

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA AMÊNDOA DA MACAÚBA (*ACROCOMIA ACULEATA*) UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

C. P. TRENTINI¹, K. A. SANTOS², L. CARDOZO-FILHO³, E. A. SILVA² e C. SILVA¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Tecnologia

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Tecnologia

³Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: camiladasilva.eq@gmail.com

RESUMO – O presente trabalho teve como objetivo avaliar a extração do óleo da amêndoa da macaúba utilizando CO₂ supercrítico como solvente. Nos experimentos adotou-se um planejamento experimental 2³ para avaliar o efeito da temperatura (40 a 80 °C) e pressão (180 a 220 bar) no rendimento da extração, com vazão constante de solvente em 3 mL min⁻¹ e tempo total de extração de 200 minutos. A modelagem matemática da cinética de extração foi realizada empregando o modelo de Sovová, o qual se ajustou adequadamente aos dados experimentais. As variáveis temperatura e pressão apresentaram efeito significativo ($p > 0,05$) no rendimento. Com o aumento da pressão ocorre o aumento do rendimento devido aos maiores valores densidade do CO₂, sendo que o aumento da temperatura reduz a densidade do solvente e ocasiona redução no rendimento da extração. A condição experimental de 40 °C e 220 bar forneceu rendimentos de ~42% em óleo, sendo que esta condição apresentou >93% do rendimento obtido pelo método convencional com *n*-hexano e diclorometeno como solvente e corresponde a condição que apresentou maior solubilidade do óleo no CO₂.

1. INTRODUÇÃO

A palmeira da macaúba é uma importante fonte de recursos, os quais são utilizados como combustíveis, medicamentos caseiros, na cobertura das casas ou confecção de utensílios e adornos domésticos, e em alguns casos como matéria-prima para as indústrias locais (Lorenzi e Negrelle, 2006; Ciconini *et al.*, 2013). Entretanto, o produto economicamente mais expressivo desta palmeira é o fruto, principalmente devido aos óleos que produz que representa cerca de 30% de cada fruto. Seu potencial oleaginoso se compara ou supera o potencial das plantas mais produtivas (Lorenzi e Negrelle, 2006; Ciconini *et al.*, 2013).

Na extração de óleos vegetais por solventes orgânicos, normalmente, se utiliza o Soxhlet, sendo que o solvente comumente utilizado é o *n*-hexano, o qual figura como um recurso não renovável, com elevada inflamabilidade e toxicidade (Merck, 2006). Este método ocasiona a produção de resíduos indesejáveis, requer a remoção do solvente no final do processo de extração, gerando impacto ambiental, alto custo e tempo de processamento. Além do que, a alta temperatura para remoção do solvente remanescente no extrato, pode afetar a qualidade organoléptica do material (Oetterer, *et al.*, 2006). Nos últimos anos tem se enfatizado ligação entre a gestão da tecnologia e a do meio ambiente nas empresas, com o

crescimento da aplicação da química verde (Prado, 2003; Sun *et al.*, 2012). Desta forma, a busca por solventes e métodos alternativos para extração de óleos vegetais e compostos bioativos presentes em matrizes oleaginosas é foco de interesse.

A extração por fluido supercrítico é descrita na literatura como uma técnica alternativa aos métodos clássicos de extração (Arias *et al.*, 2009; Corso *et al.*, 2010; Pederssetti *et al.*, 2010; Nimet *et al.*, 2011). No estado supercrítico, o fluido adquire uma densidade similar à de um líquido (portanto um poder de solvatação) e simultaneamente uma compressibilidade parecida com a de um gás. O dióxido de carbono e o propano são os solventes mais utilizados para a extração a partir de fluido supercrítico. A extração supercrítica utilizando dióxido de carbono e propano é menos sujeito à oxidação do que o óleo extraído utilizando o método convencional, em que *n*-hexano é utilizado como solvente na extração (Nimet *et al.*, 2011).

O dióxido de carbono é comumente usado para a extração a partir de fluido supercrítico, principalmente devido às suas propriedades físicas e químicas, tais como pressão (73,82 bar) e temperatura crítica baixa (31 °C) (Reverchon e de Marco, 2006). Além disso, apresenta vantagens em relação aos solventes orgânicos, pois apresenta características de gás e líquido, e não tem a necessidade de etapas posteriores para a remoção do solvente (Corso *et al.*, 2010; Huisden *et al.*, 2010).

Com base no contexto descrito, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a extração do óleo da amêndoa da macaúba utilizando CO₂ supercrítico como solvente, avaliando o efeito da temperatura e pressão no rendimento em óleo, bem como a modelagem dos dados experimentais empregando o modelo de Sovová.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Foram utilizados frutos de Macaúba da variedade: *Acrocomia aculeata*, coletados na região do Cariri no estado do Ceará, Brasil. Para a extração do óleo utilizou-se dióxido de carbono (99%) de pureza com procedente White Martins; para a extração convencional (Soxhlet) foi utilizado *n*-hexano e diclorometano (99,5%) de procedência F. Maia.

2.2. Procedimentos Experimentais

Preparo da matéria-prima: Os frutos da macaúba foram despulpados com o auxílio de faca inox sobre uma bandeja separando a casca, polpa, amêndoa e endocarpo. O material foi pesado, acondicionado em embalagens de plástico e armazenados em freezer a -20°C. As amostras foram mantidas congeladas até o momento da secagem. As amostras foram secas em estufa com circulação de ar a 60 °C por 4 horas. A amostra seca foi triturada em um moinho elétrico (IKA, modelo A 11/B) na velocidade de 14000 RPM e utilizou-se peneiras do tipo Tyler para a classificação granulométrica das amostras, com auxílio de um agitador mecânico de peneiras (Bertel, série 1.0), obtendo amostras com diâmetro médio de 0,841 mm.

Extração por Soxhlet: A extração foi realizada conforme recomendado por Instituto Adolfo Lutz (2004). Foi utilizado tempo de extração de 480 minutos e 5 gramas de material. A temperatura de extração do Soxhlet foi mantida constante acima da temperatura de refluxo do solvente em todos os ensaios. Os ensaios foram realizados em duplicata. Após o tempo

de extração o solvente remanescente no balão foi evaporado em estufa com circulação a 60 °C até peso constante.

Extração por Fluido Supercrítico: A extração em condições pressurizadas foi realizada conforme descrito por Garcia (2012). A unidade experimental esta representada na Figura 1, é constituída basicamente de um cilindro de dióxido de carbono, dois banhos termostáticos, duas bombas tipo seringa, um vaso extrator encamisado de aço inox, com capacidade de 507,5 mL, um transdutor absoluto de pressão equipado com um programador portátil e um vaso coletor. Aproximadamente 17 gramas de material seco foram introduzidas no extrator. Em seguida, o solvente foi bombeado e mantido em contato com a matriz por pelo menos 30 minutos para permitir a estabilização do sistema. O óleo foi coletado a partir da abertura da válvula macrométrica e micrométrica. Depois disso, a massa de óleo extraída foi pesada e o tubo foi reconectado ao equipamento. As extrações foram realizadas nas condições descritas na Tabela 1. O fluxo de solvente fixo para o CO₂ foi de 3 mL min⁻¹ e a coleta da amostra foi de 10 em 10 minutos e após 20 minutos de extração de 20 em 20 minutos. O rendimento de extração foi calculado pela razão entre a massa de óleo extraído e da matéria prima utilizada.

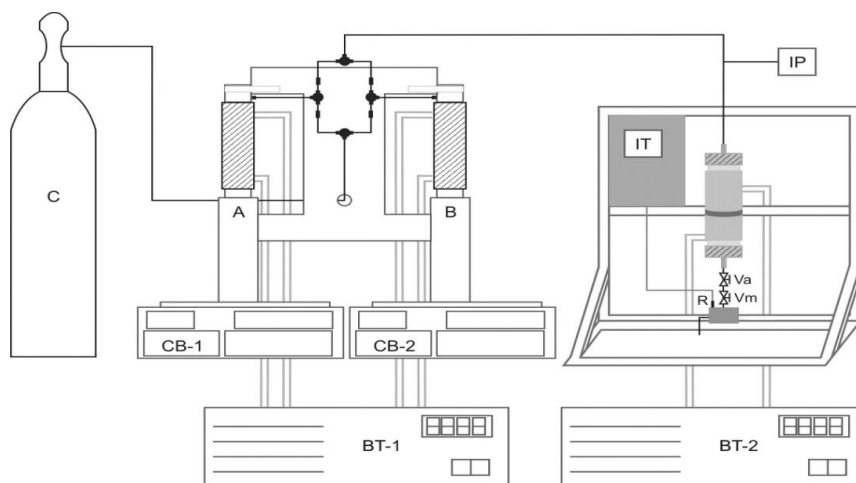


Figura 1 – Aparato experimental utilizado nas extrações por fluido supercrítico. (C) Cilindro de gás; (A) e (B) Bomba tipo seringa; (CB-1) e (CB-2) Controlador das bombas; (BT-1) Banho termostatzado das bombas; (BT-2) Banho termostatzado do extrator; (IT) Indicador de temperatura; (IP) Indicador de pressão; (Va) Válvula agulha; (Vm) Válvula micrométrica; (R1) Reservatório de coleta do óleo (Garcia, 2012).

Tabela 1 – Níveis de temperatura e pressões utilizados nos ensaios de extração do óleo da amêndoa da macaúba

| Nível | Temperatura (°C) | Pressão (bar) |
|-------|------------------|---------------|
| -1 | 60 | 180 |
| 0 | 70 | 200 |
| +1 | 80 | 220 |

2.3. Modelagem Matemática da Cinética de Extração com CO₂

As curvas cinéticas de extração de óleo da amêndoa da macaúba foram ajustadas

usando o modelo proposto por Sovová (1994). Este modelo considera que a taxa de extração é dividida em três etapas. No primeiro estágio, a taxa de extração é limitada pela transferência de massa do óleo na fase fluida (etapa de taxa constante de extração - CER). No último estágio, a taxa de extração é limitada pela difusão do óleo no sólido. No estágio intermediário, estão presentes ambos os mecanismos de transferência de massa (etapa de taxa decrescente de extração - FER). A solução analítica do modelo Sovová é formada pelas Equações (1)-(3).

Para $t < t_{CER}$:

$$m(t) = \dot{m}_F Y_S t [1 - \exp(-Z)] \quad (1)$$

Para $t_{CER} \leq t \leq t_{FER}$:

$$m(t) = \dot{m}_F Y_S \left[t - t_{CER} \exp \left(\frac{ZY_S}{WX_0} \ln \left\{ \frac{1}{1-r} \left(\exp \left(\frac{W\dot{m}_F}{m_s} \right) (t_{CER} - t) - r \right) \right\} - Z \right) \right] \quad (2)$$

Para $t > t_{FER}$:

$$m(t) = m_s \left[X_0 - \frac{Y_S}{W} \ln \left\{ 1 + \left(\exp \left(\frac{WX_0}{Y_S} \right) - 1 \right) \exp \left(\frac{W\dot{m}_F}{m_s} \right) (t_{CER} - t)r \right\} \right] \quad (3)$$

Em que:

$$Z = \frac{k_F a m_s \rho_F}{\dot{m}_F \rho_S} \quad (4)$$

$$W = \frac{m_s k_S a}{\dot{m}_F (1 - \varepsilon)} \quad (5)$$

$$t_{CER} = \frac{(1-r)m_s X_0}{Y_S Z \dot{m}_F} \quad (6)$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_s}{W \dot{m}_F} \ln \left[r + (1-r) \exp \left(\frac{WX_0}{Y_S} \right) \right] \quad (7)$$

Onde: \dot{m}_F é a vazão mássica de solvente ($M T^{-1}$), Y_S é a solubilidade do óleo no solvente (g_{óleo}/g_{solvente}), t é o tempo de extração (T), X_0 é a concentração inicial do óleo na matriz sólida ($M M^{-1}$), m_s é a massa de sólido isenta de óleo (M), r é a fração de óleo facilmente acessível (X_P / X_0), t_{CER} é o tempo que se leva para o término do primeiro período de extração (T), t_{FER} se refere ao tempo final do segundo período de extração (T), $k_F a$ é o coeficiente de transferência de massa no filme externo (T^{-1}), ε é a porosidade do leito, $k_S a$ é o coeficiente de transferência de massa no sólido (T^{-1}), ρ_F é a densidade do

fluido ($M L^{-3}$), ρ_s é a densidade do sólido ($M L^{-3}$) Z e W são os parâmetros adimensionais do modelo.

O parâmetro r é constante devido o processo de preparação (moagem e peneiramento) ser o mesmo para todo o material e este foi ajustado aplicando o método “golden search”, com a seguinte função objetivo:

$$F = \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} \sum_{j=1}^N (m_{oil,j}^{Calc} - m_{oil,j}^{Exp}) \quad (8)$$

Os parâmetros Z e W foram determinados com o emprego do método de otimização multivariável Simplex Down-Hill (Nelder and Mead, 1965) a partir da minimização da seguinte função objetivo:

$$F = \sum_{j=1}^N (m_{oil,j}^{Calc} - m_{oil,j}^{Exp}) \quad (9)$$

Onde: $m_{oil,j}^{Calc}$ é a massa de óleo extraída obtida pelo modelo de Sovová; $m_{oil,j}^{Exp}$ é a massa de óleo obtida experimentalmente, n_{exp} é o número experimentos e N o número de pontos da curva cinética experimental.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta as condições experimentais, solubilidade do óleo em CO_2 e rendimento nas condições avaliadas, bem como os resultados para extração utilizando n -hexano e diclorometano como solventes. Verifica-se que o aumento da pressão ocasiona o aumento da densidade do solvente e da solubilidade do óleo no solvente, resultando em maiores rendimentos de óleo. Garcia *et al.* (2012) e Nimet *et al.* (2011) relataram o efeito positivo da extração, com o aumento da pressão sobre a taxa rendimento com CO_2 supercrítico na extração do óleo de sementes de Mucuna e girassol, respectivamente. O aumento da temperatura exerceu efeito negativo sobre o rendimento em óleo, devido o decréscimo na densidade do solvente.

O melhor rendimento obtido por extração supercrítica com CO_2 do óleo da amêndoa da macaúba foi de 41,55% na condição de 40 °C e 220 bar, sendo que esta condição apresentou rendimento >93% do obtido pelo método convencional com n -hexano e diclorometano. Na extração realizada pelo método de Soxhlet com n -hexano e diclorometano o rendimento foi de 43,49 % e 44,49 % respectivamente. Hiane *et al.* (2005) e Coimbra e Jorge (2011a) reportam teores de óleo da amêndoa da macaúba de 52,9% e 46,06%, respectivamente. Em ambos os trabalhos foi utilizado método de Soxhlet e como solvente o éter de petróleo.

Os parâmetros utilizados para a modelagem matemática da cinética de extração foram: concentração inicial de óleo de 0,712 $g_{\text{óleo}} g_{\text{sólido}}^{-1}$ (dada pela razão entre a massa de óleo nas sementes e a massa de sólido inerte), densidade do sólido de 1,003 $g cm^{-3}$, densidade do leito de 0,092 $g cm^{-3}$, porosidade de 0,908, massa de material inerte de 9,93 g, vazão mássica de solvente de 2,9x10⁻³ $kg min^{-1}$, densidade do solvente e solubilidade do óleo no solvente de

acordo com a Tabela 2. A solubilidade (Y_s) do óleo no solvente foi determinada pelo método dinâmico através do coeficiente angular da parte linear da curva de extração.

Tabela 2 – Condições experimentais das extrações do óleo com CO₂ supercrítico e rendimentos

| Experimento | T (°C) | P (bar) | ρ_F (g cm ⁻³) | Y_s (g _{óleo} g _{solvente} ⁻¹) | Rendimento (%) |
|-------------|------------------|---------|--------------------------------|--|---------------------------|
| 1 | 40 | 180 | 0,82029 | 0,0156 | 36,87 |
| 2 | 40 | 220 | 0,85811 | 0,0267 | 41,55 |
| 3 | 80 | 180 | 0,53974 | 0,0039 | 9,31 |
| 4 | 80 | 220 | 0,63705 | 0,0108 | 27,23 |
| 5 | 60 | 200 | 0,72411 | 0,0125 | 30,8 ^a ± 0,23 |
| Soxhlet | <i>n</i> -hexano | | | | 43,64 ^a ± 0,48 |
| | Diclorometano | | | | 44,49 ^a ± 0,78 |

^aMédia da triplicata ± desvio padrão.

Os parâmetros ajustados do modelo de Sovová são apresentados na Tabela 3. O coeficiente de transferência de massa no filme externo, k_{Fa} , foi obtido usando o valor de Z e a Equação 4, enquanto que o coeficiente de transferência de massa no sólido, k_{Sa} , empregando W e a Equação 5. O parâmetro r (fração de óleo presente na superfície das células) é constante, ou seja, considera-se a eficiência da moagem como sendo a mesma para todas as sementes devido à utilização da mesma granulometria nos experimentos.

Tabela 3 – Parâmetros ajustados do modelo de Sovová para as extrações do óleo com CO₂ supercrítico

| T (°C) | P (bar) | Z | W | r | t_{CER} (min) | t_{FER} (min) | k_{Fa} (min ⁻¹) | k_{Sa} (min ⁻¹) |
|--------|---------|---------|--------|--------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 40 | 180 | 45.9952 | 0.0610 | 0.8537 | 0.4878 | 64.6733 | 1.5234 | 0.0017 |
| 40 | 220 | 45.9016 | 0.0811 | 0.8537 | 0.2876 | 31.7577 | 1.4460 | 0.0022 |
| 80 | 180 | 1.9745 | 0.0040 | 0.8537 | 45.9166 | 170.0620 | 0.0984 | 0.0001 |
| 80 | 220 | 3.4317 | 0.0310 | 0.8537 | 9.6562 | 85.0842 | 0.1431 | 0.0008 |
| 60 | 200 | 20.2136 | 0.0437 | 0.8537 | 1.3991 | 75.6536 | 0.7509 | 0.0012 |

O maior valor de k_{Sa} foi obtido na condição de menor temperatura e maior pressão (40 °C e 220 bar), evidenciando o maior rendimento obtido neste experimento bem como a

cinética mais rápida. Isso se deve ao fato deste parâmetro representar a facilidade da extração do óleo de difícil acesso (etapa limitante do processo). Ainda, pode-se relacionar este parâmetro à densidade do CO₂, sendo tanto maior quanto maior o valor da densidade.

As curvas cinéticas experimentais de extração com o ajuste do modelo de Sovová são apresentadas na Figura 2, onde constatou-se um coeficiente de correlação (R^2) >0,99 para todas as condições experimentais.

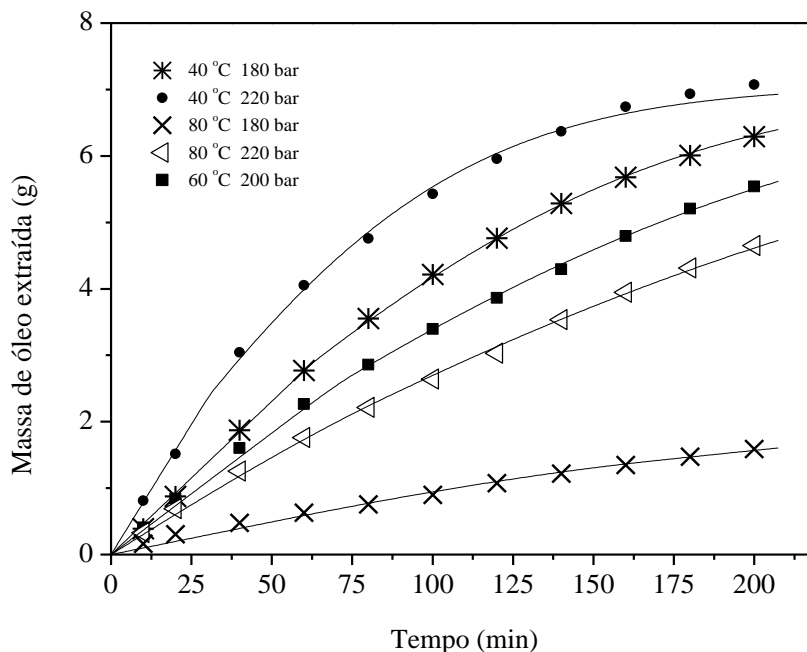


Figura 2 – Cinéticas experimentais de extração com ajuste do modelo de Sovová.

4. CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram o elevado rendimento na extração supercrítica na condição de 40 °C e 220 bar, condição que apresentou a maior densidade do CO₂. Podendo observar-se pelas cinéticas de extração que quanto maior a densidade maior foi o rendimento do óleo extraído. O maior rendimento na extração supercrítica (41,55%) ficou próximo dos rendimentos da extração por Soxhlet utilizando com solvente o *n*-hexano (43,49%) e diclorometano (44,49%). O modelo Sovová descreveu satisfatoriamente a cinética do processo de extração do óleo da amêndoa da macaúba.

5. REFERÊNCIAS

- ARIAS, M.; PENICHET, I.; YSAMBERTT, F.; BAUZA, R.; ZOUGAGH, M. RIOS; A. Fast supercritical fluid extraction of low and high density polyethylene additives: Comparison with conventional reflux and automatic soxhlet extraction. *J. Supercrit. Fluids*, v. 50, p. 22–28, 2009.
- CICONINI, G.; FAVARO, S.P.; ROSCOE, R.; MIRANDA C.H.B.; TAPETI, C.F.; MIYAHIRA, M.A.M.; BEARARI, L.; GALVANI, F.; BORSATO, A.V., COLNAGO, L.A.; NAKA, M.H. Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul,

- Brazil. *Ind. Crops and Prod.*, v. 45, p. 208-214, 2013.
- CORSO, M.P.; SILVA, E.A.; KLEN, M.R.F.; CARDOZO-FILHO, L.; SANTOS, J.N.; FREITAS, L.S.; DARIVA, C. Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, v. 52, p. 56-61, 2010.
- GARCIA, V.A.S.; CABRAL, V.F.; ZANOELO, E.F.; SILVA, C.; CARDOZO-FILHO, L. Extraction of *Mucuna* seed oil using supercritical carbon dioxide to increase the concentration of l-Dopa in the defatted meal. *J. Supercrit. Fluids*, v. 69, p. 75–81, 2012.
- GARCIA, V.A.S. Extração de óleo de *Mucuna* utilizando dióxido de carbono supercrítico visando concentrar farelo desengordurado em L-Dopa. 106f, 2012. (Dissertação de mestrado) - Centro de ciências agrárias, Universidade estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- HUISDEN, C.M.; ADESOGAN, A.T.; GASKIN, J.M.; COURTNEY, C.H.; RAJI, A. M.; KANG, T. Effect of feeding *Mucuna pruriens* on helminth parasite infestation in lambs. *J. Ethnopharm.*, v. 127, p. 669-673, 2010.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos - 4ª Edição, 1ª edição digital, 2004.
- LORENZI, G.M.A.C.; NEGRELLE, R.R.B. *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart: aspectos ecológicos, usos e potencialidades. *Visão Acad.*, v.7, 2006.
- MERCK. *Ficha de informações de segurança de produtos químicos: n-hexano*. São Paulo: Merck S. A. 2006.
- NIMET, G.; SILVA, E.A.; PALÚ, F.; DARIVA, C.; FREITAS, L.S.; NETO, A.M.; CARDOZO-FILHO, L. Extraction of sunflower (*Heliantus annuus* L.) oil with supercritical CO₂ and subcritical propane: Experimental and modeling. *Chem. Eng. J.*, v. 168, p. 262 – 268, 2011.
- PEDERSSETTI, M.M.; PALÚ, F.; SILVA, E.A.; ROHLING, J.H.; CARDOZO-FILHO, L.; DARIVA, C. Extraction of Canola Seed (*Brassica napus*) Oil using Compressed Propane and Supercritical Carbon Dioxide. *J. Food Eng.*, v. 102, p. 189-196, 2010.
- PRADO, A. G. S. Química Verde, Os Desafios da Química do Novo Milênio. *Quím. Nova*, v.26, p.738-744, 2003.
- REVERCHON, E.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *J. Supercrit. Fluids*, v. 38, p. 146-166, 2006.
- SOVOVÁ, H. Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂ – I and II Modelling of Extraction Curves. *Chem. Eng. Scienc.*, v. 49, n. 3, p. 409, 1994.
- SUN, H.; GE, X.; LV, Y.; WANG, A. Application of accelerated solvent extraction in the analysis of organic contaminants, bioactive and nutritional compounds in food and feed. *J. Chromat.*, v.12, p. 1-23, 2012.