

Avaliação da extração por soxhlet do óleo de sementes de Uva bordô utilizando como solventes alternativos o álcool etílico e isopropílico

Evaluation of soxhlet extraction of oil from maroon grape seeds using ethyl and isopropyl alcohol as alternative solvents

DOI:10.34117/bjdv7n8-097

Recebimento dos originais: 07/07/2021

Aceitação para publicação: 05/08/2021

Maraísa Lopes de Menezes

Doutora em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Rua Marcílio Dias, 635, Jardim Paraíso, Apucarana-PR, Brasil
E-mail: maraisal@utfpr.edu.br

Marcos Paulo Silva

Graduado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Rua Marcílio Dias, 635, Jardim Paraíso, Apucarana-PR, Brasil
E-mail: marcos@alunos.utfpr.edu.br

Adonias Trinck Salvador

Graduado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Rua Marcílio Dias, 635, Jardim Paraíso, Apucarana-PR, Brasil
E-mail: adonias@alunos.utfpr.edu.br

Lorena Beatriz Rossi

Graduada em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Rua Marcílio Dias, 635, Jardim Paraíso, Apucarana-PR, Brasil
E-mail: lorenabeatrizrossi@gmail.com

Yasna de Araújo Pereira

Graduanda em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Rua Marcílio Dias, 635, Jardim Paraíso, Apucarana-PR, Brasil
E-mail: yasna@alunos.utfpr.edu.br

RESUMO

O n-hexano é o solvente mais utilizado no processo de extração de óleo de matrizes oleaginosas por apresentar alta estabilidade, baixo ponto de ebulição e alta capacidade de dissolução do extrato. Entretanto, é crescente a busca por solventes alternativos, que preconizam o conceito da “Química Verde” e apresentam menores riscos à saúde ocupacional e à segurança. Diante dessa perspectiva, o presente trabalho buscou determinar a melhor condição de extração do óleo de sementes de uva Bordô, utilizando-se a extração por Soxhlet e empregando como solventes alternativos para esse processo o álcool etílico e o

álcool isopropílico, fundamentando-se tais escolhas em suas propriedades, como: baixos pontos de ebulição e toxicidades, bem como altas polaridades. O planejamento experimental utilizado para a avaliação do teor de óleo extraído foi o DCCR, avaliando-se a influência da temperatura de secagem das sementes do tempo de extração no teor de óleo obtido. Por meio dos resultados, verificou-se que as melhores condições de extração foram obtidas na temperatura de 60°C e 14 horas para o álcool etílico e à 80°C e 6 horas para o álcool isopropílico. Nessas melhores condições de extração, os teores de óleo obtidos foram de 18 e 17 %, respectivamente.

Palavras-chave: Extração por Soxhlet, Óleo de Semente de Uva, Solventes Alternativos.

ABSTRACT

The n-hexane is the most used solvent in the process of oil extraction from oleaginous matrices because it presents high stability, low boiling point and high capacity of dissolving the extract. However, there is a growing search for alternative solvents, which advocate the concept of "Green Chemistry" and present lower risks to occupational health and safety. Considering this perspective, the present work aimed to determine the best extraction conditions of the oil from Bordeaux grape seeds, using Soxhlet extraction and employing as alternative solvents for this process ethyl alcohol and isopropyl alcohol, based on their properties, such as: low boiling points and toxicity, as well as high polarity. The experimental design used to evaluate the extracted oil content was the DCCR, evaluating the influence of drying temperature and extraction time on the oil content obtained. Through the results, it was verified that the best extraction conditions were obtained at a temperature of 60°C and 14 hours for ethyl alcohol and at 80°C and 6 hours for isopropyl alcohol. In these best extraction conditions, the oil contents obtained were 18% and 17%, respectively.

Key-words: Soxhlet Extraction, Grape Seed Oil, Alternative Solvents.

1 INTRODUÇÃO

No início do século XX, houve uma grande ampliação da fronteira vitícola, o que tornou a uva uma alternativa econômica promissora para o país. Segundo a Embrapa, no Brasil, a produção da fruta em 2015 foi de, aproximadamente, 1,5 milhões de toneladas. Essa ampla safra deve-se ao fato de que a uva vem se destacando no cenário mundial entre as frutas mais consumidas, seja na sua forma *in natura* ou em seus derivados como o suco de uva concentrado e o vinho, principais produtos de exportação (CAMARGO *et al.*, 2011).

Para a produção de 100 L de vinho, são gerados 25 kg de subprodutos, dentre eles, a semente de uva, que corresponde em torno de 5% da massa da fruta, e que no decorrer dos anos vem sendo utilizada principalmente com ração para gado e adubo nas próprias vinícolas (CAMPOS, 2005; CHOI e LEE, 2009).

Todavia, existem destinos potenciais em estudo para o aproveitamento desse resíduo, como a produção do óleo da semente de uva, fundamentados principalmente na sua composição, que é rica em ácidos graxos essenciais além de apresentar um elevado potencial antioxidante em virtude do alto teor de vitamina E (FRAGA *et al.*, 2013; FERNANDES *et al.*, 2013).

O consumo de óleo de semente de uva está associado à redução dos níveis de colesterol “ruim” (LDL) no plasma e no fígado, além de apresentar efeitos protetores, como: anti-hipertensivo, neuroprotetora e anticarcinogênico. Tais vantagens são atribuídas à elevada concentração de compostos bioativos presentes no óleo, como α -tocoferol e ácido linoleico (COZZOLINO, 2012; FREITAS, 2007; MENEZES, 2014; FRAGA *et al.*, 2013; FERNANDES *et al.*, 2013).

A composição do óleo depende, entre outros fatores, da variedade e da técnica utilizada para sua extração. A extração de óleos consiste em três métodos básicos, usados combinados entre si ou separadamente, conforme a natureza da matéria prima e sua composição em lipídios, denominados, respectivamente, de prensa hidráulica por batelada, prensam mecânica contínua e extração por solventes (PIGHINELLI, 2010).

Devido ao teor de óleo na semente de uva, que oscila de 12 a 20 %, o método mais indicado para extração do óleo é por solventes, uma vez que as outras técnicas de extração proporcionam baixos rendimentos. Os solventes variam em suas propriedades químicas e físicas, as quais afetam o rendimento e o desempenho do processo, bem como a qualidade e teor final de compostos minoritários no óleo (JONHSON e LUSAS, 1983, FERNANDES *et al.*, 2013, MENEZES, 2014).

O solvente mais utilizado para extração de óleos vegetais é o n-hexano, em virtude de suas características intrínsecas como baixo ponto de ebulição (65°C), alta estabilidade e alta capacidade de dissolução do extrato obtido (ANSOLIN *et al.*, 2015).

Porém, o n-hexano é um grande contribuinte da poluição ambiental e seu uso na indústria pode representar um grande risco à saúde ocupacional, podendo afetar o sistema nervoso central do trabalhador, além de apresentar perigo em questão de segurança, uma vez que esse solvente é altamente inflamável, apresentando ponto de autoignição de 240 °C (JONHSON e LUSAS, 1983; ANSOLIN *et al.*, 2015; RODRIGUES *et al.*, 2010; FREITAS *et al.*, 2021).

Diante das preocupações ambientais e de segurança, vários tipos de solventes têm sido propostos para substituir o hexano no processo de extração de óleos vegetais, tais como: água, cetonas, hidrocarbonetos halogenados, aldeídos e álcoois de cadeia curta.

Esses últimos têm se destacado nos estudos de extração de óleos de soja (MOREAU e HICKS, 2005) e milho (SETH *et al.*, 2007).

Nesse sentido, o presente trabalho buscou determinar a melhor condição de extração, analisando a influência da temperatura de secagem das sementes e o tempo de extração, objetivando-se um maior rendimento no teor de óleo obtido. Para isso, utilizou-se o método de extração com solventes. Segundo Steffani (2003), esse método consiste em colocá-los em contato com a matriz vegetal em ciclos contínuos, utilizando-se o aparelho Soxhlet, em uma metodologia clássica de extração, caracterizada como extração à quente. Neste trabalho, foram utilizados como solventes, o álcool etílico e o álcool isopropílico, fundamentando-se tais escolhas em suas propriedades, como: baixos pontos de ebulição e toxicidades, altas polaridades e mais seguros em virtude do fato de serem menos suscetíveis à explosão, em uma busca de solventes alternativos para o processo de extração do óleo de sementes de uva.

2 METODOLOGIA

As extrações do óleo de sementes de uva Bordô foram realizadas no Laboratório de Pesquisa M-103 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Apucarana.

2.1 MATERIAIS

As sementes de uva da variedade Bordô foram adquiridas na Vinícola Vinhos Randon Ltda., localizada na cidade de Pinheiro Preto/SC.

3 MÉTODOS

As sementes foram limpas e secas à temperatura ambiente, embaladas em sacos plásticos e armazenadas a -15°C .

O planejamento experimental utilizado foi um 2^2 , incluindo 4 pontos axiais e 5 pontos centrais para avaliação do erro puro, totalizando-se 13 ensaios, em um estudo através do delineamento composto central rotacional. Conforme salientado por Rodrigues e Iemma(2009), foi utilizado esse planejamento uma vez que no fatorial completo, à medida que o número de fatores e níveis aumentam, o número de ensaios cresce exponencialmente inviabilizando sua utilização.

O delineamento experimental do processo de extração utilizado no presente trabalho é mostrado na Tabela 1, no qual os fatores analisados foram a temperatura de

secagem das sementes e o tempo de extração, observando-se o efeito desses fatores no teor de óleo, a resposta.

Tabela 1: Fatores e níveis das variáveis consideradas no Planejamento Experimental

Ensaio	Tempo (h)	Temperatura (°C)
1	6,93	45,86
2	21,07	45,86
3	6,93	74,14
4	21,07	74,14
5	4	60
6	24	60
7	14	40
8	14	80
9	14	60
10	14	60
11	14	60
12	14	60
13	14	60

Sendo assim, as sementes de uva Bordô foram previamente secas nas temperaturas de 40,46, 60, 74 e 80 °C, em estufa Solab-102. Além disso, antes de cada extração, as sementes foram trituradas em um liquidificador (modo Pulsar) por 10 segundos, homogeneizadas e trituradas por mais 10 segundos.

Para as extrações foram utilizados como solventes, alcoóis de cadeia curta, álcool etílico (PE:80°C) e o álcool isopropílico (PE:82,5°C), sendo as extrações realizadas na temperatura de ebulição dos solventes. Para ambos os solventes as extrações do óleo em cada ensaio experimental, apresentadas na Tabela 1, foram realizadas em triplicata com, aproximadamente, 10 g de sementes previamente limpas, secas e trituradas e 300 mL de solvente.

Após o período de extração, a amostra contendo o óleo e o solvente (extrato) ficou recolhida no balão. A seguir, o extrato foi levado a um evaporador rotativo para a recuperação do solvente. Então, foi realizado o cálculo do teor de óleo extraído.

$$\% \text{ Teor de óleo} = (\text{móleo} / \text{msemente}) \times 100 \quad (1)$$

Em que: móleo é a massa de óleo extraída, em gramas, e msemente é a massa de semente utilizada na extração, em gramas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Modelos codificados de 2ª ordem foram ajustados aos dados utilizando-se o Software Statistica 13.0. Esses modelos relacionam o teor de óleo obtido em função da temperatura de secagem das sementes e do tempo de extração e estão indicados nas Equações 2 e 3, respectivamente para as extrações realizadas com etanol ($R^2 = 0,9274$) e isopropanol ($R^2 = 0,8769$).

$$\text{Teor} = -29,5766 + 1,8825.X_t + 0,9487.X_T - 0,0572.X_t^2 - 0,0077.X_T^2 \quad (2)$$

$$\text{Teor} = 5,0176 + 1,9828.X_t - 0,0285.X_t.X_T \quad (3)$$

Estão apresentados na Tabela 2 e 3 os resultados da análise de variância para a extração por Soxhlet usando como solventes o álcool etílico e o isopropílico, respectivamente.

Tabela 2: Análise de variância para a extração com álcool etílico

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados médios	F	p-valor
Tempo	77,2367	1	77,2367	10,89	0,002330
Tempo ²	170,7703	1	170,7703	24,07	0,000024
Temperatura	47,1360	1	47,1360	6,64	0,014608
Temperatura ²	49,7352	1	49,7352	7,01	0,012334
Temperatura *tempo	1,2208	1	1,2208	0,17	0,680968
Erro Total	243,1405	33	7,0952		

Tabela 3: Análise de variância para a extração com álcool isopropílico

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados médios	F	p-valor
Tempo	85,6855	1	85,6855	9,17	0,004749
Tempo ²	2,0017	1	2,0017	0,21	0,646514
Temperatura	4,7188	1	4,7188	0,51	0,482302
Temperatura ²	29,1582	1	29,1582	3,12	0,086561
Temperatura *tempo	97,5077	1	97,5077	10,44	0,002799
Erro Total	308,3523	33	9,3440		

Por meio do valor apresentado pelo p-valor da extração com álcool etílico, exposto na Tabela 2, pode-se notar que nesse caso a temperatura de secagem das sementes e o tempo de extração foram significativos no processo. As interações Temperatura² e

Tempo² também demonstraram de tal forma, uma vez que a ANOVA indicou p-valor inferior a 0,05 para ambas as variáveis e interações.

Analisando-se o p-valor da extração com álcool isopropílico, observa-se que apenas o tempo de extração e a interação binária (Temperatura*tempo) foram significativos nesse processo, uma vez que a ANOVA apresentou p-valor inferior a 0,05 somente para essas fontes de variação.

As Figuras 1 e 2 mostram respectivamente, a superfície de resposta e as curvas de contorno para a extração utilizando o álcool etílico como solvente. As Figuras 3 e 4 apresentam os mesmos gráficos, mas neste caso o solvente empregado foi o álcool isopropílico.

Figura 1: Superfície de Resposta (álcool etílico)

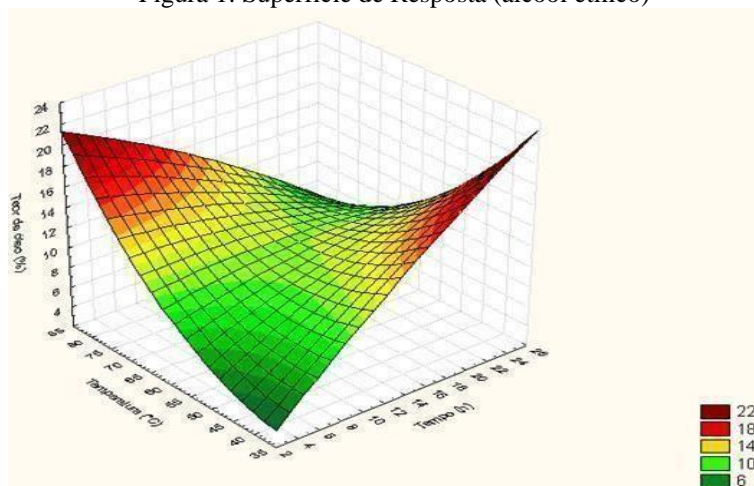


Figura 2: Curvas de contorno utilizando o álcool etílico como solvente

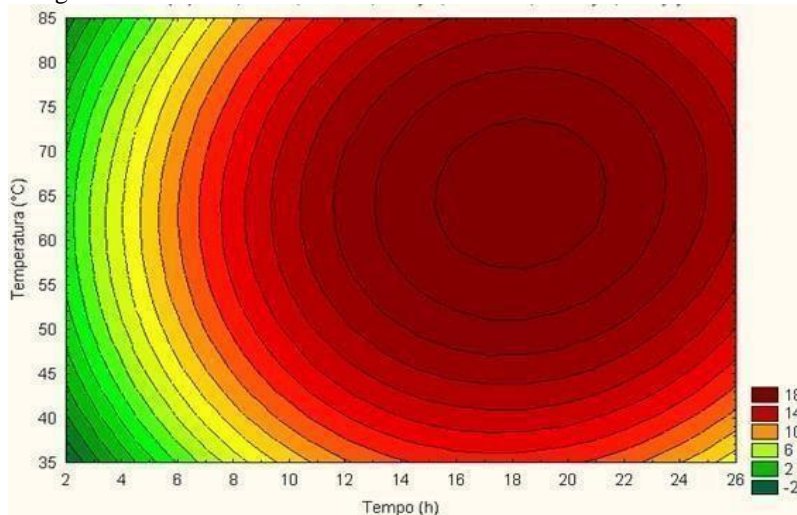


Figura 3: Superfície de Resposta (álcool isopropílico)

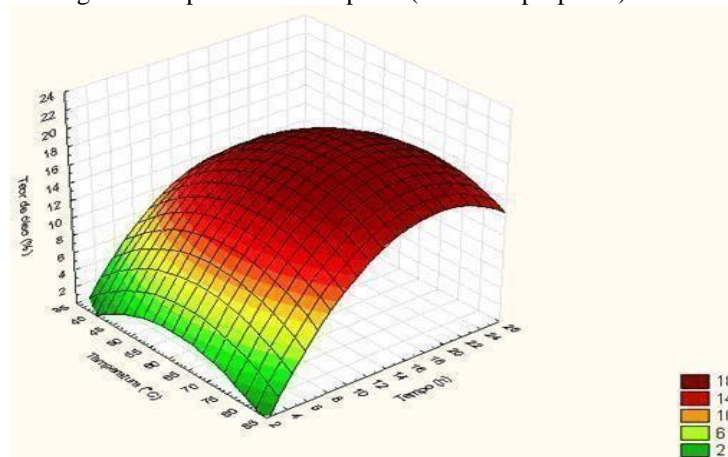
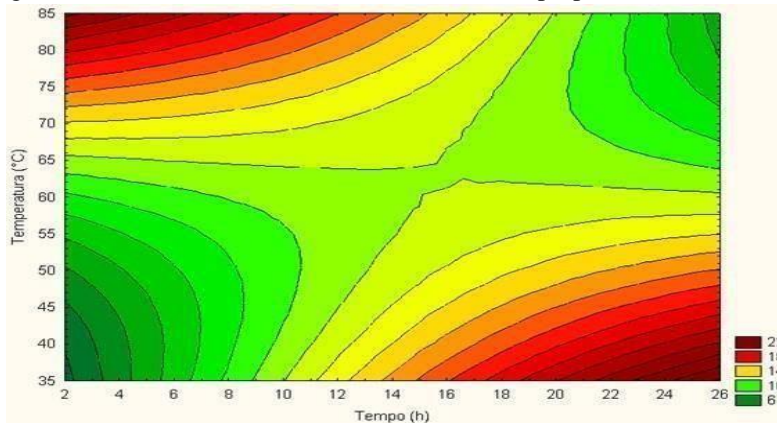


Figura 4: Curvas de contorno utilizando álcool isopropílico como solvente



Analisando-se as Figuras 1 e 2, verifica-se a existência de uma região ótima para o teor de óleo extraído utilizando o álcool etílico como solvente, na qual se encontra uma faixa de temperatura de secagem das sementes de 57 a 73 °C e um tempo de extração de 14 a 21 horas.

Verificou-se também, que o teor de óleo obtido no tempo de extração de 21 horas não diferiu significativamente do obtido em 14 horas de extração aplicando o teste t em um nível de 95% de confiança. E de modo que são preferíveis as menores temperaturas de secagem por demandarem menos gasto energético foi definida, assim, a melhor condição de extração (60°C e 14 h), na qual os teores de óleo obtidos para o álcool etílico foram de, aproximadamente, 18%.

As Figuras 3 e 4 que apresentam os resultados da extração com álcool isopropílico indicam um comportamento distinto da extração realizada com álcool etílico como solvente.

Nessa condição, observa-se a existência de duas regiões que maximizam o teor de óleo obtido, a primeira encontra-se em uma faixa de temperatura de secagem das sementes de 75 a 85 °C e em um tempo de extração de 2 a 8 horas, enquanto a segunda, se encontra na faixa de temperatura de secagem de 35 a 45°C e no tempo de extração de 16 a 26 horas. Sendo assim, a melhor condição para extração com álcool isopropílico foi designada para sementes secas à temperatura elevada (80°C) e em um tempo de extração de 6 horas, na qual o teor de óleo obtido foi de, aproximadamente, 17%.

Os teores de óleos teoricamente altos encontrados no presente trabalho, comparando-se com os apresentados por Menezes (2014) e Freitas (2007), podem ser decorrentes do poder de orientação dos dipolos que os solventes utilizados possuem.

Outro fator que explica o resultado obtido, é que os solventes utilizados apresentam estrutura pequena e essa característica faz com que haja uma maior facilidade de entrada nos poros das sementes, extraíndo-se, conseqüentemente, um maior teor de óleo (LOWERY e RICHARDSON, 1987).

O melhor desempenho observado utilizando-se o álcool etílico deve-se ao fato de sua constante dielétrica ser maior quando comparado com a do álcool isopropílico, sendo capaz de solvatar bem os íons mantendo-os dissociados em solução. Além disso, a estrutura da molécula de etanol é menor quando contrastada com a do álcool isopropílico, facilitando-se a entrada do solvente na matriz oleaginosa (LOWERY e RICHARDSON, 1987).

Os teores de óleos constatados nesse estudo foram próximos aos obtidos por Menezes (2014) utilizando-se o Soxhlet e diclorometano como solvente na extração do óleo de sementes de uva Carbenet Sauvignon e Bordô, respectivamente, 20 e 16,5 %.

No trabalho de Freitas (2007), foram obtidos os seguintes teores de óleo com o Soxhlet, sendo o hexano o solvente utilizado em um tempo de extração de 20 horas: 7,4% para as sementes de Isabel, 10,8% para as sementes de Moscatel, 11,1% para sementes de Seibel/Isabel e Cabernet Sauvignon, 12,7% para sementes de Herbemont/Isabel e 13,4% para sementes de uva Merlot.

Assim, analisando os resultados obtidos, constatou-se que os teores de óleo verificados no presente trabalho, no processo de otimização da extração com álcoois de cadeia curta (17% para o álcool isopropílico e 18% para o álcool etílico) foram superiores quando contrastados aos apresentados pela autora.

Em geral, a extração com esses solventes fornece óleos mais puros, com teores mais elevados de óleo neutro e que requerem menos refino (JONHSON e LUSAS, 1983).

No entanto, os álcoois apresentam como objeção limites de solubilidade com o óleo, os quais dependem da temperatura e do grau de hidratação do álcool, apresentando, assim, um maior tempo e quantidade de energia para sua vaporização quando comparado com extrações realizadas utilizando-se o n-hexano como solvente (SETH et al., 2007).

5 CONCLUSÃO

Foi verificada a viabilidade técnica do emprego de solventes alcóolicos de cadeia curta, álcool etílico e isopropílico, para a extração do óleo de sementes de uva Bordô, uma vez que esses foram eficientes e apresentaram bons resultados com relação ao teor de óleo extraído.

Verificou-se ainda que as melhores condições de extração por Soxhlet utilizando-se estes álcoois como solventes foram obtidas na temperatura de secagem das sementes de 60°C em um tempo de extração de 14 horas, e na temperatura de secagem das sementes de 80°C em um tempo de extração de 6 horas, para o álcool etílico e isopropílico, respectivamente. Nessas melhores condições de extração, os teores de óleo obtidos foram de, aproximadamente, 16 e 18%, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- ANSOLIN, M.; DEBONI, T. M.; RICHTER, W.; MING, C. C.; GONÇALVES, L. A. G. (2015), “Extração de óleo de germen de trigo com solventes alcoólicos”, *Cient. Ciênc. Biol. Saúde*, Vol. 17, n.4, p.254-261.
- CAMARGO, U. A.; TONIETTO, J.; HOFFMANN, A. (2011), “Prpgressos na viticultura brasileira”, *Rev. Bras. Frutc.*, Vol.33, n.1, p.144-149.
- CAMPOS, L.M.A.S. (2005), Obtenção de extratos de bagaço de uva Cabernet Sauvignon (Vitin vinifera): parâmetros do processo e modelagem matemática. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis – SC. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos).
- CHOI, Y.; LEE, J. (2009), “Antioxidant and antiproliferative properties of a tocotrienolrich fraction from grapeseeds”, *Food Chem.*, Vol. 114, n.4.p.1386-1390.
- COZZOLINO, S.M.F (2012), Biodisponibilidade de Nutrientes. 4.ed.São Paulo: Manole.
- EMBRAPA, Desempenho da vitivinicultura brasileira em 2015. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/9952204/artigo-desempenho-da-vitivinicultura-brasileira-em-2015>>. Acesso em 20 jun.2017.
- FERNANDES, L.; CASAL, S; CRUZ, R.; PEREIRA, J.A.; RAMALHOS, E. (2013), “Seed oils of tem traditional Portuguese grape varieties with interesting chemical and antioxidante properties”, *Food Res. Inter.*, Vol. 50, p.66-161.
- FRAGA, H.; MALHEIRO, A.C.; MOUTINHO-PEREIRA, J.; SANTOS, J.A.(2013), “Future scenarios for viticultural zoning in Europe: ensemble projections and uncertainties”. *Inter. Journal of Biomet.*, Vol. 57, n. 6, p.909- 925.
- FREITAS, L. S. (2007), Desenvolvimento de procedimentos de extração do óleo de semente de uva e caracterização químicos dos compostos extraídos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre – RS. (Tese de doutorado em Química).
- FREITAS, C.E.P.; AMORIM, A.F.V.; SIQUEIRA, S.M.C.; RIBEIRO,S.G.O.; ALVES, A.Y.S.; JUNIOR, A.M; LIMA, Y.V.; SILVA, D.C. (2021). Extração do óleo de castanhas do Pará via Soxhlet utilizando solvente alternativo, *Brazilian Journal of Development*, v.7, n.5, p. 52474-52482.
- JONHSON, L.A.; LUSAS, E.W. (1983), “Comparison of alternative solvents for oils extraction”, *J Am Oil Chem Soc.*, Vol 60, n. 2, p.229-242.
- LOWERY, T. H.; RICHARDSON, K.S. (1987), *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, Harper Collins Publishers, ed. 3, p.181-183.
- MENEZES, M. L. (2014), Estudo dos processos de secagem e de extração da produção do óleo bruto de semente de uva. 2014. Universidade Estadual de Maringá – Maringá – PR. 288 f. (Tese de doutorado em Engenharia Química).

MOREAU, R.A.; HICKS, K.B. (2005), “The composition of corn oil obtained by the alcohol extraction of ground corn”. J Am Oil Chem Soc, Vol 82, n.11, p.809-815.

PIGHINELLI, A. L. M. T. (2010), Estudo da extração mecânica e da transesterificação etílica de óleos vegetais. Universidade Estadual de Campinas - Campinas – SP. (Tese de doutorado em Engenharia Agrícola).

RODRIGUES, C. E. C; ARACAVALA, K.K.; ABREU F.N. (2010), “Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent”. Int. J. Food Sci. Technol., Vol 45, p.2407-2014.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. (2009), Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. Cárita Editora, ed. 2, 358 p.

SETH, S.; AGRAWAL, Y.C.; GHOSH, P.K; JAYAS, D.S.; SINGH, B.P.N. (2007), “Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent”, Biosyst Eng., Vol 97, p.209 -217.

STEFFANI, E. (2003), Modelagem matemática do do processo de extração supercrítica de óleo essencial de Ho -Sho (Cinnamomum camphora Nees & Eberm var. linaloolifera Fujita) utilizando CO₂.