



INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E PERVAPORAÇÃO PARA DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*)

P. A. DA COSTA¹; C. MOURA¹, L. M. C. CABRAL² e S. P. FREITAS¹

¹EQ-UFRJ – Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Embrapa Agroindústria de Alimentos

E-mail para contato: prisctur@yahoo.com.br

RESUMO – O consumo de óleos vegetais comestíveis vem apresentando um elevado crescimento (acima de 20%) comprometendo os estoques mundiais deste produto. Os frutos da palmeira macaúba apresentam um grande potencial para suprir a demanda de óleos vegetais para o setor energético graças a sua elevada produtividade no campo. O aumento na acidez do óleo deve ser evitado uma vez que os ácidos graxos livres (AGL) são mais suscetíveis à oxidação do que os triglicerídeos (TG). A desacidificação pelo processo de extração líquido-líquido (ELL) vem despertando interesse devido às vantagens que apresenta se comparado ao refino físico ou químico (reduzido consumo energético e uso de tratamentos mais brandos). Os objetivos deste trabalho foram: selecionar os parâmetros do processo de desacidificação do óleo de macaúba por meio do fracionamento dos AGL com etanol hidratado e avaliar a aplicação do processo de pervaporação para recuperação do solvente. As condições operacionais (temperatura, teor de água no etanol, número de estágios e razão solvente/substrato) foram selecionadas usando-se um planejamento fatorial completo. A acidez foi avaliada por titulação com NaOH de acordo com método oficial da AOCS. Os resultados obtidos são promissores uma vez que o coeficiente de partição dos AGL foi igual a 8, em um único estágio de fracionamento. A pureza do etanol recuperado por pervaporação indicou uma elevada eficiência de separação entre os compostos lipídicos e o solvente utilizado.

1. INTRODUÇÃO

O consumo de óleos vegetais comestíveis vem apresentando um elevado crescimento (acima de 20%) comprometendo os estoques mundiais deste produto. Este crescimento promoveu um aumento na demanda por plantas oleaginosas com alta produtividade em óleo. Devido à diversidade neste tipo de cultura, o Brasil possui potencial para ser um dos líderes mundiais na exploração, produção e comercialização de produtos no setor de óleos e gorduras vegetais (ANDRADE, et al., 2006 a)

Os frutos da palmeira macaúba apresentam um grande potencial para suprir a demanda de óleos vegetais para o setor energético, alcançando uma produtividade superior a 6000 L/ha. O óleo da polpa da macaúba é predominantemente constituído pelos ácidos palmítico e oléico

e apresenta grandes semelhanças, na composição em ácidos graxos, com o óleo de palma o que o coloca entre os óleos de alta qualidade para fins industriais. (SILVA, et al., 1999; PINTO, et al., 2010).

Os óleos vegetais são constituídos de uma mistura de ácidos graxos livres (AGL), mono-, di- e triglicerídeos, pigmentos, esteróis e tocoferóis. Os AGL podem ser formados após a colheita das matérias oleaginosas devido à hidrólise de ligações éster pela ação de enzimas, calor e umidade. O aumento na acidez do óleo deve ser evitado uma vez que o AGL é mais suscetível à oxidação do que os triglicerídeos. O nível de ácidos graxos livres, não oxidados, pode ser estimado pela determinação do índice de acidez (IA), através da neutralização ácido-base (ANDERSON, et al., 1962; SILVA, et al., 1999).

A desacidificação é uma das etapas mais importante do refino de óleos, pois interfere na aceitação do consumidor e no aumento da estabilidade oxidativa. Além disso, a perda de óleo neutro promove um impacto econômico negativo. Isto ocorre porque a elevada acidez do óleo bruto interfere no rendimento do refino pelos métodos tradicionais. A desacidificação por meio da extração líquido-líquido (ELL) vem despertando interesse devido às vantagens que possui sobre o refino físico ou químico. A ELL é conduzida a temperatura ambiente, reduzindo o consumo energético e permite a preservação dos compostos nutricionais, pois o óleo é submetido a tratamentos mais brandos. Além disso, possui a vantagem de não produzir poluentes e reduzir as perdas de óleo neutro (RESENDE, 2009).

A desacidificação de óleos vegetais com uso de solventes convencionais (metanol, e acetona) também pode ser realizada. Entretanto, estes solventes são tóxicos e devem ser removidos completamente do óleo neutro, aumentando as dificuldades operacionais. O uso do etanol para desacidificação do óleo de macaúba é um método com potencial para a obtenção simultânea de matéria-prima para gerar o éster etílico (biodiesel) e para obtenção de óleo neutro (TURKAY, et al., 1991).

A Macaúba é uma planta da espécie *Acrocomia aculeata* presente em maior concentração no Estado de Minas Gerais. Apresenta propriedades nutritivas muito importantes, tais como: elevado valor protéico, grande quantidade de carotenóides, elevado valor energético, elevado percentual dos ácidos graxos ômega 3, 6 e 9, elevado teor de cálcio e potássio, alto teor em fibras e grande concentração de carboidratos (ANDRADE, et al., 2006 b; PINTO, et al., 2010).

Visando contribuir para ampliar a qualidade e usos dos óleos vegetais obtidos a partir dos frutos nativos do cerrado brasileiro, o objetivo deste trabalho foi selecionar os parâmetros do processo de desacidificação do óleo de macaúba por meio do fracionamento e recuperação dos ácidos graxos livres usando etanol hidratado como solvente. Adicionalmente, pretende-se ajustar a acidez do óleo de macaúba às exigências da legislação brasileira para óleos vegetais comestíveis.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Determinação das condições de extração líquido-líquido

Os óleos vegetais foram gentilmente cedidos pela empresa Paradigma, situada em Jaboticatubas-MG.

Na primeira etapa do trabalho foram usadas três amostras de óleo de macaúba (baixa acidez, média acidez e alta acidez). A partir de um planejamento experimental fatorial (3^2), em triplicata, avaliou-se o efeito da temperatura (30 e 40° C) e do teor de água no etanol (90, 92 e 96° GL) no rendimento do processo. A extração foi realizada, em banho termostático, por 2 horas a 30 rpm. As misturas foram resfriadas a 10° C durante 2 horas, resultando duas fases bem definidas. A separação das fases foi realizada em um funil de separação a 20° C. O solvente foi removido sob convecção de ar a 21° C. Os resultados foram avaliados com o software Statistica (Statsoft, v. 9.0).

Após seleção da temperatura de extração, a desacidificação foi realizada em três etapas e com duas proporções solvente/substrato (1:1 e 2:1). A cinética de desacidificação foi conduzida durante duas horas em intervalos de 30 minutos. O resfriamento foi realizado durante 24 horas, até atingir o equilíbrio na separação de fases. Em seguida, separou-se as duas fases e calculou-se o coeficiente de partição do soluto (AGL).

Finalmente, um planejamento composto central foi utilizado para avaliar, simultaneamente, o efeito do teor de água no etanol (90, 92 e 94° GL), relação solvente/substrato (1:1; 1,5:1 e 2:1) e temperatura de separação (20, 22 e 24° C), no processo de desacidificação do óleo ácido de macaúba conduzido a temperatura ambiente por uma hora.

2.2) Desacidificação

O óleo bruto de macaúba apresentava grande concentração de sólidos em suspensão e precisou ser submetido a um processo de centrifugação. Este processo foi realizado com uma rotação de 3000 rpm durante 20 minutos e temperatura controlada de 20°C. Após a centrifugação, o sobrenadante foi recolhido em um vidro âmbar e a borra foi descartada.

A desacidificação do óleo foi conduzida pelo processo de extração líquido-líquido utilizando-se etanol 94° GL como solvente seguindo a metodologia já otimizada por (MARIANO, et al., 2011) e teve como objetivo remover os ácidos graxos livres presentes no mesmo. Foi utilizado um agitador magnético na intensidade 20, por 30 minutos na temperatura ambiente.

A mistura foi resfriada a 10° C, por 24 horas, para separação efetiva das fases pesada (rica em óleo) e leve (rica em etanol). A fase pesada foi levada para estufa a vácuo a 45 °C até a evaporação do etanol remanescente e a fase leve foi submetida ao processo de pervaporação para remoção dos AGL e recuperação do etanol.

2.3) Processo de pervaporação

Com o objetivo de promover a separação dos ácidos graxos livres (AGL) e recuperar o solvente (etanol) utilizado na etapa de extração, a mistura foi submetida ao processo de pervaporação. O processo foi conduzido utilizando-se uma membrana plana (PAM – Membranas) com uma área de filtração de 50,3 cm², temperatura de 35 °C e pressão de vácuo de 760 mm Hg. Estes parâmetros foram selecionados em experimentos preliminares. A Figura 1 mostra o diagrama do processo utilizado.

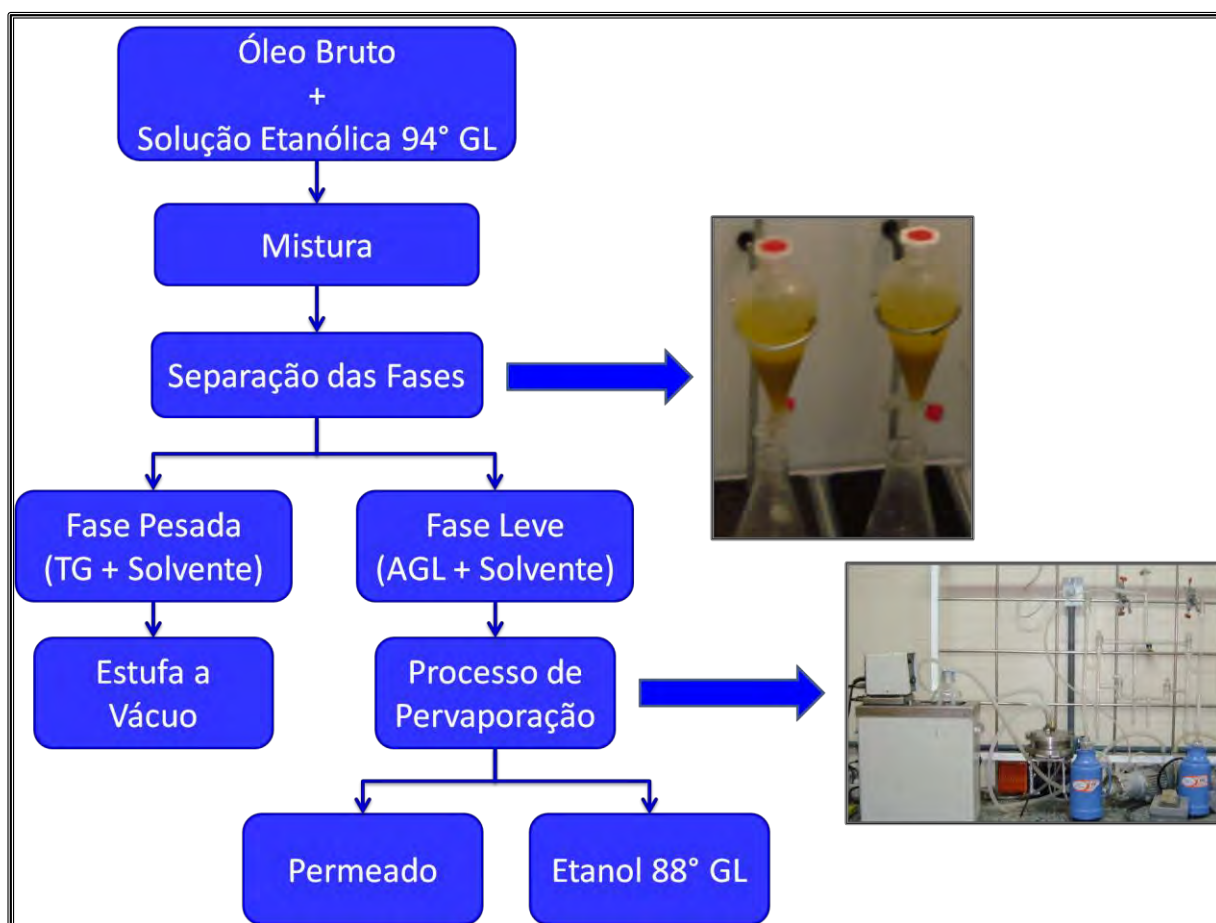


Figura1 – Diagrama de blocos do processamento

2.4) Determinação do teor de lipídios na solução

O teor de lipídios, presente em cada uma das frações obtidas, foi determinado submetendo-se cada fração a uma etapa de remoção do solvente a 105°C em estufa à vácuo até peso constante.

2.5) Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado utilizando-se as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985). Foi determinada a acidez do óleo bruto e das fases, após remoção total do



etanol (base isenta de solvente). A partir destes resultados, calculou-se o coeficiente de distribuição (K^{AGL}) dos ácidos graxos livres (AGL) e dos triglicerídeos (TG).

2.6) Determinação do teor de etanol da solução

A determinação do teor de etanol na solução recuperada (retido) foi realizada a partir da densidade da mistura. Para isso, elaborou-se uma curva padrão relacionando-se o teor de etanol e a densidade de soluções com concentrações conhecidas de etanol (0 a 100%). Em seguida, os dados foram ajustados por regressão linear (Figura 2).

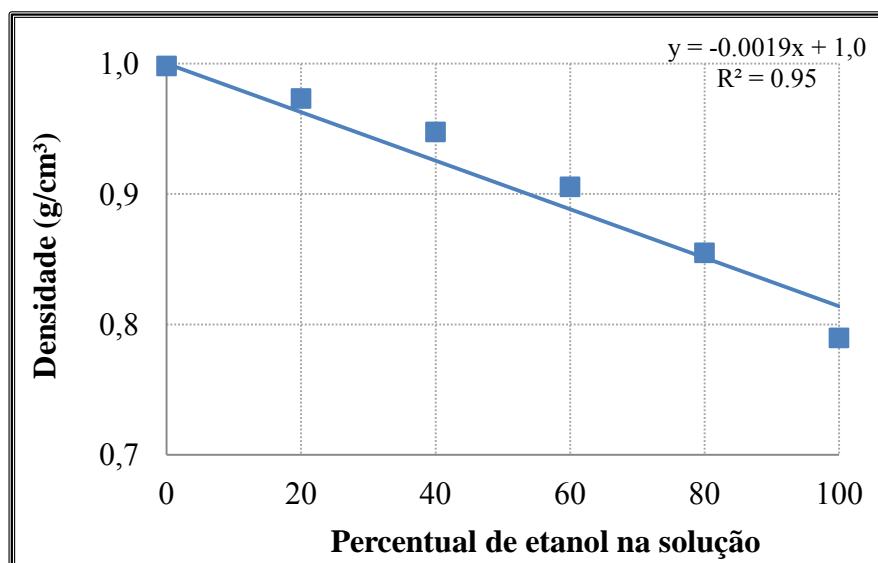


Figura 2 – Ajuste linear aos dados de teor de etanol versus densidade da solução.

3) RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise estatística dos resultados representada pelo gráfico de Pareto, Figura 3, permitiu concluir que a temperatura e o teor de água no etanol não tiveram um efeito significativo ($p < 0,05$) na redução dos AGL. No entanto, a relação solvente/substrato e a acidez inicial da matéria-prima apresentaram, como esperado, um efeito significativo ($p < 0,05$).

A desacidificação do óleo ácido de macaúba por extração líquido-líquido usando etanol como solvente permitiu uma elevada redução dos AGL. Na Figura 4 pode-se observar que o solvente com menor teor de água (94° GL) apresentou melhor resultado no que se refere a neutralização do óleo, independente da quantidade de estágios utilizados. Portanto, o etanol 94° GL promoveu uma melhor remoção dos AGL do óleo ácido de macaúba.

A partir dos dados cinéticos do processamento do óleo de alta acidez mostrados na Figura 5, pode-se observar que a extração realizada com a maior razão solvente/substrato (2:1) foi muito mais eficiente na remoção dos AGL. Além disso, o equilíbrio no transporte de massa foi atingido em, aproximadamente, 1 hora independente da razão solvente/substrato utilizada.

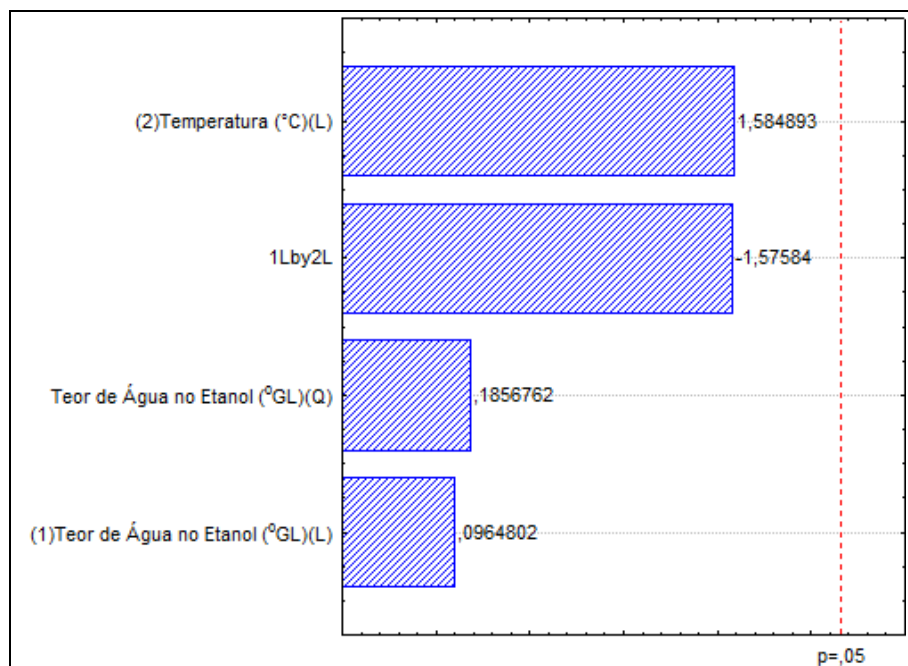


Figura 3 – Gráfico de Pareto obtido na análise de efeitos da temperatura e teor de água na solução etanólica.

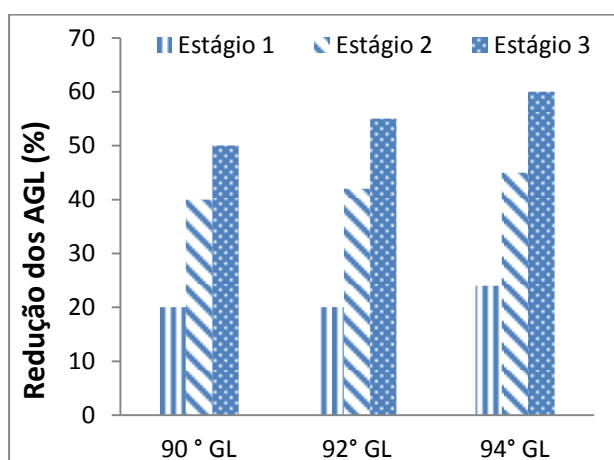


Figura 4 – Redução dos AGL em função do número de estágios e do teor de água no etanol.

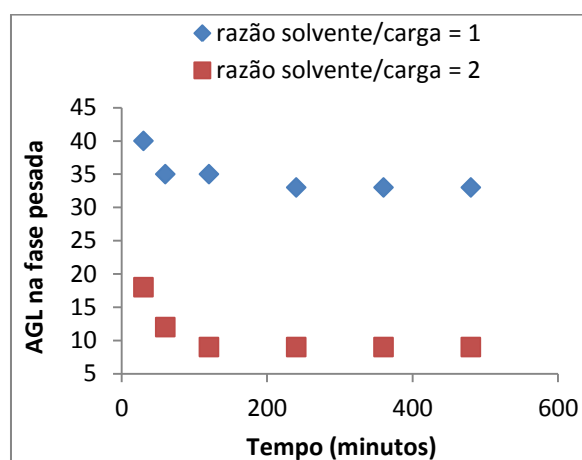


Figura 5 – Variação dos AGL no óleo (base isenta de solvente) em função do tempo e da relação solvente/substrato.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para o balanço de massa no processo de desacidificação do óleo de macaúba. Pode-se constatar que a extração líquido-líquido resultou em cerca de 63 % de fase leve, aproximadamente 34 % de fase pesada e uma perda de 3%.



Tabela 1 – balanço de massa do processo de desacidificação do óleo de macaúba

Parâmetro	Massa (g)	(%)
Óleo Bruto	500,1	-
Solução Extratora	1000	-
Fase Leve	943,6	62,9
Fase Pesada	514,7	34,3
Perda	41,80	2,79

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados para a distribuição de lipídios em cada uma das fases. Como esperado, a fase leve apresentou um elevado teor do solvente (98,7 %) enquanto a fase pesada apresentou alto teor de lipídios (94,5).

Tabela 2 – Distribuição de Lipídios nas correntes do processo

Amostra	Solvente (%)	Lipídeos (%)	DP
Fase Leve	98,7	1,34	0,0003
Fase Pesada	5,50	94,5	0,0009
Permeado	99,4	0,627	0,0001

O percentual de AGL (expresso em ácido oleico) presentes no óleo bruto, fase leve, fase pesada e permeado está apresentado na Tabela 3. Pode-se concluir que a extração foi eficaz para neutralização do óleo bruto ($IA=4,36$), uma vez que na fase pesada (óleo desacidificado) este índice foi 2,05. Isto equivale a uma redução de 53% no teor de AGL. O processo pode ser aperfeiçoado se a extração for conduzida em múltiplos estágios.

O índice de acidez, avaliado para todas as correntes do processo, permitiu determinar ainda o coeficiente de distribuição dos AGL ($K^{AGL} = 8,0$). Como o valor do coeficiente foi bem maior que 1, pode-se concluir que o processo de extração foi seletivo. O teor de AGL na fase pesada está abaixo do limite especificado pela legislação para óleos brutos (ANVISA, 1999).

Tabela 3 – Resultados das análises de acidez

Amostra	AGL	DP	IA (mg _{KOH} /g amostra)	DP
OB	2,19	0,0002	4,36	0,0362
FP	1,03	0,0001	2,05	0,0197
FL	8,22	0,0077	16,36	1,5352
Per	1,45	0,0008	2,88	0,1506

* OB = Óleo Bruto, FP = Fase pesada, FL = Fase leve e Per = Permeado.

O processo de pervaporação, cujos resultados estão ilustrados na Tabela 4, foi conduzido usando a fase leve como corrente de alimentação, com a finalidade de separar os AGL e recuperar o etanol para ser reciclado. O fluxo inicial foi de aproximadamente $3 \text{ kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ e decresceu para cerca de $1 \text{ kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Este fluxo pode ser considerado alto quando comparado com trabalhos realizados para recuperação de aromas (ASSIS, et al., 2007).

Com a equação linear ajustada para avaliar a densidade da solução etanólica em função do teor de água (Figura 2) foi possível estimar o percentual de etanol presente na solução permeada no processo de pervaporação (88° GL). Sabendo que a extração foi conduzida com etanol 94° GL pode-se concluir que o etanol recuperado requer uma etapa de retificação antes de ser reciclado. Não foi possível avaliar a eficiência de recuperação do etanol, pois houve muitas perdas de etanol para o meio ambiente no sistema de membranas.

Tabela 4 – Dados obtidos no processo de pervaporação

Condensador	Tempo Decorrido (h)	Tempo de Pocesso (h)	Fluxo ($\text{kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)
1	0,90	1,40	2,98
2	1,30	2,70	2,05
3	1,12	3,82	2,83
4	0,90	4,72	2,47
5	1,00	5,72	2,80
6	1,00	7,02	1,59
7	1,00	8,02	1,41
8	1,00	9,02	0,08
9	1,08	10,10	1,43
10	0,92	11,02	1,13
11	1,00	12,02	0,99
12	1,00	13,02	1,03

4) CONCLUSÕES

Conclui-se que as condições de desacidificação do óleo bruto de macaúba com etanol em um só estágio foram eficientes para neutralização do óleo com elevada seletividade para a remoção dos AGL. O processo pode ser aperfeiçoado se conduzido em múltiplos estágios. Entretanto, O processo de pervaporação ainda requer novos experimentos, em uma unidade piloto, que permita avaliar a eficiência de recuperação do solvente.

5) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, A. J., & WILLIAMS, P. N. (1962). Refining of oils and fats for edible purposes. Pergamon Press, 92.
- ANDRADE, M. H., VIEIRA, A. S., AGUIAR, H. F., CHAVES, J. F., NEVES, R. M., MIRANDA, T. L., & SALUM, A. (2006 a). Óleo do fruto da palmeira macaúba - parte I: uma aplicação potencial para indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos. I Seminário sobre tecnologia na indústria química, II Encontro brasileiro sobre tecnologia

- na indústria química, 7º Seminário de produtores de olefinas e aromáticos e 3º Seminário ABIQUIM de tecnologia. São Paulo.
- ANDRADE, M. H., VIEIRA, A. S., AGUIAR, H. F., CHAVES, J. F., NEVES, R. M., MIRANDA, T. L., & SALUM, A. (2006 b). Óleo do fruto da palmeira macaúba - parte II: processo de extração do óleo. I Seminário sobre tecnologia na indústria química, II Encontro brasileiro sobre tecnologia na indústria química, 7º Seminário de produtores de olefinas e aromáticos e 3º Seminário ABIQUIM de tecnologia. São Paulo.
- ANVISA. (23 de setembro de 1999). Resolução nº 482. Fonte: www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm; Acessado em: 02 jan 2012.
- ASSIS, A. V., BIZZO, H. R., MATTA, V. M., & CABRAL, L. M. (Abril/Junho de 2007). Recuperação e concentração de componentes do aroma de caju (*Anacardium occidentale* L.) por pervaporação. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 27(2), 349-354. Campinas.
- LUTZ, I. A. (1985). Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 1(3), 245-246. São Paulo: IMESP.
- MARIANO, R. G., MOURA, C., COURI, S., NOGUEIRA, R. I., & FREITAS, S. P. (2011). Partition of free fatty acids in deacidification of macaúba pulp oil by liquid-liquid extraction using ethanol/water as solvent. *Defect and Diffusion Forum*, 312-315, 554-559.
- PINTO, A. L., DUARTE, A. P., SALUM, A., PAIVA, C. L., & MIRANDA, T. L. (2010). Desenvolvimento de um novo óleo tipo mesa a partir da polpa da macaúba. IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. Pernambuco.
- RESENDE, J. R. (2009). Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel. Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, Bahia.
- SILVA, F. A., BORGES, M. F., & FERREIRA, M. A. (1999). Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, 22(1), 94-103.
- TURKAY, S., & CIVELEKOGLU, H. (1991). *J. am. oil chem. soc.*, 68(83).