

MODELAGEM MATEMÁTICA DA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS BIOATIVOS DE MICROALGAS USANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO

D. BESSA¹, A. L. B. SOUZA¹, R. B. DERNER² e M. F. MENDES¹.

¹Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Bicombustíveis.

²Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Aquicultura, Laboratório de Cultivos de Algas.

E-mail para contato: marisamf@ufrj.br

RESUMO – A utilização de fluidos supercríticos na extração de produtos naturais vem sendo utilizada na obtenção de compostos bioativos a partir da biomassa microalgal, que se destaca por apresentar em sua composição, proteína, ésteres, carotenoides, clorofila, enzimas, antibióticos, hidrocarbonetos e vitaminas. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar tecnicamente o processo de extração usando fluido supercrítico, empregando-se dióxido de carbono como solvente e modelar matematicamente o processo de extração do óleo da microalga *Desmodemus sp.* usando o modelo de Esquível *et al.* (1999). A unidade experimental consiste, basicamente, de um extrator de 42 mL, uma bomba de alta pressão e uma válvula micrométrica para a amostragem do extrato. Foi utilizado um método convencional a fim de comparar com a extração supercrítica. Os melhores rendimentos em óleo foram nas condições operacionais de 300 bar e 100°C, 500 bar e 70°C e 440 bar e 90°C, alcançando valores de 3,342%, 3,103% e 2,586%, respectivamente. O modelo de Esquível se mostrou apto para modelar as curvas experimentais da extração do óleo da microalga *Desmodesmus sp.*

1. INTRODUÇÃO

As microalgas são micro-organismos fotossintéticos que são conhecidos como os principais produtores primários dos ecossistemas aquáticos (Brennan & Owende, 2010). Como são um grupo, elas podem lidar com altas e baixas temperaturas, intensidades de luz abaixo do ideal, baixa disponibilidade de nutrientes essenciais e outros recursos. Uma variedade de estratégias fisiológicas e bioquímicas proporciona às microalgas uma riqueza de moléculas orgânicas complexas que pertencem à categoria de produtos químicos bioativos, dependendo das vias biossintéticas (Skulberg, 2004).

A extração com CO₂ supercrítico de moléculas de interesse a partir de microalgas atualmente se tornou um assunto de grande interesse e numerosos dados experimentais já estão disponíveis na literatura, entretanto, pouca informação é fornecida acerca dos modelos matemáticos utilizados nas curvas de extração.

Os principais campos de aplicação é o setor da saúde com foco para alimentos e farmacêuticos para a extração de lipídeos ou moléculas dedicados ao consumo humano ou a saúde animal (Montero *et al.*, 2005).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar tecnicamente o processo de extração usando fluido supercrítico e modelar matematicamente o processo, usando os modelo de Esquivel *et al.* (1999), de modo a otimizar as condições de temperatura e pressão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A microalga utilizada nesta pesquisa, *Desmodesmus sp.*, foi obtida e cultivada pelo Departamento de Aquicultura (CCA) da UFSC. A biomassa foi centrifugada, seca em estufa e mantida sob refrigeração e ao abrigo da luz até sua utilização. A microalga utilizada nesse trabalho é uma microalga dulcícola, com uma parede celular rígida e de dimensões típicas de cerca de 6-8 μm comprimento e 3 μm de largura (Garcia-Alba *et al.*, 2012).

Os solventes utilizados para os experimentos foram hexano P.A. (misturas de isômeros, Isofar, Rio de Janeiro, Brasil) e dióxido de carbono (mínimo de pureza de 99,998%, White Martins, Rio de Janeiro, Brasil).

2.2 Metodologia Experimental

Extração com Soxhlet

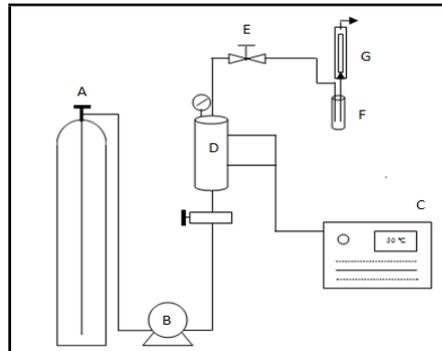
Cerca de 5 gramas de biomassa microalgal foram pesadas e colocadas em um cartucho de celulose e alimentados em um extrator. Em um balão de 500 mL foram colocados 100 mL de solvente, que foi aquecido em chapa aquecedora (Biomixer DB-IVAC), permanecendo sob refluxo contínuo.

O solvente evapora e se condensa sobre o material sólido. Neste processo, os solutos são concentrados no balão. Após a destilação, os produtos foram direcionados para um rotaevaporador (Fisatom 803), acoplado a uma bomba de vácuo (New Pump) para evaporação do solvente a temperatura abaixo do seu ponto de ebulição. O solvente hexano foi utilizado com uma relação de 1:20 e o tempo de extração foi de 5 horas.

Extração com CO₂ supercrítico

O aparato experimental, como mostrado na Figura 1, para a extração dos óleos bioativos das microalgas com dióxido de carbono supercrítico se encontra no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (DEQ/UFRRJ) e é composto por um extrator de aço inoxidável 316S de 42 mL de volume, com telas de 260 mesh no topo e no fundo para evitar a passagem de qualquer material, evitando o entupimento da linha. O extrator foi acoplado a um banho termostático (Tecnal) para controle da temperatura durante o processo de extração. Uma bomba de alta pressão (Palm modelo G100), específica para bombeamento de CO₂, foi responsável pela alimentação do solvente. A vazão de CO₂ foi de, aproximadamente, de 6,04 mL/min.

Figura 1 – Esquema da unidade supercrítica inserida no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis, sendo A: Cilindro de CO₂; B: Bomba de alta pressão; C: Banho térmico; D: Extrator; E: Válvula micrométrica; F: Amostra; G: Medidor de vazão (Adaptado de Mendes, 2002).



O extrator foi alimentado com cerca de 10 g da biomassa microalgal e, após sua alimentação, foi adicionado à linha da bomba de alta pressão. Ao extrator foi acoplado o banho térmico para circulação da água a fim de atingir e manter a temperatura desejada.

Os ensaios foram realizados seguindo o planejamento de experimentos com o tempo máximo de extração de 440 minutos, onde foi observada a saturação da curva de extração. Foi utilizada a técnica de despressurização através de uma válvula micrométrica que controla o fluxo e recolhe as amostras em tempos determinados. A amostragem variou de acordo com a condição experimental, visto que a extração pode ser mais lenta ou mais rápida. Para todas as condições de 100, 160 bar e 500 bar, a mesma foi realizada a cada 20 minutos até o esgotamento da extração. Para pressões de 300 – 440 bar, observou-se a presença de extrato já em 10 minutos e a amostragem, então, foi realizada considerando esse intervalo. Com a redução da pressão, a amostra é recuperada em um tubo de polipropileno, previamente pesado. Após cada coleta, o tubo foi mantido imerso em um banho com gelo para que não houvesse degradação do extrato.

3. MODELO MATEMÁTICO

A teoria do modelo de Esquivel *et al.* (1999) se trata do uso da equação cinética de crescimento microbiano proposto por Monod para representar o rendimento da extração em função do tempo de extração. Esquivel *et al.* (1999) propuseram este modelo para descrever curvas de extração globais e por ser um modelo empírico, não considera interações entre o soluto e a matriz sólida e tem apenas dois parâmetros de ajuste. Conforme apresentado na Equação 1.

$$e = e_{\lim} \left(\frac{t}{b+t} \right) \quad (1)$$

Sendo e a razão entre a massa de óleo recuperada em função do tempo (t) e a massa inicial (M) de carga livre de soluto; e_{\lim} o parâmetro ajustável, que representa o valor de “ e ” para um tempo infinito de extração e b parâmetro ajustável dependente da vazão mássica, temperatura e pressão, e não possui significado físico. O parâmetro e_{\lim} pode presumidamente depender apenas do material a ser extraído, desde que este seja igual ao conteúdo inicial de óleo do

mesmo, e, ao se plotar a curva de rendimento (e) pelo tempo, a divisão “ e_{lim}/b ” representa a inclinação inicial da curva de extração.

O desvio relativo médio (DRM %) foi calculado através da Equação 2, sendo N_{exp} o número de ponto experimentais utilizados.

$$DRM\% = \frac{100}{N_{exp}} \sum \left| \left(\frac{(e_{experimental}) - (e_{calculado})}{e_{experimental}} \right) \right| \quad (2)$$

4. Resultados e Discussão

O rendimento experimental (e %) foi calculado de acordo com a Equação 3.

$$e\% = \frac{\text{massa extraída}}{\text{massa de carga livre de soluto}} \quad (3)$$

sendo massa extraída, a massa de óleo extraído e massa de carga livre de soluto, a massa da microalga sem a presença do óleo.

Para o cálculo da massa de carga livre de soluto, é necessária a porcentagem padrão de óleo extraído no método convencional. A partir da realização deste experimento, obteve-se o valor de 16,73% de óleo extraído, através da extração usando soxhlet e hexano como solvente. Pode-se observar que, quanto maior a pressão, maior o rendimento em óleo, pois em geral, um aumento na pressão, a temperatura constante, causa um aumento na densidade do fluido supercrítico, elevando assim o seu poder solvente.

Já o efeito da temperatura na densidade é mais complexo; pode-se afirmar que, a pressão constante, um aumento na temperatura leva a uma diminuição na densidade do solvente supercrítico. Mudanças na temperatura, além de influenciarem na densidade do solvente, também influenciam na pressão de vapor e na energia cinética das moléculas de soluto. Em temperaturas próximas do ponto crítico, o efeito da diminuição da densidade do solvente supercrítico é mais pronunciado (Pereira & Meireles, 2010).

A pressão de vapor do soluto aumenta com a temperatura e tende a aumentar a solubilidade, enquanto que a temperatura tem um efeito contrário sobre a densidade do solvente e a solubilidade. Isto pode ser observado nas condições de 300 bar – 100 °C e 440 bar – 90 °C e 500 bar – 70 °C, onde quanto maior a pressão, maior o rendimento em óleo. Em contrapartida nas maiores temperaturas, isso se deve ao efeito de pressão de vapor e melhor foram os rendimentos em óleo.

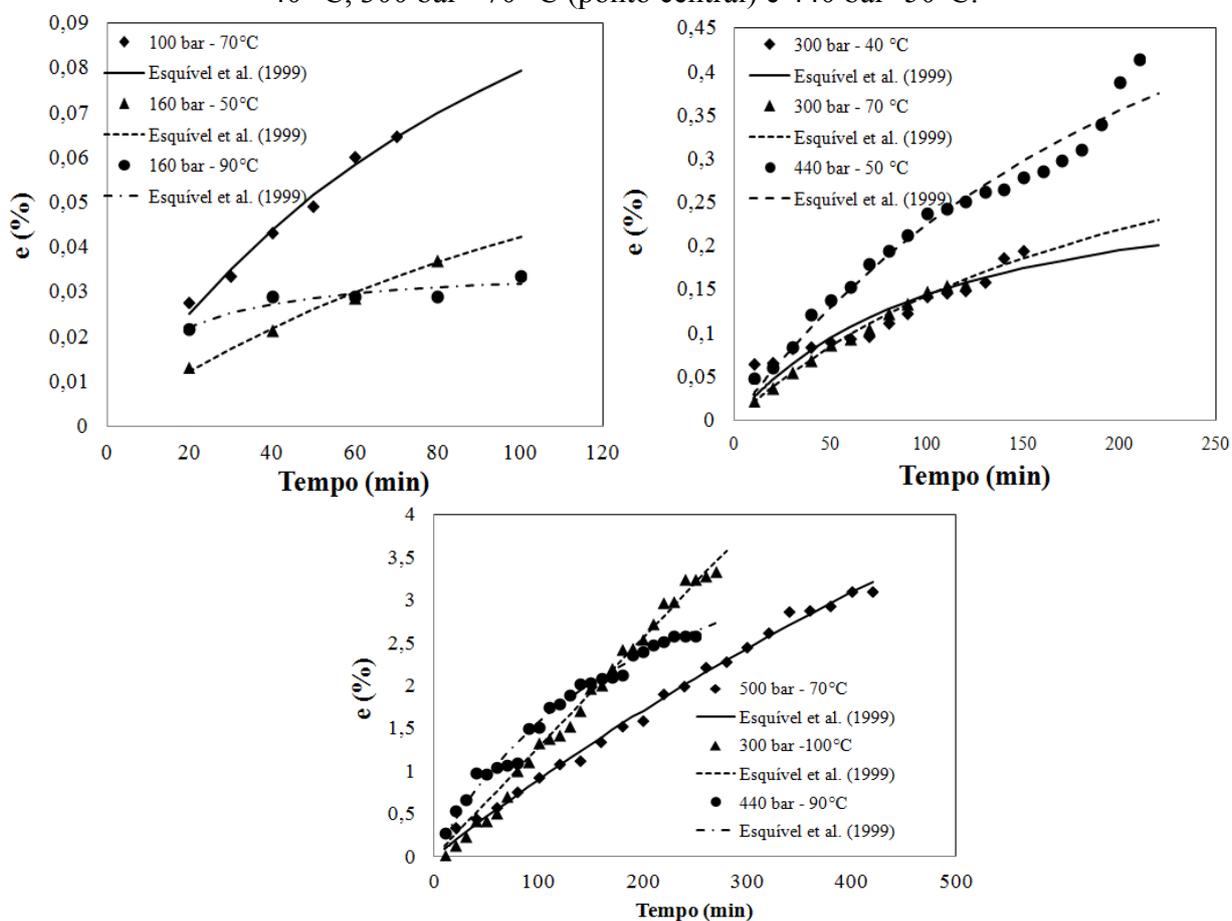
O modelo de Esquível *et al.* (1999), aplicado a esse trabalho, consegue representar toda a curva de extração, tanto a parte rápida, quanto a parte mais lenta da curva. Os desvios foram baixos e variaram de 2, 1742% a 14,3327%. Os valores dos rendimentos experimentais e calculados e dos respectivos desvios podem ser vistos na Tabela 1 e as curvas de extração na Figura 2, para as diferentes condições operacionais.

Tabela 1 – Rendimento calculado, os parâmetros e desvio relativo obtido para o modelo de Esquivel *et al.* (1999) nas diferentes condições de pressão e temperatura.

Ensaio	Pressão (bar)	Temperatura (K)	$e_{\text{Experimental}}$	$e_{\text{Calculado}}$	e_{lim}	b	DR (%)
1	160	323	0,0372	0,0365	0,1095	159,9391	3,6976
2	160	363	0,0336	0,0318	0,0358	12,5926	4,5514
3	440	323	0,4143	0,3655	0,8598	283,9498	7,0275
4	440	363	2,5866	2,6359	4,8185	206,9947	6,0219
5	300	313	0,1957	0,1740	0,3023	110,5831	14,0743
6	300	373	3,3427	3,4524	69,3559	5089,2980	2,1742
7	100	343	0,0600	0,0644	0,1721	233,9638	4,1439
8	500	343	3,1038	3,2176	16,2384	1699,6610	5,5364
9	300	343	0,1570	0,1615	0,4635	224,3296	3,3272

Pereira (2009) relata que ao contrário do que foi observado por Esquivel *et al.* (1999), o parâmetro e_{lim} também sofreu variações com a temperatura e a pressão. A comprovação dessa variação é a diminuição do e_{lim} , a pressão constante, com o aumento da temperatura. Essa dependência também foi observada em Silva *et al.* (2008).

Figura 3 – As curvas de extração para todas as pressões e temperaturas investigadas, sendo (a) Nas condições de 100 bar - 70 °C, 160 bar - 50 °C e 160 bar - 90°C.; (b) Nas condições de 300 bar - 100 °C, 440 bar - 90 °C e 500 bar - 70°C; (c) Nas condições de 300 bar - 40 °C, 300 bar - 70 °C (ponto central) e 440 bar - 50°C.



Nos trabalhos que estudaram o modelo de Esquível *et al.* (1999) com extração de compostos usando fluido supercrítico, como o de Pereira (2009) e o reportado por Silva *et al.* (2008), os valores de e_{lim} foram baixos, para algumas condições operacionais. No caso do e_{lim} deste trabalho, também foram baixos com exceção da condição de 300 bar e 100 °C.

6. CONCLUSÃO

Inicialmente, pode-se concluir que a extração supercrítica foi uma técnica promissora para a extração do óleo da microalga *Desmodesmus sp.*, usando o CO₂ supercrítico. Os melhores resultados obtidos foram nas condições de 300 bar – 100 °C, 500 bar – 70 °C e 440 bar e 90 °C, alcançando valores de 3,342 %, 3,103 % e 2,586%, respectivamente. O modelo empírico estudado, Esquível *et al.* (1999) é apto a representar a extração do óleo da microalga em questão.

7. REFERÊNCIAS

- BRENNAN, L., OWEDE, P. Biofuels from microalgae- A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co- products. *Rewable and Sustainable Reviews*. 14, 557-577, 2010.
- ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G.; KING, M. B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil. *Journal of Supercritical Fluids*. v.16, p. 43-58, 1999.
- MENDES, M.; PESSOA, F.; ULLER, A. An economic evaluation based on an experimental study of the vitamin E concentration present in deodorizer distillate of soybean oil using supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 23, p. 257-265, 2002.
- PEREIRA, C.G.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives. *Food and Bioprocess Technology*, v. 3, p. 340-372, 2010.
- PEREIRA, C. S. S. Avaliação De Diferentes Tecnologias Na Extração Do Óleo Do Pinhão-mansô (*Jatropha curcas L.*), dissertação de mestrado, UFRRJ, 2009.
- SILVA, C. F.; MENDES, M. F.; PESSOA, F. L. P.; QUEIROZ, E. M. Supercritical carbon dioxide extraction of macadamia (*Macadamia integrifolia*) nut oil: experiments and modeling. *Braz. J. Chem. Eng.*. vol.25 no.1, 2008.
- SKULBERG, O. In: RICHMOND, A. Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology. Oxford: Blackwell Science, 2004.