

# **EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE NABO FORRAGEIRO (*Raphanus sativus* L.) EMPREGANDO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**

G. P. de SA JR<sup>1</sup>, K. A. SANTOS<sup>1</sup>, F. TAVARES<sup>1</sup>, P. R. SACKSER<sup>1</sup>,  
E. A. SILVA<sup>1</sup>, C.E. BORBA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas  
E-mail para contato: gilmar desa@live.com

**RESUMO** – As sementes do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) são uma fonte potencial de óleo vegetal e proteína para a indústria química. Os métodos tradicionais para extração de óleos vegetais têm como principal desvantagem o uso de solvente perigoso, como o hexano. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é realizar a extração de óleo de nabo forrageiro empregando dióxido de carbono supercrítico. Um planejamento experimental foi empregado para avaliar os efeitos da temperatura (36 a 64 °C) e pressão (79 a 221 bar) no rendimento da extrações, com vazão constante de solvente de 3 mL min<sup>-1</sup> e tempo total de 300 min. Os resultados mostraram que a pressão foi a variável mais importante no rendimento das extrações para as condições estudadas, sendo obtidos 7,73% de rendimento para a condição de maior densidade do solvente (40 °C e 200 bar). O óleo extraído com CO<sub>2</sub> não apresentou diferenças significativas em relação ao extraído convencionalmente em Soxhlet com *n*-hexano quanto à distribuição em ácidos graxos, sendo predominantes no óleo os ácidos insaturados, como o ácido oleico (31,67%) e erúico (24,20%).

## **1. INTRODUÇÃO**

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) é uma oleaginosa da família Brassicaceae originária do Sul da Europa e cultivada principalmente na Ásia Oriental e Europa. É uma herbácea que atinge até 1,8 m de altura empregada no Brasil principalmente como cobertura de solos (adubo verde), notadamente nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste (Ávila & Sodré, 2012). Suas sementes apresentam elevado teor de óleo, em média de 35% (Cert *et al.*, 2000), condição que coloca esta oleaginosa como uma alternativa de m teria-prima para a produção de biodiesel (Domingos *et al.*, 2008).

A extração de óleos vegetais tem sido realizada em maior parte pelos processos de prensagem, que apresentam baixo rendimento, e adição de solventes orgânicos, que oferecem risco no processo devido à alta periculosidade, e ao consumidor final devido aos riscos que estas substâncias oferecem ao homem.

Desta forma, a extração com fluidos no estado supercrítico é uma opção aos processos tradicionais, por permitir que a extração seja realizada a temperaturas mais baixas, apresentar

solubilidade variável de acordo com as condições do processo e a possibilidade de ser utilizado em diversas matrizes.

Assim, o presente trabalho visa realizar a extração de óleo de nabo forrageiro empregando dióxido de carbono supercrítico, avaliando o rendimento do processo de extração em diferentes condições de temperatura e pressão e a composição em ácidos graxos do óleo extraído por esta técnica em comparação ao obtido convencionalmente com *n*-hexano em aparato Soxhlet.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Matéria-prima**

Neste trabalho foram utilizadas sementes de nabo forrageiro (espécie PR-116, lote 403/2013, safra 13/13, categoria S-1) já secas naturalmente, adquiridas do Instituto Agrônomo do Paraná –IAPAR. O material foi triturado em liquidificador doméstico e suas cascas separadas por agitação. As sementes foram classificadas por peneiramento de acordo com a série Tyler (9 a 16 mesh), sendo utilizada nos experimentos a fração retida na peneira de 12 mesh. A umidade das sementes (6,80%) foi determinada por método gravimétrico em estufa.

### **2.2. Extração convencional**

A extração convencional do óleo de nabo forrageiro foi realizada em extrator Soxhlet com o *n*-hexano 95% (Sigma Aldrich) como solvente. Foram empregadas aproximadamente 10 g de amostra e tempo total de extração de 300 minutos. Ao final da extração, o solvente residual foi evaporado em estufa.

### **2.3. Extração supercrítica**

As extrações foram realizadas em módulo experimental constituído de um reservatório para o solvente, uma bomba seringa (Isco, modelo 500D), dois banhos termostáticos (um utilizado para resfriar o solvente e outro para manter o extrato aquecido na temperatura desejada) e um extrator de aço inox com capacidade de aproximadamente 53,4 cm<sup>3</sup> (diâmetro de 2 cm e altura de 17 cm). Um planejamento experimental DCCR com triplicata no ponto central foi utilizado para avaliar o efeito das variáveis temperatura e pressão no rendimento da extração, sendo empregadas temperaturas de 36 a 64 °C e pressões de 79 a 221 bar, com vazão de solvente de 3 mL min<sup>-1</sup>. A escolha das condições de temperatura e pressão teve por objetivo permitir uma ampla variação na densidade do solvente. Em cada extração, aproximadamente 10 g de sementes trituradas foram utilizadas para completar o extrator. O óleo foi coletado frasco de vidro âmbar e pesado a cada 20 minutos durante 300 minutos de extração total.

## 2.4. Ácidos graxos totais

O perfil de ácidos graxos totais do óleo das sementes de nabo forrageiro extraído convencionalmente em Soxhlet e com CO<sub>2</sub> na condição de 40 °C e 200 bar foi obtido utilizando um cromatógrafo a gás PerkinElmer (Clarus 680) equipado com uma coluna capilar (Elite-WAX 30m x 0,25 mm X 0,5 µm) segundo metodologia de Garcia *et al.* (2012). Para obtenção do perfil de ácidos graxos totais, foi realizada a derivatização do óleo com solução metanólica de KOH 2 mol L<sup>-1</sup> seguindo a metodologia padrão AOCS Ce 2-66 (1990).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentadas as condições experimentais e os resultados das extrações empregando o dióxido de carbono em condições supercríticas e da extração convencional. O rendimento foi calculado pela razão entre a massa de óleo extraído e a massa de sementes alimentada no extrator.

Tabela 1 - Efeito da Pressão e Temperatura no rendimento da extração supercrítica.

Solvente	Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Densidade do CO <sub>2</sub> (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	Rendimento (%)
CO <sub>2</sub>	1	50	150	728,3	2,57 ± 0,29
	2	40	100	629,9	0,45 ± 0,05
	3	40	200	840,67	7,73 ± 0,85
	4	60	100	289,72	0,46 ± 0,51
	5	60	200	724,11	5,49 ± 0,60
	6	36	150	809,98	3,73 ± 0,41
	7	64	150	563,12	0,46 ± 0,05
	8	50	79	213,67	0,10 ± 0,01
	9	50	221	808,4	5,10 ± 0,56
<i>n</i> -hexano	-	-	-	-	14,00

<sup>a</sup>NIST - National Institute of Standards and Technology.

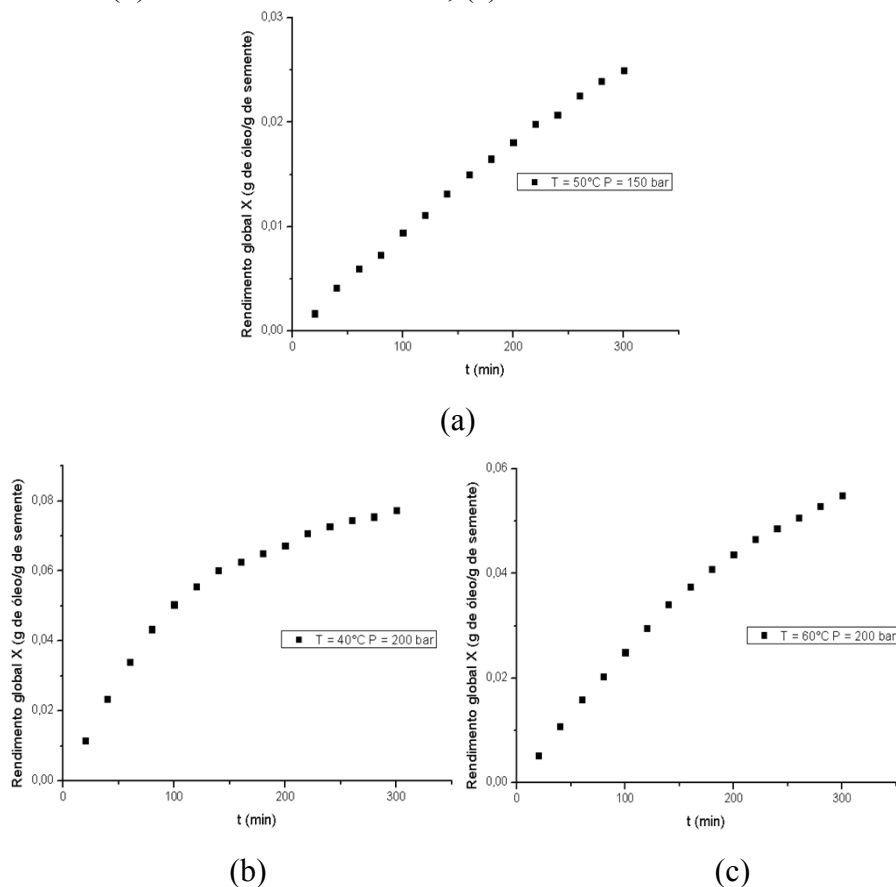
Em 300 minutos de extração com *n*-hexano foi obtido 14% de rendimento. SOUZA *et al.*, (2009) obtiveram um teor de 36,9% utilizando *n*-hexano como solvente em um extrator Soxhlet com tempo total de 480 minutos. Deve-se levar em consideração que esta variação pode ser atribuída à granulometria do material e às condições do cultivo.

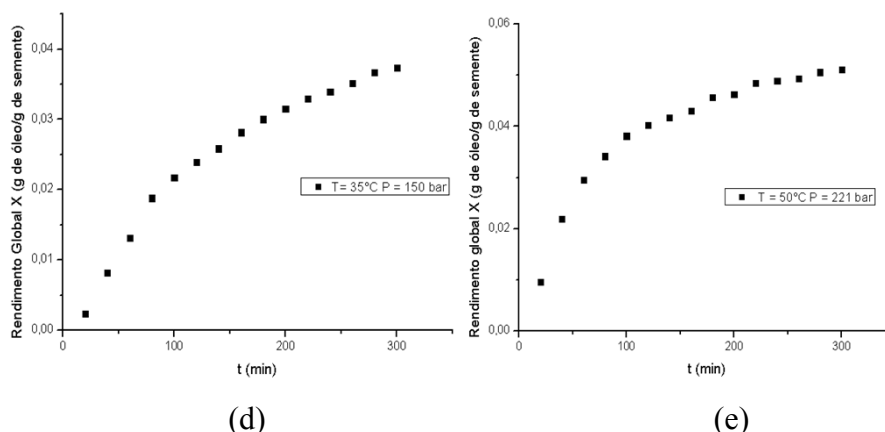
Nas extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico o maior rendimento foi obtido na condição de 40°C e 200 bar (experimento 3). Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que o rendimento da extração supercrítica está diretamente ligado à densidade do solvente, a qual é influenciada pela temperatura e pressão.

Embora o maior rendimento seja verificado para a condição de maior densidade do solvente,  $840,67 \text{ kg m}^{-3}$ , os resultados da Tabela 1 sugerem que a variável pressão pode estar influenciando mais que a densidade nas extrações, pois os maiores rendimentos foram obtidos nas condições 3 e 5, que foram de 7,7 e 5,5 % respectivamente, ambas condições no mesmo valor de pressão de 200 bar. Esta conclusão concorda com Kiriamiti *et al.* (2001) e Salgin *et al.* (2006) que extraíram óleo de sementes de girassol utilizando  $\text{CO}_2$  supercrítico. Os autores verificaram que, com o aumento da pressão maiores valores de solubilidade do óleo no solvente foram obtidos e, consequentemente maiores taxas de extração.

Na Figura 1 são apresentadas as cinéticas dos experimentos 1, 3, 5, 6 e 9 que apresentaram os melhores rendimentos de extração.

Figura 1 - Cinéticas de extração supercrítica em diferentes condições de temperatura e pressão: (a) –  $T=50^\circ\text{C}$  e  $P=150 \text{ bar}$ ; (b) -  $T=40^\circ\text{C}$  e  $P=200 \text{ bar}$ ; (c) -  $T=60^\circ\text{C}$  e  $P=200 \text{ bar}$ ; (d) -  $T=36^\circ\text{C}$  e  $P=150 \text{ bar}$ ; (e) -  $T=50^\circ\text{C}$  e  $P=221 \text{ bar}$ .





Na Tabela 2 são apresentadas as distribuições em ácidos graxos nas amostras de óleo extraído com  $\text{CO}_2$  a  $40^{\circ}\text{C}$  e 200 bar e extraída com *n*-hexano em Soxhlet. A análise não evidenciou diferenças significativas, ao nível de significância de 5%, exceto para o ácido nervônico. O óleo é constituído, em sua maior parte, por ácidos graxos insaturados, com predominância do ácido oleico, até 31,67%, seguido do erúcico, 24,20%, em concordância com outros trabalhos reportados na literatura (Domingos *et al.*, 2008; Soares *et al.*, 2010).

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos totais (%) do óleo de nabo forrageiro extraído com  $\text{CO}_2$  supercrítico e *n*-hexano.

Ácido graxo	Simbologia	$\text{CO}_2$	<i>n</i> -hexano
		$T = 40^{\circ}\text{C}$ , $P = 200$ bar	
Palmítico	C16:0	$4,18 \pm 0,44$	$3,92 \pm 0,03$
Esteárico	C18:0	$1,75 \pm 0,09$	$1,87 \pm 0,07$
Oleico	C18:1n-9	$31,67 \pm 2,98$	$31,51 \pm 2,62$
Linoleico	C18:2n-6	$14,14 \pm 1,44$	$13,24 \pm 0,63$
Linolênico	C18:3n-3	$8,27 \pm 0,08$	$8,96 \pm 0,07$
Araquídico	C20:0	$0,91 \pm 0,10$	$1,00 \pm 0,02$
Gadoleico	C20:1n-11	$11,19 \pm 0,66$	$10,19 \pm 1,10$
Eicosadienóico	C20:2n-6	$0,34 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,01$
Behênico	C22:0	$0,48 \pm 0,07$	$0,72 \pm 0,09$
Erúcico	C22:1n-9	$23,46 \pm 1,65$	$24,20 \pm 1,52$
Nervônico	C24:1n-9	$1,17 \pm 0,02$	$1,55 \pm 0,01$
Total identificado	-	97,55	97,52

## 4. CONCLUSÃO

As extrações do óleo de nabo forrageiro com CO<sub>2</sub> em condições supercríticas mostraram que a pressão foi a variável com maior efeito significativo sobre o rendimento, sendo obtidos 7,73% ao final de 300 minutos de extração na condição de 40 °C e 200 bar. O óleo extraído pelo método supercrítico não apresentou diferença significativa em relação ao extraído convencionalmente quanto à distribuição dos ácidos graxos. Os ácidos graxos monoinsaturados oleico e erúico representam a maior composição no óleo.

## 5. REFERÊNCIAS

- AVILA, R. N. A., SODRÉ, J. R. Physical–chemical properties and thermal behavior of fodder radish crude oil and biodiesel. *Ind.Crop. Prod.*, v. 38, p. 54–57, 2012.
- CERT, A.; MOREDA, W.; PÉREZ-CAMINO, M. Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable Oils. *J. Chromatogr. A*, v. 881, p.313-148, 2000.
- DOMINGOS, A. K., SAAD, E. B., WILHELM, H. M., RAMOS, L. P. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L Var.) crude oil applying the response surface methodology. *Bioresour. Technol.*, v. 99, p. 1837–1845, 2008.
- 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.
- KIRIAMITI, H. K., RASCOL, E., MARTY, A., CONDORET, J. S. Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide. *Chem. Eng. Process.* v. 41, p. 711–718, 2001.
- LINSTROM, P. J., MALLARD, W. G. National Institute of Standards and Technology, Online at Book of the NIST Chemistry Web, 2011, Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
- SALGIN, U., D'OKER, O., CALIMLI, A. Extraction of sunflower oil with supercritical CO<sub>2</sub>: experiments and modeling. *J. Supercrit. Fluids*, v. 38, p. 326-331, 2006.
- SOARES, C. M., ITAVO, L. C. V., DIAS, A. M., ARRUDA, E. J., DELBEN, A. A. S. T., OLIVEIRA, S.L., OLIVEIRA, L.C.S. Forage turnip, sunflower, and soybean biodiesel obtained by ethanol synthesis: production protocols and thermal behavior. *Fuel*, v. 89, p. 3725–3729, 2010.
- SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ITAVO, L. C. V. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-mansão, nabo-forrageiro e crambe. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 44, p. 1328-1335, 2009.
- WALKER, R. E. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (Method AOCS Ce 2-66) (4th), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1990.