



CARACTERÍSTICAS E POTENCIALIDADES DO ÓLEO DE SEMENTES DE *citrus reticulata*: UM MÉTODO SIMPLES DE EXTRAÇÃO

Iago Ramon de Vasconcelos¹; Amanda Gisele da Silva²; José Ayrton Lira dos Anjos³

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste – vasconcelosir@hotmail.com

² Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste – amandaagisele@hotmail.com

³ Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste – ayronanjos@gmail.com.br

RESUMO

A matriz energética verde tem crescido em importância no Brasil e no mundo, diversificando seu leque de alternativas, como uso de combustíveis e bioprodutos não tóxicos para os seres humanos e o ambiente. Entretanto as indústrias alimentícias brasileiras produzem resíduos de origem vegetal e animal, que poderiam ter uma finalidade mais benéfica ao homem e menos danosa ao meio ambiente. Esse trabalho objetivou-se na criação de um método de extração de óleos vegetais, analisando fatores que influenciam no rendimento, caracterizando-o e propondo um possível destino para seu aproveitamento. Os ácidos graxos foram isolados a partir da trituração das sementes de *citrus reticulata* (tangerina), seguida da extração em sistema próprio de obtenção, empregando etanol como solvente por ser menos danoso ao meio ambiente. Os fatores de interação foram calculados em estudo quimiométrico 2², onde os fatores tempo e temperatura foram analisados quanto à interferência no rendimento. Em seguida o óleo obtido foi caracterizado em cromatógrafo HPLC, analisando os picos encontrados de acordo com a literatura. Os resultados obtidos para essa oleaginosa foram satisfatórios, pois o método de extração é simples e de baixo impacto ambiental. Quanto ao rendimento, tanto o tempo quanto a temperatura contribuem para seu aumento. Os ácidos graxos encontrados foram: cáprico, laurítico, mirístico, palmítico e esteárico. Portanto comprova-se o potencial dessa matriz, onde ácidos graxos saturados foram encontrados, diferentemente da literatura, observando eficácia no método de extração, podendo assim considerá-la possível matéria prima para produção de biocombustíveis e bioprodutos.

Palavras-chave: método de extração, *citrus reticulata*, óleos vegetais, ácidos graxos, biocombustíveis.

1. INTRODUÇÃO

Pesquisadores do Brasil e do mundo a tempos já demonstram uma preocupação com o destino que o planeta está tomando, matrizes energéticas renováveis são fontes alternativas para remediar os impactos ambientais que o homem está causando, também podendo suprir a possível falta de petróleo que o planeta pode enfrentar nos próximos anos. Nesse sentido o estímulo ao desenvolvimento de novas tecnologias e alternativas para produção desses

substitutos vem aumentando, onde a produção de biocombustíveis vem tomando grandes proporções, [SINGH *et al*, 2010]. Também nota-se o aumento do interesse pela produção de bioprodutos não tóxicos para os seres humanos e ecologicamente corretos.

Os biocombustíveis são uma possível alternativa na substituição dos combustíveis fósseis, assim como o biolubrificante é um bioproduto alternativo, ambos tendo a mesma origem, óleos vegetais, gordura animal, óleos ou até mesmo gorduras.



O desenvolvimento destes produtos vem despertando um maior interesse em decorrência de uma melhoria na qualidade dos produtos com relação às propriedades requeridas para os lubrificantes como alto índice de viscosidade, volatilidade baixa, boa lubricidade, alto ponto de fulgor, boa estabilidade térmica, baixa toxicidade e excelente biodegradabilidade, [RANGLES, 1993], [FISICARO, 1993] e [RANGLES 1992].

O Brasil é um país de dimensões continentais com uma proeminente produção agrícola e experiência na produção de oleaginosas e ainda dispendo de uma tecnologia própria para produção de óleos vegetais e para sua modificação em biocombustíveis e biolubrificantes pode-se afirmar que o país reúne as condições ideais para fornecer a viabilidade técnica requerida na consolidação deste mercado.

Nessa perspectiva temos a laranja como um dos frutos cítricos mais cultivados em algumas regiões do mundo, tendo o Brasil como maior exportador de seu suco concentrado no mundo, [NEVES, 2010]. Geralmente é consumida *in natura* pelos brasileiros, ou processada para a obtenção de suco concentrado, enquanto suas sementes são descartadas.

Na safra 2013/2014 no estado de São Paulo e no triângulo mineiro a produção estimada foi de cerca de 289,9 milhões de caixas de laranja, onde cada uma pesa 40,8 kg, totalizando aproximadamente 11,83 milhões de toneladas de laranja produzida, [NETTO, 2014]. A *citrus valencia* possui cerca de 317 gramas de sementes por caixa, [UNITED NATIONS, 1970], tendo aproximadamente 91,9 milhões de quilogramas produzidas na safra 2013/2014, se a produção fosse unicamente dessa espécie de laranja.

Estudos já realizados com sementes de *citrus reticulata* mostram que seu óleo contém alta quantidade de ácidos graxos

insaturados, contendo entre 28 e 35% de sua massa em óleo, 40 a 49% de farinha e 23 a 25% de casca. O óleo é composto fundamentalmente por triacilgliceróis (> 95%) e, em menores quantidades, por ácidos graxos livres, hidrocarbonetos, esteróis e matéria não gordurosa, [FERNANDES *et all*, 2002].

Mesmo com toda a vantagem supracitada na substituição dos derivados de petróleo pelos bioprodutos equivalentes, existe uma limitação na produção destes produtos em larga escala referente à insuficiência na extensão das áreas cultiváveis. Ambientalistas ainda advertem que o cultivo em larga escala pode ocasionar a extinção de muitas espécies de plantas nativas, pois esta forma de plantio altera as propriedades do solo.

Por outro lado as indústrias alimentícias brasileiras produzem resíduos que poderiam tomar outros destinos, menos danosos ao meio ambiente e mais eficaz para a vida humana.

Analisando tais discussões, objetivou-se a criação de um método simples de extração de óleos vegetais, que não trouxesse dano ao meio ambiente, tendo como consequência o estudo da influência que o tempo e a temperatura trazem para o rendimento das extrações de sementes de *citrus reticulata*.

Também podendo analisar as características do óleo obtido nessa metodologia e caracterizá-lo, propondo destino viável para esse material, antes descartado e produzido em larga escala no país, comparando seu rendimento com sua possível produção industrial.

2. METODOLOGIA

2.1. Escolha e obtenção do óleo de *citrus reticulata*

Escolheu-se sementes de laranja, em específico de *citrus reticulata*



(tangerina ou laranja cravo), devido sementes de citrus, em geral, demonstrarem um grande potencial oleico, e também seu abundante consumo *in natura* pela população brasileira. As extrações foram feitas no Laboratório de Química (LQ) da UFPE/CAA, utilizando os materiais do próprio LQ quando necessários.

Primeiro fez-se extrações com etanol e hexano, para comparar o rendimento que cada um proporcionava, porém sempre teve o intuito de utilizar o etanol por ser um solvente menos danoso ao meio ambiente. Assim as sementes foram trituradas e imersas em etanol absoluto (99,3%), da marca Ciclofarma, sob agitação constante em agitador magnético com aquecimento da marca Nova Ética modelo 114, em tempos de 1 hora e 2 horas, a temperatura ambiente e 40 °C, para observar o rendimento de cada parâmetro combinado.

Para estabelecer uma regra nas extrações, foi criada uma razão entre a massa de semente e o volume de etanol utilizados, essa relação foi de 100 mL de etanol para cada 5 gramas de sementes, necessário para não haver variação.

As sementes foram recolhidas de frutos saudáveis e maduros, e fez-se uma contagem de, em média, quantas sementes cada fruto produz. Foram secas numa estufa de secagem e esterilização da marca Gehaka modelo G402-3D a uma temperatura de 40 °C, após secas foram trituradas em massas de 10 gramas em um multiprocessador da marca Arno, foram adicionados 200 mL de etanol em béqueres e colocada a massa triturada de sementes para a extração do óleo no agitador magnético.

Após o tempo de agitação constante foi filtrada a mistura contida no béquer, de 3 a 4 vezes, para separação do óleo solvatado em etanol da massa restante das sementes, tendo sempre o cuidado de lavar com etanol para arrastar o óleo que por ventura estivesse nas paredes internas do béquer. Após filtrados foram

transferidos para um balão de fundo redondo e seguiu para o evaporador rotativo da marca Tecnal, modelo TE-211 para separar o óleo do etanol, onde o etanol evaporou e ficou apenas o óleo dentro do balão.

Foi medida a acidez desse óleo com papel indicador de pH, e analisou-se sua coloração, enquadrando visivelmente na cor mais próxima, podendo ser observada na figura 1, que trata-se de uma foto retirada sem flash, para não haver interferência na coloração do óleo, em uma câmera de 8 megapixels no Laboratório de Química da UFPE/CAA. Por fim caracterizou-se o óleo num cromatógrafo HPLC com detectores UV e eletroquímico, da marca Shimadzu, acoplado ao microcomputador.

2.2. Estudo dos fatores interferentes no rendimento do óleo

Com os dados obtidos fez-se uma tabela, expressa no item 3.1, com o rendimento médio referente a cada extração com os fatores analisados e seus respectivos rendimentos, e assim um estudo da interferência que o tempo e a temperatura causaram na extração, para saber a influência e a interação entre os dois fatores.

Os cálculos dessa etapa do trabalho tomaram como base 3 fórmulas, onde “y” corresponde ao rendimento nos parâmetros analisados e enquadrados na tabela 2, onde foram enumerados de 1 a 4, referindo-se a ordem das extrações. As expressões matemáticas estão expressas a seguir:

$$T = \frac{[(y_2 - y_1) + (y_4 - y_3)]}{2} \quad [1]$$

$$t = y_+ - y_- \quad [2]$$

$$t = \frac{y_3 + y_4}{2} - \frac{y_2 + y_1}{2} \quad [2.1]$$



$$T x t = T t = \frac{(y_4 - y_2) - (y_3 - y_1)}{2} \quad [3]$$

As fórmulas foram retiradas do livro “Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria”, [NETO *et al*, 2010]. Onde, “*T*” é o fator da temperatura, “*t*” é o fator do tempo - nesse caso a equação 2.1 é apenas uma explicação da equação 2 - e “*T t*” a interação entre os dois fatores. Esse planejamento trata-se de um 2², por ter 2 (dois) fatores a serem estudados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Extração do óleo de citrus reticulata

As sementes retiradas dos frutos de *citrus reticulata* foram contadas referentes a cada laranja, em média uma citrus reticulata possui 23,26 sementes, foram analisados 30 frutos e tirada a média do total de sementes.

Os resultados obtidos nessa metodologia de extração foram mais vantajosos com o etanol que com o hexano, onde em média o rendimento foi cerca de 3% maior, ajudando na escolha do etanol como solvente de obtenção. Os dados dessas extrações estão expressos em comparativo na tabela 1, em tempos de 1 hora, variando a temperatura, mostrando os rendimentos com etanol e com hexano.

Tabela 1: Comparativo dos rendimentos com cada solvente.

Tempo/temperatura	Etanol	Hexano
1 hora/T. A.	26,56%	24,45%
1 hora/40°C	31,03%	27,4%

Obs: (T.A.) refere-se à temperatura ambiente.

Posteriormente fez-se a análise da perda de massa entre a trituração e a extração, onde havia certa perda no processo feito no multiprocessador até ser

transferido ao béquer para extração, notou-se que em média existe um desperdício de 0,2% de massa de sementes, que não influencia tanto no rendimento da extração por ser desprezível em relação ao total triturado.

As extrações posteriores a esses estudos de perda e de comparativo de rendimento estão na tabela 2, onde os parâmetros utilizados foram de 1 hora e 2 horas em temperatura ambiente e 40 °C.

Tabela 2: Parâmetros analisados e seus rendimentos

Temperatura	Tempo	Rendimento médio
T. A.	1 hora	23,05%
40°C	1 hora	26%
T. A.	2 horas	23,9%
40°C	2 horas	34,3%

Notou-se que os maiores rendimentos estavam nas extrações a 40°C em tempos de 2 horas, esses parâmetros levaram a um rendimento de cerca de 34,3% de óleo, referente a massa de 10 gramas de sementes utilizada.

Esse método de extração mostrou-se proveitoso e vantajoso, tendo em vista ser comparável, e por vezes superior, ao método de extração que emprega o aparelho Soxhlet como meio mais comum de extração de ácidos graxos presentes em materiais secos, como as sementes, utilizando hexano como solvente. As extrações realizadas com esse equipamento e solvente em sementes de mesma espécie obtiveram um rendimento de 28,35% ,[FERNANDES *et al*, 2002], mostrando assim a eficácia do método e sua viabilidade, por utilizar solvente menos de menos impacto ambiental.

3.2. Características do óleo vegetal

A coloração, analisada visivelmente, desse óleo obtido é verde escuro e está exposta na figura 1, possui uma



densidade de $0,8547 \text{ g/cm}^3$, tendo um pH 5, considerado ácido. Sua densidade é similar a de óleos vegetais encontrados na literatura, [FROEHNER *et al*, 2007].



Figura 1: Óleo vegetal extraído de sementes de *citrus reticulata*.

Esse óleo obtido foi dirigido ao cromatógrafo HPLC, e colocado na coluna de caracterização, a amostra analisada demonstrou alguns picos, após analisados esses picos foram enquadrados como ácidos graxos referentes às suas cadeias carbônicas, expressos na tabela 3.

Tabela 3: Ácidos graxos encontrados no óleo vegetal de sementes de *citrus reticulata*

Nome trivial	Nome sistemático
Ácido cáprico	Ácido decanoico
Ácido laurítico	Ácido dodecanoico
Ácido mirístico	Ácido tetradecanoico
Ácido palmítico	Ácido hexadecanoico
Ácido esteárico	Ácido octadecanoico

Os ácidos graxos encontrados são saturados, onde na literatura foram encontrados alguns como o palmítico e o esteárico na composição do óleo, por outro lado outros não foram como o linoleico e o linolênico, [FERNANDES *et al*, 2002]. Essa divergência de resultados pode ser explicada pela polaridade dos solventes, e pelo método de extração.

3.3. Análise dos fatores de interação que influenciam no rendimento da extração

Com os dados da tabela 2 fez-se o estudo da interação dos parâmetros, com cálculos dos efeitos em um planejamento quimiométrico 2^2 .

Quando se aumentou o tempo de extração à temperatura ambiente (T. A.), se teve um aumento de 0,85% no rendimento, e quando se aumentou o tempo de extração à 40°C se teve um aumento de 8,3%. Assim, as duas variáveis dependeram uma da outra, pois quanto maior o tempo e temperatura maior seria o rendimento.

O efeito principal é o da temperatura, onde é a média dos efeitos nos dois tempos avaliados, calculado com a equação 1, expressa anteriormente obteve-se $T = 6,675\%$.

Isso mostra que o rendimento subiu, em média, 6,675% com o aumento da temperatura, porém existia uma variável dependente, que era o tempo. Dando o sinal (+) para as extrações 2 e 4 e sinal (-) as extrações 1 e 3, tomando o tempo de 1 hora como nível (+). Assim foi possível calcular o efeito do tempo na extração através da equação 2, melhor explicada na 2.1, obtendo assim $t = 4,575\%$.

Assim é possível notar que existiu um aumento de, em média, 4,575% no rendimento quando se aumentou o tempo. Com isso pôde-se calcular o efeito de interação entre o tempo e a temperatura, tomando os rendimentos relativos encontrados e aplicando na equação 3, obtendo $Tt = 3,725\%$.

É possível observar que os dois parâmetros influenciaram no rendimento do processo, e quando aliados aumentaram essa característica em uma média de 3,725%.

3.4. Biodiesel como possível bioproduto



Analisou-se um possível destino para esse óleo, e o mais viável é o biodiesel, que é obtido por meio de transesterificação desse óleo vegetal. Alguns parâmetros analisados em obtenções de biodiesel são: a quantidade de catalizador, razão molar, tipo de catalizador, velocidade de rotação, tempo e temperatura, dos quais, os 3 últimos são os que mais influenciam a reação.

Observou-se que o rendimento aumenta consideravelmente a partir dos 60 minutos, o aumento na velocidade de rotação mostra um maior rendimento devido ao choque entre as espécies reativas ser maior e mais frequente, a estequiometria da reação requer 3 moles de álcool pra 1 de triglicerídeos, formando 3 moles de éster pra 1 de glicerina, assim é interessante fazer uma razão 3:1 ou no máximo 6:1, também foi observado que o catalizador que apresenta o maior rendimento é o KOH há 0,5% de massa, com 95% de confiabilidade, assim sempre será interessante trabalhar com temperaturas acima de 45 °C, [LIMA *et al*, 2010].

Analisaram-se tais fatores e observou-se a viabilidade de se trabalhar com 3 variáveis, sendo elas: Velocidade de rotação, tempo e temperatura, obtendo assim um planejamento 2^3 para o estudo de interações entre os fatores. Também se observou que é mais vantajoso manter quantidade da concentração do catalizador em 0,5% de sua massa, a razão molar entre etanol e triglicerídeos entre 3:1 e 6:1 e por fim definiu-se o catalizador sendo o KOH, por proporcionar um maior rendimento. Assim as variáveis escolhidas estão na tabela 4.

Tabela 4: Planejamento dos parâmetros a serem analisados na transesterificação

Variável	Parâmetro 1	Parâmetro 2
Tempo	60 min	120 min
Velocidade de rotação	300 rpm	400 rpm
Temperatura	50 °C	70 °C

Assim observou-se um possível destino para a utilização do óleo vegetal de *citrus reticulata* como matéria prima na produção de biodiesel no país, onde se a produção nacional de laranja, considerando apenas São Paulo e triângulo mineiro, fosse exclusiva dessa variedade proporcionaria em média 36,9 milhões de litros de óleo vegetal, podendo ser transformado em biodiesel.

4. CONCLUSÕES

Nota-se que o óleo obtido possui características próprias como densidade, cor, acidez e ácidos graxos componentes. Observa-se também a substituição do hexano, que é utilizado como solvente nas extrações de óleos vegetais, pelo etanol. Conclui-se que a metodologia de extração aplicada, mesmo que simples é muito proveitosa, onde a temperatura aumenta o rendimento, assim como o tempo, e que a interação entre esses dois fatores aumenta ainda mais o rendimento no processo. Portanto observa-se a possibilidade da utilização, em escala industrial, do óleo vegetal de *citrus reticulata* na produção de biodiesel.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao programa PIBIC/UFPE/CNPq, pelo apoio financeiro através de bolsas de iniciação científica (CNPq), ao Centro Acadêmico do Agreste (UFPE/CAA), pelo espaço e possibilidades ofertadas durante a realização do projeto, aos amigos e técnicos do Laboratório de Química (LQ), pela convivência e espaço cedidos para pesquisa, e ao professor Ricardo Lima Guimarães pelo norteamento em dúvidas que envolviam estudos quimiométricos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FERNANDES, J. B.; DAVID, V. FACCHINI, P. H.; SILVA, M. F. G. F.; FILHO, E. R.; VIEIRA, P.C. *Extrações de*



óleos de sementes de citrus e suas atividades sobre a formiga cortadeira *Atta sexdens* e seu fungo simbiote. Quim. Nova, vol. 25, n. 6B, p. 1091-1095, 2002.

FISICARO, G. S. ***F Use of a Non-conventional Synthetic Basestock in the Formulation of High-Quality Engine Oils***, Ibid., n. 10, p. 237-246, 1993.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; JUNIOR, L. F. L. ***Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade.*** Quim. Nova, vol. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.

LIMA, A. L.; LIMA, A. P.; PORTELA, F. M.; SANTOS, D. Q.; NETO, W. B.; HERNÁNDEZ-TERRONES, M. G.; FABRIS, J. D. ***Parâmetros da reação de transesterificação etílica com óleo de milho para produção de biodiesel.*** Ecl. Quím., São Paulo, p. 101-106, 2010.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. ***Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.*** 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NETTO, I. Disponível em: http://www.citrusbr.com/download/Press%20Release%20-%20Segunda%20estimativa%20de%20safrade%20laranja%20para%20safra%202014_2015.pdf. Data de acesso: 28 de março de 2015.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; MILAN, P.; LOPES, F. F.; PEREIRA, F. C.; KALAKI, R. B. ***O Retrato da Citricultura Brasileira.*** 1. ed. Ribeirão Preto, 2010.

RANGLES, S. J. ***Esters in Synthesis Lubricants and High-Performance Funcional Fluids***, edited by R. L. Shubkin, Marcel Dekker, New York, p. 41-65, 1993.

_____ . ***Environmentally Considerate Ester Lubricants for Automotive and Engineering Industries***, J. Synth. Lubr., n. 9, p. 145-161, 1992.

SINGH, S.P.; SINGH, D. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, n. 14, p. 200-216, 2010.

UNITED NATIONS. FAO; ***Nutritional Studies. Amino Acid Content of Foods and Biological Data on Proteins.*** Rome. 1970.