De acordo com técnica adaptada de Cunha *et al.* (2004), 25 g de torta de chia foram mantidos em contato com 100 mL de solvente, em frasco âmbar, durante 5 dias, sob agitação diária, uma vez ao dia, ao abrigo da luz. Ao fim do período de extração, o sistema foi filtrado para separação da amostra da solução com extrato.

2.3. Extração Supercrítica

Foram realizados experimentos para a determinação do rendimento global de extração e também para a obtenção da curva cinética de extração com o emprego de CO₂ 99,9 % (White Martins, Brasil). Os ensaios de extração supercrítica foram realizados nas temperaturas de 40°C e 50°C e pressões de 150, 200, 250 e 300 bar. A vazão empregada foi de 8 ± 2 g/min e o tempo de extração de 3h30min. O ensaio cinético foi realizado a 200 bar e a 50°C com 15g de amostra durante 4 horas. A curva cinética de extração foi construída através da obtenção da massa de extrato acumulado em função do tempo de extração.

2.4 Rendimento global de extração

O rendimento global de extração (X_0) foi calculado através da razão entre a massa de extrato obtida e a massa de matéria-prima utilizada na extração.

2.5. Modelagem matemática

A modelagem da curva cinética de extração foi realizada utilizando os modelos de Sovová (1994) e de Martínez *et al.* (2003), aplicados através do software Mass Transfer, desenvolvido por Correia, Michielin e Ferreira (2006).

Os modelos aplicados requerem informações como: diâmetro de partícula (d_p) da matéria-prima, massa específica do sólido (ρ_s), diâmetro e altura do leito de extração, massa específica do leito de extração (ρ_a), massa específica do solvente (ρ_{CO_2}) e porosidade do leito (ϵ). O modelo de Sovová (1994) também considera a solubilidade do extrato no CO₂ supercrítico. Neste trabalho, foi utilizada a solubilidade do óleo de semente de linhaça (*Linum usitatissimum*) a 200 bar e 50°C, determinada por Bozan e Temelli (2002). O ácido α -linolênico representa de 55% a 60% do total de ácidos graxos presentes no óleo de linhaça (BOZAN; TEMELLI, 2002). Segundo Ali *et al.* (2012), o óleo de chia apresenta teor de 60% de ácido α -linolênico, se assemelhando ao óleo de linhaça. O valor da solubilidade encontrado foi de 2,2 mg de extrato/g de CO₂ supercrítico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.1. Rendimentos de extração

A Tabela 1 apresenta os resultados de rendimento de extração obtidos pelas diferentes técnicas. De acordo com os resultados da tabela, os melhores rendimentos foram obtidos na extração Soxhlet utilizando etanol como solvente, alcançando valores de $15,4 \pm 0,4$ % (m/m), enquanto as extrações por maceração e ultrassom promoveram menores rendimentos. O melhor desempenho da extração Soxhlet pode ser justificado pelas maiores temperaturas envolvidas no processo e pelo refluxo de solvente durante a operação. Maiores temperaturas de processo permitem maior solubilização do soluto (MARKON *et al.*, 2007). O reciclo do solvente de extração também facilita atingir o equilíbrio da transferência (CASTRO; PRIEGO-CAPOTE, 2010). No trabalho realizado por Ixtaina *et al.*

(2011) foram realizadas extrações de duas espécies de sementes de chia, utilizando Soxhlet com hexano. Os resultados obtidos para rendimento de extração foram entre 33,6% e 26,7%. A diferença entre os resultados justifica-se pelo fato de que no presente estudo a amostra é uma torta de prensagem, portanto o teor de óleo a ser extraído será inferior.

A extração supercrítica apresentou valores de rendimento comparáveis com rendimentos de extração por maceração e por ultrassom. Isso se deve à afinidade dos compostos apolares da chia com o CO₂ supercrítico. O maior valor de rendimento de ESC foi determinado na condição de 300 bar e 50°C (10,6 ± 0,2%). Nota-se uma grande diferença nos resultados de rendimento para as condições de 150 bar e 50°C (5,0 ± 0,3%) e 300 bar e 50°C. Este comportamento é justificado pelo aumento da densidade do solvente com a pressão, aumentando o poder de solvatação do CO₂ (BRUNNER, 1994). Além disso, o maior rendimento na extração em Soxhlet com etanol ocorre pois esse solvente além de extrair grande parte do óleo da torta de chia, também solubiliza compostos polares.

Na Figura 1, observa-se o comportamento das isotermas de extração de acordo com a pressão na ESC. Observa-se na figura que em baixas pressões o aumento na temperatura reduz a solubilidade devido à diminuição na densidade do solvente, enquanto que em pressões mais elevadas (maior que 200 bar) o aumento da temperatura aumenta a solubilidade devido ao aumento da pressão de vapor do soluto (BRUNNER, 1994; MICHIELIN, 2009).

Tabela 1- Rendimentos de extração e densidade do solvente supercrítico

Extração	Solvente	ρ CO ₂ (g/cm ³) ⁽¹⁾	X ₀ (%) ⁽²⁾
SOX	EtOH	-	15,4 ^a ± 0,4
	Hex	-	13,8 ^b ± 0,2
	EtOAc	-	12,10 ^c ± 0,03
MAC	EtOH	-	9,6 ^{ef} ± 0,5
	Hex	-	9,5 ^{ef} ± 0,1
	EtOAc	-	11,0 ^{cd} ± 0,1
US	EtOH	-	11,3 ^{cd} ± 0,1
	Hex	-	10,6 ^{de} ± 0,3
	EtOAc	-	11,2 ^{cd} ± 0,2
ESC 150 bar/40°C	CO ₂	0,781	8,6 ^f ± 0,6
ESC 150 bar/50°C	CO ₂	0,701	5,0 ^g ± 0,3
ESC 200 bar/40°C	CO ₂	0,84	8,56 ^f ± 0,04
ESC 200 bar/50°C	CO ₂	0,785	8,4 ^f ± 0,4
ESC 250 bar/40°C	CO ₂	0,880	9,4 ^{ef} ± 0,2
ESC 250 bar/50°C	CO ₂	0,835	9,7 ^{ef} ± 0,6
ESC 300 bar/40°C	CO ₂	0,911	9,3 ^{ef} ± 0,3
ESC 300 bar/50°C	CO ₂	0,871	10,6 ^{de} ± 0,2

⁽¹⁾ ANGUS *et al.*, 1976.

⁽²⁾ Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa (p<0,05).

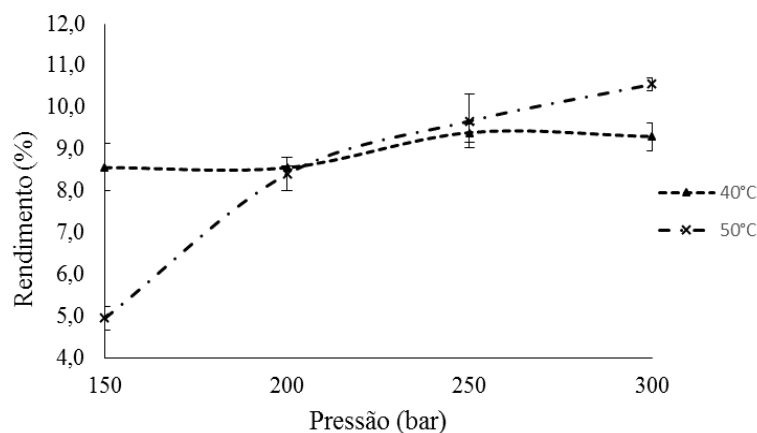


Figura 1 – Inversão das isotermas

3.2. Curva de extração e modelagem matemática

A Figura 2 apresenta a curva cinética obtida neste estudo, expressa em massa do extrato por tempo de extração, obtida em experimento a 200 bar, 50°C, com 15g de amostra e vazão de 8,3 g/min. A curva cinética de ESC é composta pelas etapas de taxa de extração constante (CER), taxa de extração decrescente (FER) e etapa difusional. Na etapa CER o processo é caracterizado pela transferência de massa por convecção entre a superfície do sólido e o solvente. Na etapa FER além do fenômeno de convecção do soluto restante na superfície há também a difusão do soluto do interior para fora da matriz. Na etapa difusional a transferência de massa é majoritariamente controlada pela difusão. O tempo de duração de cada etapa da curva cinética pode ser observado na Tabela 2. Os dados foram obtidos através do software SAS 9.0 for Windows. Como o tempo final da etapa FER é de 158 minutos, o estabelecimento do tempo de ESC em 210 minutos para obtenção dos dados de rendimento garante que a etapa difusional seja atingida. Desta forma, pode-se garantir maiores rendimentos de processo. Juntamente com os dados experimentais, os resultados da aplicação dos modelos matemáticos são apresentados na Figura 2.

Tabela 2 – Dados obtidos através da curva cinética

CER		FER		Difusional	
t (min)	m _{ext} (g)	t (min)	m _{ext} (g)	t (min)	m _{ext} (g)
0- 86	0,9553	86-158	1,2251	158-240	1,2648

A Tabela 3 apresenta os resultados da aplicação dos modelos (parâmetros cinéticos de cada modelo) e o erro médio quadrático (EMQ) referente ao ajuste dos modelos aos dados experimentais. Observando-se a Figura 2 e os valores de EMQ percebe-se que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Martínez *et al.* (2003). O parâmetro ajustável t_m corresponde ao

tempo em que a taxa de extração é máxima. Neste caso t_m é aproximadamente 49 minutos. O modelo de Sovová (1994) apresenta bons resultados quando as curvas experimentais possuem a transição do período CER para o período FER bem delimitada. É possível que a diferença encontrada entre os dados experimentais e a curva modelada esteja relacionada com a utilização de um valor de solubilidade inadequado, embora os dados de literatura sejam referentes a um produto com composição semelhante ao deste estudo.

Tabela 3 – Parâmetros obtidos através dos modelos matemáticos

200 bar/50°C/0,5 kg/h		
Martínez	$b \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0374
	$t_m \text{ (min)}$	48,7099
	EMQ	$6,1028 \cdot 10^{-4}$
Sovová	$t_{CER} \text{ (min)}$	80
	X_k	-0,0018
	$K_{xa} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0055
	$K_{ya} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,263
	EMQ	0,0046

P: pressão; T: temperatura; QCO2: vazão de solvente; D: coeficiente de difusão; b e t_m : parâmetros ajustáveis do modelo de Martínez *et al.* (2003); t_{CER} : duração da etapa CER; X_k : razão mássica de soluto de difícil acesso; k_{xa} : coeficiente de transferência de massa na fase sólida; k_{ya} : coeficiente de transferência de massa na fase fluida; EMQ: erro médio quadrático.

O valor do coeficiente de transferência de massa na fase fluida (k_{ya}) foi superior ao valor do coeficiente de transferência de massa na fase sólida (k_{xa}). Um baixo valor de k_{xa} indica que o mecanismo de difusão é menos representativo quando comparado com a convecção (MARTÍNEZ *et al.*, 2003). Este fenômeno ocorre devido ao soluto exposto na superfície da matriz possuir maior facilidade de ser dissolvido, já o soluto retido no interior da matriz necessita de um tempo maior para difundir-se até a superfície e então ser solubilizado pela fase fluida.

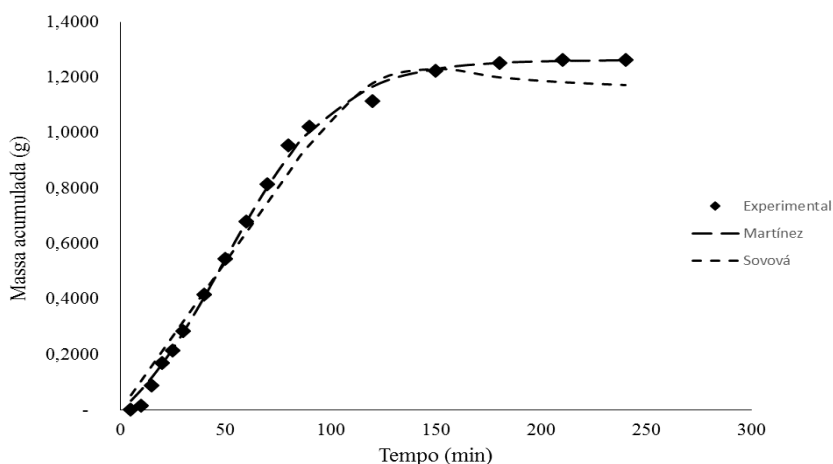


Figura 2 – Modelagem da curva experimental de ESC

4. CONCLUSÕES

A extração supercrítica permitiu o reaproveitamento da torta de chia para a extração de óleo, sendo possível sua obtenção em todas as condições avaliadas. Os rendimentos de ESC foram comparáveis aos rendimentos de extração com ultrassom e através de maceração. Isto torna a aplicação desta técnica de extração na torta de chia ainda mais interessante e economicamente mais viável.

A modelagem da curva cinética de extração supercrítica demonstrou que o processo é controlado basicamente pelo mecanismo de convecção, além de fornecer parâmetros ajustáveis que, quando mantidos constantes, podem ser utilizados para design do processo em maior escala.

É necessário ainda investigar a qualidade biológica dos extratos, afim de indicar qual processo de extração é o mais adequado para o reaproveitamento da torta de chia.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, N.M.; YEAP, S. K.; HO, W. Y; BEH, B.K.; TAN, S.W.; TAN, S.G.; The promising future of chia, *Salvia hispanica* L. *Journal of biomedicine & biotechnology*, v. 2012, 2012.

AOAC. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. Gaithersburg, Maryland: AOAC International, 2005.

BOZAN, B.; TEMELLI, F. Supercritical CO₂ Extraction of Flaxseed. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 79, n. 3, p. 231–235, 2002.

BRUNNER, G. *Gas Extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes*. New York: Springer, 1994.

CASTRO, M. D. L.; PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, p. 2383-2389, 2010.

CORREIA, J.; MICHIELIN, E. M. Z.; FERREIRA, S. R. S. Estudo de modelos de transferência de massa para processos de extração supercrítica. Florianópolis: UFSC, 2006. *Relatório (Iniciação Científica PIBIC- CNPQ)*, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

CUNHA, I.B.S.; SAWAYA, A.C.H.F.; CAETANO, F.M.; SHIMIZU, M.T.; MARCUCCI, M.C.; DREZZA, F.T.; POVIA, G.S.; CARVALHO, P.O. Factors that influence the yield and composition of Brazilian propolis extracts. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15(6), p. 964-970, 2004.

IXTAINA, V. Y.; MARTÍNEZ, M. L.; SPOTORNO, V.; MATEO, C. M.; MAESTRI, D. M.; DIEHL, B. W.; NOLASCO, S.M.; TOMÁS, M. C.; Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(2), p. 166-174, 2011.

JEONG, S.K., PARK, H.J., PARK, B. D., KIM, I.H.; Effectiveness of topical chia seed oil on pruritus of end-stage renal disease (ESRD) patients and healthy volunteers, *Annals of Dermatology*, vol. 22(2) p. 143–148, 2010.

MANHEZI, A. C.; BACHION, M. M.; PEREIRA, Â. L. Utilização de ácidos graxos essenciais no tratamento de feridas. *Revista Brasileira de Enfermagem*, v. 61, p.620-628 2008.

MARKON, M.; HASAN, M.; DAUD, W. R.; SING, H.; JAHIM, J. M. Extraction of hydrolysable tannins from *Phyllanthus niruri* Linn.: Effects of solvents and extraction methods. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 487-96, 2007.

MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A. R.; ROSA, P. T. V.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide. *Industrial Engineering of Chemistry Research*, v. 42, p. 1057-63, 2003.

PALMA, M.; TAYLOR, L. T. Extraction of polyphenolic compounds from grape seeds with near critical carbon dioxide. *Journal of Chromatography*, v. 849(1), p.117-124, 1999.

REVERCHON, E.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 38(2) p.146-166, 2006.

SIMOPOULOS, A.P. “Omega-3 fatty acids in inflammation and autoimmune diseases,” *Journal of the American College of Nutrition*, vol. 21(6), p. 495–505, 2002.

SARTOR, R. B.; 2009. Modelagem, Simulação e Otimização de uma Unidade Industrial de Extração de Óleos Essenciais por Arraste a Vapor. *Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos)*. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂: I. Modelling of extraction curves. *Chemical Engineering Science*. v.49(3), p. 409-14, 1994.

VINATORU, M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 8(3), p.303-313, 2001.