

# 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO FRUTO DA CARNAÚBA (COPERNICIA PRUNIFERA) POR SOLVENTES ORGÂNICOS

## AUTORES:

ANTÔNIO ROBSON GURGEL, KAYNARA TORQUATO DE ARAÚJO, MANOEL REGINALDO FERNANDES E RICARDO HENRIQUE ROCHA DE CARVALHO.

## INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMIÁRIDO - UFERSA

## AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO FRUTO DA CARNAÚBA (*COPERNICIA PRUNIFERA*) POR SOLVENTES ORGÂNICOS

### Abstract

The objective of this work was to determine the maximum yield in the extraction of crude almond oil and pulp / peel of carnaúba fruit (*Copernicia Prunifera*) using solvent extraction in the Soxhlet extractor. The solvents used were ethanol and hexane and the extraction times studied were 4 and 8 hours. The highest yield values were obtained using 8 hours of extraction and almond as raw material, with 21.45% being the maximum average yield when using ethanol as solvent and 16.52% when using hexane. Time proved to be an important variable in the Soxhlet extraction process, increasing the extraction yield by up to 30.6% by doubling the time from 4 to 8 hours.

**Key words:** Carnaúba; extraction; organic solvent; hexane; ethanol.

### Introdução

Sabendo que o petróleo é um combustível fóssil e não renovável, a busca por uma nova fonte de produção de combustíveis faz-se necessário para suprir futuras demandas; o uso de combustíveis derivados da biomassa tem sido apontado como uma alternativa de grande potencial, um exemplo é o biodiesel. O biodiesel é produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, misturado com etanol ou metanol. A produção desse combustível é mais barata (dependendo da matéria prima utilizada), a emissão de poluentes é menor, tem o poder calorífico elevado sendo considerado um combustível "ecologicamente correto" (SANTOS,2012). A utilização dos óleos vegetais no Brasil tem um futuro promissor, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de soja e possui grandes perspectivas para a produção de outras sementes. Dentre as várias oleaginosas que se tem conhecimento sabe-se que as que apresentam um alto teor de óleo na semente são favoráveis à produção de biodiesel (ALMEIDA et al, 2011).

Dentre as frutas nativas do Nordeste, a carnaúba, pertencente a espécie *Copernicia prunifera*, árvore símbolo do estado do Ceará pelo Decreto-Lei nº 27.413 de 30.03.2004, mostra-se como uma fonte que oferece uma variedade de utilidades, incluindo a obtenção de óleos (NOGUEIRA, 2009). A carnaubeira é uma palmeira nativa do semiárido do Nordeste brasileiro, embora a árvore cresça com facilidade em qualquer clima tropical, apenas no ambiente seco das caatingas do Nordeste, que ela se encontra em condições de exploração econômica, gerando milhares de empregos (CARVALHO, 1982).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência de solventes orgânicos (etanol e hexano) e do parâmetro tempo na eficiência do processo de extração do óleo em um extrator Soxhlet utilizando a semente (amêndoa) e a polpa/casca da carnaúba, e obter como resposta o rendimento da extração (% m/m).

### Metodologia

#### 1. Obtenção da semente da carnaúba e preparo das amostras

As matérias-primas utilizadas nesse trabalho foram a polpa/casca e a amêndoa da semente de carnaúba, coletadas nos meses de janeiro e fevereiro de 2018, sendo considerado um período chuvoso no município de Itaiçaba – CE, região do Vale do Jaguaribe. Os cachos da planta foram colhidos com o auxílio de um gancho, sendo o indicativo de maturidade a coloração escura da semente. Após a coleta,

as mesmas passaram por um processo de lavagem e secagem ao sol. Posteriormente, foram raspados manualmente com auxílio de faca de aço inoxidável com a finalidade de separar a amêndoa da polpa e da casca. Os frutos identificados no processo com algum dano causado por parasita foram descartados.

## **2. Caracterização**

As matérias primas utilizadas no processo de extração foram caracterizadas em termos de umidade, granulometria e diâmetro médio de partículas. Tal caracterização é de extrema importância para o processo de extração em extrator Soxhlet, pois pode influenciar o resultado final do rendimento. Para extrair o óleo, a matéria prima deveria ser triturada levando em consideração que quanto mais próximo o contato da molécula de óleo com o solvente mais eficiente será a extração.

### **a) Teor de umidade**

A umidade da amêndoa, bem como da polpa/casca da carnaúba, foi determinada utilizando estufa da marca SOLAB, modelo SL100 a 105°C, por um período de 24 horas atingindo um peso constante [11]. As amostras tinham o peso 5 gramas e foram colocadas em placa de petri para o processo de secagem, sendo o procedimento realizado em triplicata.

### **b) Granulometria e Diâmetro médio de partícula**

Após processo de secagem em estufa, tanto as sementes quanto a polpa foram trituradas inicialmente por impacto mecânico utilizando martelo e depois com uso de um moinho manual para diminuir o diâmetro de partícula das amostras. Em seguida foram submetidas a processo de separação utilizando peneiras Bertel-Brasil com aberturas da série Tyler de 4, 9, 12, 14, 16, 28, 35 e 48 mesh. O diâmetro médio de partículas foi obtido a partir da metodologia baseada no diâmetro de partícula de superfície externa média e empregando-se peneiras da série Tyler, de acordo com a Equação 1.

$$D_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_{pi}}}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_{pi}^3}}} \quad (1)$$

Onde,

$X_i = M_i/M$  corresponde a porcentagem de amostra retida na fração  $i$ ;

$M_i$  = Massa da amostra na fração  $i$ ;

$M$  = Massa total da amostra;

$D_p$  = Diâmetro médio de partículas;

$D_{pi}$  = Diâmetro das partículas na fração  $i$ ;

$i$ : Número de frações

## **3. Extrações em Soxhlet**

Após a caracterização, a amêndoa e a polpa/casca passaram pelo processo de extração do óleo utilizando o extrator Soxhlet. O processo tem como objetivo determinar a eficiência de remoção do óleo da matriz oleaginosa, utilizando etanol e hexano como solventes, mediante determinação do rendimento

para 4 e 8 horas de extração. O etanol foi escolhido por ter uma maior polaridade que o hexano e por este motivo ter a possibilidade de extrair uma determinada gama de componentes do óleo da amêndoa e da polpa/casca quando comparados com solventes menos polares, como o éter de petróleo por exemplo. O tempo máximo de extração de 8 horas foi fixado de acordo com Visavadiya et al. (2009). Segundo este, 8 horas de extração é suficiente para levar uma matéria prima oleaginosa à exaustão. As extrações foram realizadas em duplicata.

#### **4. Procedimento experimental**

No total, foram pesadas 16 amostras para serem submetidas a extração, sendo 8 amostras de amêndoa pesando 40 g cada e 8 amostras da polpa/casca de 25g cada. Cada amostra foi preparada e colocada dentro de um cartucho feito de papel filtro. O condensador foi conectado a um sistema que permitia a passagem de um fluxo de água fria, onde sua temperatura máxima chegava a 20°C. O balão foi aquecido através da manta térmica elétrica de modo a se atingir a temperatura de ebulição do solvente. Após o solvente entrar em ebulição, o vapor gerado flui até o condensador na parte superior do Soxhlet, condensando-se e retornando para dentro da câmara de extração. As gotas que resultam dessa condensação gotejam sobre o cartucho que está na câmara de extração, solubilizando dessa forma os ácidos graxos da matriz oleaginosa. Quando o reservatório da câmara de extração enche e atinge a altura do sifão, que fica na lateral do extrator, este transborda levando o solvente e as substâncias solúveis para o balão abaixo do extrator. Esse ciclo dura em torno de 12 minutos e é retomado, sendo assim, com o passar do tempo o óleo se acumula no fundo do balão. A Figura 1 mostra o aparato experimental para as extrações em Soxhlet.

**Figura 1 - Extração do óleo da amêndoa por solvente etanol.**



**Fonte: Autoria própria**

Ao final do processo foi obtido uma mistura de solvente remanescente e óleo. Para a remoção total do solvente, a mistura foi levada para a estufa até obter um peso constante, finalizando assim a etapa de evaporação do solvente. Os cartuchos com as amostras utilizadas também passaram pelo processo de secagem em estufa (80°C quando o solvente era etanol e 60°C quando o solvente era o hexano) até peso constante. Após a retirada dos cartuchos da estufa, foram medidas novamente as respectivas massas para determinar o rendimento da extração de óleo.

#### **5. Determinação do rendimento do óleo**

Valores pequenos de rendimento quanto a extração, inviabilizam o processo já que o trabalho ocorrerá para uma porcentagem mínima do produto. O rendimento do óleo extraído da amêndoa e da polpa/casca da carnaúba (*Copernicia prunifera*) foi calculado através da razão da massa final da amostra pela massa inicial da matéria prima triturada de acordo com a Equação 2.

$$RE = \frac{(Mi - Mf) \times 100}{Mi} \quad (2)$$

Onde:

RE - Rendimento de extração do óleo (%);

Mi - Massa inicial da amostra (g)

Mf - Massa final da amostra (g)

## Resultados e Discussão

### Caracterização da matéria-prima

A caracterização das amostras da amêndoa e da polpa/casca da semente de carnaúba foram realizadas em termos de umidade, granulometria e diâmetro médio de partículas. A Tabela 1 mostra a caracterização da amêndoa e polpa/casca da carnaúba após passarem pelas peneiras de 4 a 48 mesh e após secagem em estufa.

**Tabela 1-** Caracterização da amêndoa e polpa/casca da carnaúba.

| Matéria prima | Distribuição de Partículas |         | Diâmetro médio de partículas (mm) | Umidade (%) |
|---------------|----------------------------|---------|-----------------------------------|-------------|
|               | Mesh                       | % (m/m) |                                   |             |
| Amêndoa       | -4/+9                      | 68,07   | 1,77                              | 3,81±0,03   |
|               | -9/+12                     | 8,58    |                                   |             |
|               | -12/+14                    | 3,35    |                                   |             |
|               | -14/+16                    | 1,73    |                                   |             |
|               | -16/+28                    | 8,38    |                                   |             |
|               | -28/+35                    | 0,33    |                                   |             |
|               | -35/+48                    | 9,59    |                                   |             |
| Polpa/casca   | -4/+09                     | 2,34    | 1,23                              | 3,70±0,02   |
|               | -09/+12                    | 9,10    |                                   |             |
|               | -12/+14                    | 16,43   |                                   |             |
|               | -14/+28                    | 44,09   |                                   |             |
|               | -28/+35                    | 4,51    |                                   |             |
|               | -35/+48                    | 28,52   |                                   |             |

Fonte: Autoria Própria

O baixo percentual de umidade tanto na amêndoa quanto na polpa/casca possibilita a utilização direta em processos de extração sem a necessidade de processo de secagem. Quanto ao diâmetro de partículas, a literatura é muito escassa nesse sentido, pelo menos quando se trata de semente e principalmente polpa/casca de carnaúba. A Tabela 3 mostra um diâmetro médio de 1,77 mm para a amêndoa do fruto e 1,23 mm para a polpa/casca. Determinar o diâmetro médio de partículas é extremamente importante para processos extrativos utilizando solventes orgânicos, pois interfere diretamente no rendimento final da extração.

### Extrações Soxhlet: rendimento (%)

As extrações soxhlet foram realizadas com o objetivo de avaliar a influência do etanol e do hexano quanto à solubilização de óleo das matrizes oleaginosas estudadas, assim como a influência do tempo no rendimento do processo de extração do óleo da amêndoa bem como da polpa/casca do fruto da carnaúba.

A Tabela 2 apresenta os rendimentos obtidos quando o solvente utilizado foi o etanol. O resultado de rendimento médio obtido foi de 21,45% para uma extração de 8 horas de duração utilizando a

amêndoa como matéria prima, enquanto o processo de extração de 4 horas obteve um rendimento médio de 18,83%. Ou seja, percebe-se que tempo de extração teve uma influência no aumento do rendimento, pois ocorreu um crescimento de 13,85% ao se aumentar o tempo de extração. O rendimento máximo observado utilizando o etanol foi de 22,13% de rendimento para a amêndoa, um valor relativamente elevado e jamais relatado na literatura pesquisada.

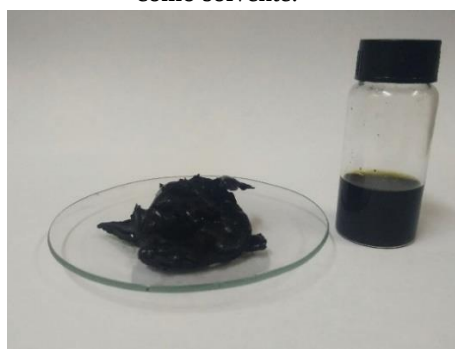
**Tabela 2** - Resultado do rendimento do processo de extração utilizando o etanol como solvente.

| Matéria prima | Tempo de extração (h) | Rendimento (%) | Rendimento médio (%) |
|---------------|-----------------------|----------------|----------------------|
| Amêndoa       | 4 horas               | 18,35<br>19,32 | 18,84 ± 0,69         |
| Amêndoa       | 8 horas               | 22,13<br>20,77 | 21,45 ± 0,96         |
| Polpa/casca   | 4 horas               | 14,70<br>14,31 | 14,51 ± 0,28         |
| Polpa/casca   | 8 horas               | 18,42<br>19,21 | 18,82 ± 0,56         |

Fonte: Autoria Própria

Destaca-se aqui que, especialmente quando se utilizou o etanol como solvente, foi extraído junto com o óleo uma substância de cor avermelhada, tanto na polpa/casca quanto na amêndoa. No fundo do recipiente onde foi armazenado o óleo, foi observado uma espécie de cera com esse tom avermelhado escuro, aparentemente ácidos graxos que se solidificaram a temperatura ambiente. Tal comportamento e material de cor avermelhada já tinha sido relatado por Braga (2001). Ainda de acordo com Braga (2001), o óleo da amêndoa apresenta o comportamento de solidificar a baixas temperaturas, o que pôde ser verificado in loco quando o óleo se encontrava abaixo dos 25°C. Esse maior rendimento, inclusive em relação ao hexano, pode ser explicado devido a uma maior interação entre possíveis ácidos graxos insaturados na amostra e solventes polares como o etanol (PÉRES et al.,2006). A Figura 2 mostra o óleo obtido bem como a parte sólida (graxa) separada do óleo.

Figura 2. Matéria graxa e óleo extraídos da amêndoa da semente da carnaúba quando o etanol foi utilizado como solvente.



Fonte: Autoria Própria

Com relação à polpa/casca foi observada a mesma tendência na influência do tempo no rendimento final da extração. O rendimento máximo observado foi de 19,21 % para 8 horas de extração, obtendo uma média de 18,82% e 14,51% de média para 4 horas de duração o que equivale a um aumento percentual de quase 30% quando se duplicou o tempo de extração. Isso mostra que o tempo foi extremamente influente no rendimento final quando se utilizou a polpa/casca.

A Tabela 3 apresenta os rendimentos obtidos quando o solvente utilizado foi o hexano. O melhor resultado obtido foi de 16,96% de rendimento em óleo para uma extração de 8 horas de duração utilizando a amêndoa como matéria prima e 16,52% de média, enquanto no processo de extração de 4 horas para a mesma matéria prima foi obtido um rendimento médio 12,64%. Mais uma vez o tempo de

extração é uma variação de extrema influência na extração, sendo observado um aumento de 30,6% quando aumentou de 4 para 8 horas de extração, ao utilizar como matéria prima a amêndoa. Destaca-se aqui um rendimento máximo considerado como excelente, uma vez que o maior rendimento que a literatura tinha relatado até então tinha sido quase 14% para extração utilizando hexano (CAVALCANTI, 2014).

**Tabela 3** - Resultado da análise do rendimento do óleo para o solvente hexano.

| Matéria prima | Tempo de extração (h) | Rendimento (%) | Rendimento médio (%) |
|---------------|-----------------------|----------------|----------------------|
| Amêndoa       | 4 horas               | 12,79          | 12,65 ± 0,20         |
|               |                       | 12,51          |                      |
| Amêndoa       | 8 horas               | 16,96          | 16,52 ± 0,62         |
|               |                       | 16,08          |                      |
| Polpa/casca   | 4 horas               | 10,76          | 10,55 ± 0,30         |
|               |                       | 10,33          |                      |
| Polpa/casca   | 8 horas               | 8,52           | *8,27 ± 0,35         |
|               |                       | 8,02           |                      |

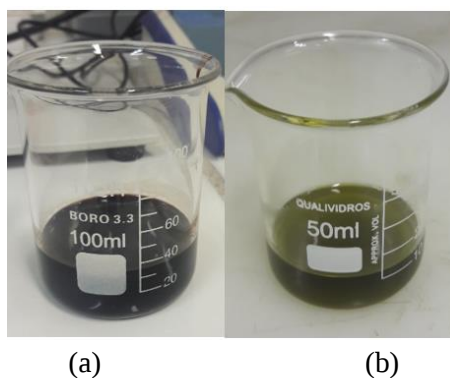
\*Extrações utilizando hexano recuperado

Fonte: Autoria Própria

Cavalcanti (2014) obteve um rendimento máximo de 13,49% e um rendimento médio de 12,7% em óleo quando utilizou o pó da amêndoa como matéria prima e 6,8% de rendimento médio quando utilizou o grão, já Queiroga (2013) obteve um rendimento de 10,1% em óleo. Levando-se em consideração que os diâmetros médios de partículas utilizados nesse trabalho foram consideravelmente elevados, o rendimento poderia ser ainda melhor se esses diâmetros de partículas fossem abaixo de 1mm.

Vale aqui ressaltar que o rendimento máximo obtido neste trabalho para a amêndoa quando se utilizou o hexano como solvente foi em torno de 30% menor quando comparamos com o rendimento máximo obtido quando foi utilizado o etanol como solvente. Destaca-se que isso possivelmente se deve ao fato de o etanol ter maior afinidade pelos componentes insaturados dos óleos vegetais (PÉRES et al., 2006). Esse mesmo comportamento onde o etanol foi mais eficiente que o hexano já foi relatado em extrações Soxhlet quando se utilizou outras matérias primas. O óleo extraído da amêndoa da carnaúba utilizando o hexano como solvente apresenta um aroma semelhante ao da cera de carnaúba, uma coloração verde-oliva e isento de matéria vermelha, como no caso do óleo extraído com etanol, o que pode ser verificado na Figura 3.

**Figura 3** - Óleo obtido pelo método de extração Soxhlet resultado do processo utilizando etanol (a) e (b) utilizando hexano como solvente.



Fonte: Autoria Própria

Ainda de acordo com a Tabela 3, o maior rendimento obtido na extração da polpa/casca foi de 10,55% de média. Nesse caso, a matéria extraída era sólida a temperatura ambiente, se assemelhando a

um pó úmido. Ao se aumentar o tempo de extração para 8 horas, o rendimento caiu para 8,27%, comportamento anômalo em processos extrativos. Porém, isso tem explicação uma vez que o solvente nesse caso foi o hexano recuperado, destilado. Nesse caso o solvente perde um pouco a capacidade de solubilizar o óleo da matriz sólida.

## **Conclusões**

O processo extrativo de óleo da amêndoa e da polpa/casca da semente de carnaúba realizado se mostrou satisfatório quanto ao objetivo proposto nesse trabalho. O rendimento máximo médio obtido nesse trabalho foi de 21,45% ao se utilizar o etanol como solvente e a amêndoa do fruto da carnaúba como matéria prima para um tempo de 8 horas de extração. Esse solvente se mostrou capaz de solubilizar determinados ácidos graxos que o hexano não foi capaz de extrair. Uma gama de componentes que se solidifica e cristaliza a temperatura ambiente, conhecido como ceras e com uma pigmentação avermelhada e aparentemente muito viscosa. Porém isso pode se configurar num inconveniente uma vez que o óleo tem que ser separado desse material sólido. Destaca-se o caráter inovador no uso desse solvente, pois não se encontram disponíveis dados na literatura envolvendo a extração do óleo da semente (e nem da polpa) do fruto da carnaúba utilizando-se o etanol em processo de extração Soxhlet.

Ao se utilizar o hexano como solvente, verificou-se um rendimento máximo de quase 17% de óleo para 8 horas de extração e utilizando a semente/amêndoa como matriz oleaginosa. Esse valor é maior que qualquer dado disponível na literatura quando se utilizou o hexano para extrair óleo da semente da carnaúba, sendo relatado até então um rendimento abaixo dos 14%. O rendimento obtido aqui poderia ser ainda maior caso o diâmetro médio de partículas fosse abaixo de 1 mm, uma vez que utilizamos um diâmetro médio de 1,77 mm, o que é considerado grande para extração por solvente orgânico. O óleo obtido nesse caso apresenta uma tonalidade verde oliva, totalmente translúcido e totalmente isento de matéria vermelha. A temperaturas mais baixas o óleo tende a turvar e formar partículas sólidas, provavelmente ácidos graxos de cadeias mais longas que se solidificam a temperaturas baixas. O tempo se mostrou uma variável importante na extração do óleo da semente via Soxhlet, chegando a aumentar o rendimento em quase 31% na extração onde o hexano foi utilizado como solvente quando dobrou-se o tempo de 4 para 8 horas, o que confirma que o tempo de extração de 4 horas é insuficiente para exaurir a matéria prima.

## **Referências Bibliográficas**

ALMEIDA, J. K. P.; NUNES, G. P.; TEIXEIRA, C. C. M.; RODRIGUES, D. P.; COM JOSE RENILTON DE MELLO, J. R. M. Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples. XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Belo Horizonte- MG. 2011.

BRAGA, R. Plantas do Nordeste Especialmente do Ceará. Fundação Guimarães Duque. Coleção Mossoroense, Série C. v.1204, maio/2001.

CARVALHO, J. B. de M. Ensaio sobre a carnaubeira. Coleção Mossoroense, 2. ed. Natal: EMPARN, 1982

CAVALCANTI, S. L. L. Caracterização do óleo de carnaúba para uso como Biolubrificante. 2014. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

NOGUEIRA, D. H. Qualidade e potencial de utilização de frutos de genótipos de carnaubeira (copernicia prunifera) oriundos do estado do Ceará. 2009. 112 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2009.

## **5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS**

PÉRES, V. F.; SAFFIA, J.; MELECCHI, M. I. S.; ABAD, F. C.; JACQUES, R. A.; MARTINEZ, M. M.; OLIVEIRA, E. C.; CARAMÃO, E. B. Comparison of soxhlet, ultrasound-assisted and pressurized liquid extraction of terpenes, fatty acids and Vitamin E from *Piper gaudichaudianum* Kunth. *Journal of Chromatography A*, v.1105, p.115-118, 2006.

QUEIROGA, V, P.; RAMOS, G. A.; ASSUNÇÃO, M. V; ALMEIDA, F. A. C. Caraubeira: Tecnologias de Plantio e Aproveitamento industrial. 1ª ed. EDITORA Universidade de Campina Grande; 2013.

SANTOS, V. F. Biodiesel: O Combustível Ecológico. Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense. Campos dos Goytacazes: Essentia Editora, v. 2, n. 1, 2012.

VISAVADIYA, N. P.; SONI, B.; DALWADI, N. Free radical scavenging and antiatherogenic activities of *sesamum indicum* seed extracts in chemical and biological model systems. *Food and Chemical Toxicology*, v.47, p.2507-25515, 2009.