

EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO MISTURA BINÁRIA DE DIMETIL CARBONATO E ETANOL EM CONDIÇÕES PRESSURIZADAS

Caroline dos Santos Bazan¹ (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Najla Postaué² (Coorientadora),
Camila da Silva^{1,2} (Orientadora), e-mail: camiladasilva.eq@gmail.com

¹Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Tecnologia /Umuarama, PR

²Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Engenharia Química /Maringá, PR.

Engenharia Química/ Tecnologia Química

Palavras-chave: óleo de crambe; compostos ativos; técnicas de extração.

Resumo:

O presente projeto avaliou a extração do óleo e compostos ativos das sementes de crambe utilizando mistura de dimetil carbonato (DMC) e etanol em condições pressurizadas. Para este propósito, avaliou-se o efeito do tempo e temperatura, e os resultados obtidos foram comparados a extração assistida por ultrassom (US) e método convencional (soxhlet). O rendimento mássico de extração seguiu a seguinte ordem, ELP a alta temperatura > soxhlet > US > ELP a baixa temperatura. O óleo das sementes de crambe apresentou como compostos ativos o estigmasterol, β -sitosterol, campesterol e γ -tocoferol. De modo geral, a técnica de ELP se destacou das demais devido à seletividade superior para recuperação dos compostos ativos, além de possuir como vantagem quando comparada a extração convencional, menor temperatura e tempo de exposição. Os resultados obtidos neste estudo evidenciaram o potencial das técnicas avançadas (ELP e US) em extrair óleo e compostos ativos das sementes de crambe, em comparação a técnica convencional.

Introdução

Usualmente, a extração de óleos vegetais é realizada empregando *n*-hexano, devido sua fácil recuperação de óleo, baixo o ponto de ebulição e excelente solubilidade (Sutar e Ghogare, 2017). No entanto, ele é não renovável, além de ser um solvente tóxico e um poluente atmosférico tóxico, portanto, se investiga solventes para substituir uso deste, priorizando saúde segurança e meio ambiente. Dentre os solventes alternativos possíveis destacam-se o dimetil carbonato (DMC) e o etanol, sendo solventes ditos com aspecto verde, sendo assim podem ser obtidos por fontes renováveis e aplicados para recuperação do Óleo de sementes de oleaginosas.

A extração por líquido pressurizado (ELP) é uma técnica com diferencial em relação a convencional, por necessitar de menor tempo de extração e baixo custo de solvente. Essa técnica utiliza solvente sob pressão suficiente para mantê-lo em estado líquido, em alta temperatura, acima do ponto de ebulição e abaixo do ponto

crítico. Os parâmetros adotados interferem nas propriedades no solvente, melhorando a transferência de calor da matriz para o solvente e ampliando o rendimento de extração, sendo a seleção do solvente a ser aplicado na ELP muito importante, pois interfere na recuperação do composto de interesse. A extração assistida por ultrassom (US) tem sido vista com uma tecnologia verde e ecologicamente correta, por apresentar alta eficiência, quantidade reduzida de solventes e tempo de processamento, seu sistema apresenta bom desempenho econômico, favorecendo o rendimento e seletividade (Silva et al., 2022).

O objetivo geral desse projeto é determinar a eficiência da mistura binária dimetil carbonato (DMC) + etanol na extração de óleos vegetais por diferentes métodos (ELP, US e soxhlet) comparando de forma específica a composição dos óleos obtidos.

Materiais e Métodos

Materiais

Foram utilizadas sementes de crambe (*Crambe abyssinica* H., doado pela Fundação MS, MS, Brasil). Os solventes utilizados nas extrações foram dimetil carbonato (Sigma-Aldrich, 99%) e etanol (Panreac AppliChem, 99%). Para análise química, os reagentes utilizados foram: heptano (Anidrol,), ácido sulfúrico (Anidrol, Diadema), metanol (Anidrol, 95%), hidróxido de potássio (Synth, Diadema), n-hexano (Anidrol, Diadema), N, O-Bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida com trimetilclorossilano (BSTFA, 1% TMCS, Sigma-Aldrich) e 5 α -colestano (Sigma-Aldrich).

Extração

Os experimentos foram baseados em estudo prévio realizado por Postau et al. (2022), com adição de 50% de etanol ao DMC, 150 °C e 50 bar, e estas condições foram utilizadas como comparativo na condução da extração por líquido pressurizado (ELP) e assistida por ultrassom (US), avaliando-se o tempo de extração (30 e 60 min) a 60 °C, em ambas as técnicas a proporção de solvente para semente foi de 1:12 mL g⁻¹. Além disso, a extração pelo método convencional (Sohxlet) também foi realizada, mantendo a temperatura constante (de acordo com o ponto de ebulição do solvente) e tempo de 480 min.

Caracterização do óleo

Os teores de fitoesteróis e tocoferóis foram determinados simultaneamente por cromatografia em fase gasosa (Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 SE). As amostras foram preparadas e analisadas nas condições descritas por Stevanato e Silva (2019). A fração não lipídica do material obtido foi realizada conforme Rodriguez et al. (2021).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta o rendimento mássico de extração (RME), fração não lipídica, rendimento em óleo e teor de compostos ativos resultante de diferentes técnicas de extração.

Tabela 1. Composição do óleo de crambe obtido pela extração com líquido pressurizado (ELP), aparelho soxhlet e ultrassom (US), utilizando mistura de solventes (50% de etanol ao DMC).

Técnica	RME (%)	Fração não lipídica (%)	Rendimento em óleo (%)	Fitoesteróis totais e γ -Tocoferol (mg/100 g de óleo)		
				Fitoesteróis totais	γ -Tocoferol	
ELP ¹	39,35±1,02 ^a	16,33±0,58 ^a	32,93±0,85 ^a	231,16±8,06 ^b	135,50±4,82 ^b	
ELP (60 °C)	30 min	17,13±1,18 ^e	2,72±0,49 ^{cd}	17,89±0,32 ^{de}	262,91±3,77 ^a	184,52±0,35 ^a
	60 min	20,62±0,51 ^d	3,42±0,26 ^c	22,82±0,76 ^c	203,66±3,51 ^c	148,33±3,36 ^b
Soxhlet	29,88±0,86 ^b	11,70±0,93 ^b	25,07±0,38 ^b	259,32±7,68 ^a	145,23±7,64 ^b	
US (60 °C)	30 min	18,39±0,33 ^{de}	2,04±0,09 ^d	16,78±1,16 ^e	203,92±3,63 ^c	177,51±1,00 ^a
	60 min	23,63±0,78 ^c	1,83±0,01 ^d	20,24±0,50 ^{cd}	176,02±3,65 ^d	132,57±3,73 ^b

¹50 bar, 30 min e 150 °C (Postaue et al. 2022). As médias seguidas da mesma letra (em cada coluna) não diferiram estatisticamente (p>0,05).

Ao comparar as técnicas, foi possível verificar que o RME seguiu a ordem ELP a alta temperatura > soxhlet > US > ELP a baixa temperatura. Apesar da técnica convencional (soxhlet) fornecer elevado RME, é considerada exaustiva e consome maior quantidade de solvente e energia, exigindo maiores tempos de extração (480 min), enquanto apenas 30 e 60 minutos foram aplicados nos US e ELP. Além disso, a seletividade das técnicas avançadas se destaca devido seleção mais minuciosa para obtenção do óleo, com pureza superior quando comparada a técnica convencional, verificando-se que a alta temperatura utilizada (ELP a 150 °C e Soxhlet) pode ter facilitado a remoção dos compostos não lipídicos.

Observando os dados com relação ao rendimento em óleo foi possível apurar que a técnica de ELP a alta temperatura (150°C) alcançou elevado rendimento em óleo, comparando-a com as demais técnicas. Porém, como observado anteriormente para a ELP a 150 °C, tem como desvantagem a remoção de compostos não-lipídico junto ao óleo, reduzindo assim sua pureza. Na caracterização dos óleos quanto ao teor de fitoesteróis e γ -tocoferol, três fitoesteróis foram identificados nos óleos das sementes de crambe, sendo estes, o estigmasterol, β -sitosterol e campesterol. Já como tocoferol, o γ -tocoferol foi o único presente no óleo. Os teores obtidos na extração variaram de ~176 a 263 mg de fitoesteróis totais por 100 g de óleo e ~132 a 185 mg de γ -Tocoferol por 100 g de óleo.

Comparando os diferentes métodos usados, verificou-se que a ELP (60 °C/ 30 min) e soxhlet resultaram em alta remoção de fitoesteróis totais, seguida da ELP a

alta temperatura (150 °C), ELP (60 °C /60 min) e por último US. Resultados que indicam a seletividade superior do ELP para obtenção destes compostos, tendo como vantagem menor temperatura e tempo necessários para extração, comparada a técnica convencional.

Conclusões

A extração de sementes de crambe pelas técnicas de extração líquida pressurizada (ELP) e ultrassom (US) mostraram-se mais eficientes que as técnicas convencionais, reduzindo o tempo e temperatura do processo. O emprego de alta temperatura é desfavorável, resultando na diminuição da seletividade e decomposição dos fitoesteróis e γ -tocoferol, observando que a condução do processo a 60°C, tanto na ELP como na US se destacaram na obtenção de material com maior qualidade. No geral, foi possível verificar que as técnicas avançadas (ELP e US) alcançaram resultados iguais ou melhores que os métodos tradicionais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à Fundação Araucária pela bolsa acadêmica concedida para o desenvolvimento deste estudo

Referências

POSTAUE, N.; BORBA, C. E.; SILVA, C. Ethanol and dimethyl carbonate as solvents under pressurized conditions to obtain oil and active compounds from crambe seeds. *Fuel*, v.324, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124827>.

RODRIGUEZ, L. M.; FERNÁNDEZ, M. B.; PÉREZ, E. E.; CRAPISTE, G. H. Performance of Green Solvents in the Extraction of Sunflower Oil from Enzyme-Treated Collets. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.123, p.1-8, 2021. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202000132>.

SILVA, H.; FEITEN, M.; RASPE, D.; SILVA, C. Hydrolysis of macauba kernel oil: ultrasound application in the substrates pre-emulsion step and effect of the process variables. *Chemical Sciences*, v.93, 2022. <https://doi.org/10.1590/0001-376520220211267>.

STEVANATO, N.; SILVA, C. da. Radish seed oil: Ultrasound-assisted extraction using ethanol as solvent and assessment of its potential for ester production. *Cultura e Produtos Industriais*, v.132, p.283–291, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.032>.

SUTAR, M. S.; GHOGARE, A. B. Solvent Extraction of Oil and It's Economy. *International Journal for Scientific Research and Development*, v.4, p.23–27, 2017.