



[[EXTRAÇÃO LIPOFÍLICA DE RESÍDUOS DA CANA-DE-AÇÚCAR; O PRIMEIRO PASSO PARA UMA BIORREFINARIA INTEGRADA]]

Palavras-Chave: [[RESÍDUOS DE CANA-DE-AÇÚCAR]], [[BIORREFINARIAS]], [[TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA]], [[EXTRAÇÃO]].

Autores:

Cesar Melo Martins Filho [UNICAMP]

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (orientador) [UNICAMP]

1. INTRODUÇÃO

Devido a ascendente demanda de energia e consequências do uso elevado de combustíveis poluentes, o estudo e desenvolvimento de tecnologias sustentáveis que solucionem esses problemas tornam-se essenciais. As biorrefinarias não apenas fornecem a energia requerida como também substituem as fontes advindas do petróleo. Este projeto consiste em um estudo da primeira etapa de três constituintes da estrutura básica da biorrefinaria proposta: pré-tratamento do bagaço com CO₂ supercrítico (scCO₂), com o intuito de obter-se extratos lipofílicos; a segunda etapa tem como objetivo a execução do processo hidrotérmico para obtenção de um substrato rico em açúcares hemi celulósicos usando como matéria prima o bagaço pré-tratado na etapa anterior; a terceira etapa do processo visa a obtenção do biogás por meio da tecnologia de digestão anaeróbica em condições mesofílicas, utilizando como substrato o hidrolisado obtido na segunda etapa.

A criação e aperfeiçoamento de tecnologias verdes para o processo de extração é de extrema importância pois o produto desta etapa é a matéria prima das seguintes. Além disso, a escolha do solvente utilizado é específica para cada matéria prima e finalidade. Assim, neste presente trabalho visa-se abordar não só as vantagens e desvantagens do processo, mas também as do solvente escolhido.

2. METODOLOGIA

O plano inicial deste projeto foi realizar uma caracterização da matéria-prima com base nos testes apresentados em material disponibilizado pelo Laboratório Nacional Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE, Campinas-SP, Brasil), laboratório este que também faz a doação das amostras; posteriormente executar processo de extração em Soxhlet com diferentes condições de temperatura e pressão. Contudo, devido à crise sanitária não foi possível executar testes experimentais. Logo, o projeto direcionou-se para uma análise teórica sobre a metodologia destacando definições, escolha do solvente, vantagens do seu uso e aplicações.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Processo de extração supercrítica

A extração pode ser definida como a remoção de material solúvel de um resíduo insolúvel, seja líquido ou sólido, por tratamento com um solvente líquido. É, portanto, um processo de solução e depende dos fenômenos de transferência de massa. O fator de controle na taxa de extração é normalmente a taxa de difusão do soluto através da camada limite do líquido na interface (G. N. SAPKALE, 2010).

A partir de meados dos anos 80, químicos começaram a explorar o uso de fluidos supercríticos para a separação dos analitos da matriz de muitas amostras de interesse para a indústria e agências governamentais, uma vez que o uso de reagentes deste tipo evita muitos dos problemas presentes na extração com uso de líquidos orgânicos. Fluidos supercríticos nada mais são do que fluidos que contêm propriedades de líquidos e gás acima de um ponto específico de temperatura e pressão, tal que sua alta difusividade e relativa baixa viscosidade faz com que a transferência de massa e difusão no sistema aumente, assim acelerando a extração.

Este tipo de extração apresenta a característica do meio extrator ser um gás, entretanto com alta densidade de modo que interações polares e seletividade do poder extrativo são muito mais intensas, comparando a um gás comum e a difusão de outras substâncias nele, mais reduzida. Além disso, em algumas matrizes derivadas de plantas, por exemplo, existe o cuidado da escolha do solvente ideal, pois pontos críticos muito altos podem danificar e/ou degradar a matéria prima.

3.2. Vantagens e desvantagens do processo de extração supercrítica

A seguir são apresentadas as principais vantagens e desvantagens do uso desta metodologia:

→ Vantagens: opera a baixas temperaturas, permitindo que os componentes recuperem calor lábil; aumento de seletividade ajustando o poder de solvatação do solvente através de controle da temperatura e pressão; pode trabalhar desde escala laboratorial (>1g de amostra), piloto (kg de amostra), até escala industrial (toneladas de amostra); pode ser acoplada a NMR (ressonância magnética nuclear) ou GC-MS (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas) para caracterização de compostos; rápido tempo de extração; pouco ou nenhum uso de solventes orgânicos (K-Y Khaw, 2017; Picot-Allain C, 2021).

→ Desvantagens: contém configuração complexa; requer conhecimento técnico da metodologia; alto custo de processo e investimento inicial (K-Y Khaw, 2017; Picot-Allain C, 2021).

3.3. Solvente CO₂ supercrítico

Existem diferentes solventes que podem ser utilizados para esta metodologia, contudo poucos entram no seguimento de tecnologias verdes. O uso de cloro-trifluorometano (CClF₃), diclorofluorometano (CHCl₂F), octafluoropropano (C₃F₈), entre outros, por exemplo, é rejeitado por serem solventes tóxicos ao meio ambiente. Já para solventes como ar, amônia, gás nitrogênio e água, apesar de não serem tóxicos, não contêm características ideais para uso nas condições do processo. O CO₂ apresenta-se como solvente ideal ao processo com temperatura e pressão crítica de aproximadamente 30,9 °C e 73,7 bar, além de ser um solvente barato, disponível em forma pura, não tóxico e não inflamável (Subramaniam et al., 1997).

Ademais, scCO₂ vem sendo usado não apenas como solvente de extração, mas também para o pré-tratamento de matrizes lignocelulósicas (Pasquel Reátegui et al., 2014; Phan e Tan, 2014; Barrales et al., 2015), uma vez que a aplicação de scCO₂ pode remover a camada lipídica que cobre a superfície da matriz vegetal, assim como também pequenos poros recalcitrantes da biomassa que são facilmente penetrados pelo CO₂ em altas pressões, o que causa uma mudança estrutural e facilita os processos de conversão da biomassa. Isto não seria prático para a extração convencional

de solventes, pois a biomassa conteria quantidades consideráveis de resíduos de solvente e seria necessária uma etapa adicional de remoção de solvente, o que consumiria tanto tempo quanto energia.

3.4. Aplicações do processo supercrítico

Apresenta-se na tabela algumas aplicações relacionadas à tecnologia de extração supercrítica com CO₂ desde 2017. Nesta reunião de pesquisas sobre o tema, pode-se perceber a comparação desta metodologia com hidro destilação (1) ou extração com uso de solventes orgânicos (2). A aplicação em biomassa (10) é semelhante a proposta neste trabalho, isto é, um pré-tratamento para outros processos. Além disso, é demonstrado a importância de estudos sobre a influência de co-solventes (8) e de processos assistidos por ultrassom (5), por exemplo, para obtenção de produtos desejados.

Matéria prima	Condições experimentais	Principais conclusões	Referências
(1) Plantas endêmicas da Córsega	313 K 300 bar 0,4 kg/h	A extração supercrítica com CO ₂ foi realizada em escala laboratorial nas plantas endêmicas da Córsega e a hidrodestilação foi realizada em escala industrial nas plantas <i>Rosmarinus officinalis</i> e <i>Helichrysum italicum</i> . Um número maior de compostos foi identificado nos óleos essenciais quando a hidrodestilação foi realizada. Mesmo que um certo número de compostos seja extraído por ambos os métodos, a composição dos extratos e dos óleos essenciais obtidos por extração supercrítica com CO ₂ e hidrodestilação, respectivamente, diferem. Considerando o principal componentes, apenas o limoneno não foi extraído com sc-CO ₂ . No entanto, sc-CO ₂ provou ser adequado para a extração de tais componentes de interesse como verbenone, germacrene D, acetato de bornyl, ferruginol, trans-caryophyllene, elemol, γ -cadinene, geraniol ou β -eudesmol em relativamente fração alta.	A. Mouahid et al. (2017)
(2) Casca secas de Nogueira-de-iguape	40, 60, 80 °C 25, 30, 35 MPa 10, 15, 20 g/min	A condição ideal para a extração do óleo de Nogueira-de-Iguape é a pressão de 35 MPa, temperatura de 60 °C e tamanho de partícula de 0,8 mm. O óleo obtido por sc-CO ₂ tem melhor qualidade do que a extração Soxhlet utilizando n-hexano. Além disso, este óleo contém ácido linoleico e linolênico que tem muitos efeitos benéficos para a saúde humana.	Tjandrawinata RR et al. (2017)
(3) Folhas de Rabanete	35, 40, 50 °C 300,400 bar 0.6 kg/h	De acordo com os resultados, é recomendado extrair compostos bioativos de folhas de rabanete a uma pressão de 400 bar e temperatura de 35 ou 40 °C. Com essas condições, obteve-se o rendimento máximo e a extração máxima de compostos bioativos, livres de componentes antigênicos. Com análise dos extratos, percebe-se que estes podem ser fontes promissoras e interessantes de agentes antioxidantes e anti-inflamatórios para usos futuros nas indústrias farmacêutica e alimentícia.	R.Goyeneche et al. (2018)
(4) Cacas de Cenoura	58.5, 59 °C 306, 349 bar 15 g/min	As melhores condições de extração resultaram em um 96,2% de recuperação de carotenoides. Os estudos cinéticos demonstraram que o CO ₂ supercrítico pode extrair rapidamente as frações de carotenoides das cascas de cenoura, enquanto o ajuste de modelagem destacou a tendência de extração rápida e a natureza de dessorção de carotenoides, com base nos valores obtidos para os parâmetros do modelo.	M. de Andrade Lima et al. (2018)
(5) Nenhuma matéria	Nenhuma condição	A aplicação de ultrassom para extração com scCO ₂ pode melhorar o rendimento, reduzir os requisitos de pressão e/ou temperatura, e/ou reduzir o tempo de processamento. Pendente ainda uma análise de custo, há uma perspectiva promissora para extração com scCO ₂ assistido por ultrassom como uma tecnologia verde	E.S. Dassoff and Y.O. Li (2019)

prima específica.	experimental específica.	para melhorar a comercialização potencial de extratos de alta qualidade.	
(6) Hibisco seco	40-60 °C 150-350 bar 25 g/min	As concentrações de compostos individuais determinadas pela análise dos extratos mostraram que a tecnologia supercrítica melhorou a coleta de ácidos do hibisco e derivados (que têm demonstrado efeitos benéficos sobre a absorção de glicose) em comparação com outras extrações convencionais e tecnologias verdes. Além disso, foram avaliadas a temperatura, pressão e porcentagem de co-solvente, demonstrando que em temperaturas mais altas, pressão e quantidade de co-solventes empregados maior concentração de compostos fenólicos foram obtidos.	S. Pimentel-Moral et al. (2019)
(7) Óleo vegetal usado	313 K 35-40 MPa 2.5 mL/min	Pré-tratamento dos óleos vegetais usados aumentou a reciclagem de compostos menores como tocoferóis e fitoesteróis através do processo extração supercrítica com CO ₂ . Os fitoesteróis foram obtidos com rendimento e pureza em massa de 76 % e 60%; para tocoferol, estes valores estavam em 85 % e 75 %. A combinação de modelagem termodinâmica e o trabalho experimental facilitou a rápida análise dos processos relacionados com a extração. O modelo foi validado através da comparação de suas previsões com dados experimentais para o fracionamento de tocoferóis e fitoesteróis; dados experimentais estavam em forte acordo com a modelagem, com um desvio médio relativo de 2,5 na predição tanto a concentração quanto a eficiência.	Niazmand R. et al. (2020)
(8) Borra de Café	313, 333 K 20- 50 MPa 1.5-2.2 g/min	Os resultados apresentados neste trabalho demonstram que a extração com scCO ₂ e co-solvente causam uma diminuição de metade do tempo necessário para obter o rendimento máximo de óleo. Além disso, os extratos de óleo obtidos têm maior capacidade antioxidante (12,5 mais alta nas condições ideais aplicadas) quando comparada àquelas obtidas com scCO ₂ puro.	J.P. Coelho, R.M. Filipe, M. Paula Robalo et al. (2020)
(9) Sementes de Fruta do Conde	308-333 K 15,25 MPa 1-3.5 mL/min	O CO ₂ supercrítico foi aplicado com sucesso para a extração de óleos voláteis e não voláteis de sementes de fruta do conde. O uso de dióxido de carbono como um solvente parece ser uma opção mais sustentável que evita completamente a liberação de componentes orgânicos para o meio ambiente. Reciclagem de CO ₂ , como demonstrado no trabalho atual, ajuda ainda mais a reduzir a liberação de CO ₂ na atmosfera.	D. Panadare et al. (2021)
(10) Biomassa marinha de Amphora sp.	70 °C 50 MPa 2-2.5 L/min	Biomassa marinha de Amphora sp. pode ser usada para extração de lipídios contendo ácido eicosapentaenóico como fonte de ácidos graxos de importância nutricional usando extração supercrítica, mas sem pré-tratamento da biomassa. Embora, seja necessário considerar métodos adequados de pré-tratamento da biomassa se a extração de lipídios for usada para aplicações de biodiesel. A biomassa contendo carboidratos pode ser usada para a produção de bioetanol. Assim, a utilização máxima da biomassa Amphora sp. como matéria-prima para a produção de biodiesel ou ingredientes nutricionais, e o bioetanol pode reduzir o custo de produção no total.	P. Hogan et al. (2021)

Tabela 1: Artigos publicados sobre Extração supercrítica com CO₂ nos últimos 5 anos.

4. CONCLUSÕES

Apresentado a análise acima conclui-se que o estudo desta metodologia é extremamente vantajoso, pois não só substitui a fonte de energia advinda de petróleo, como também se apresenta como um processo rápido e não nocivo ao meio ambiente. A matéria prima utilizada demonstra-se de fácil obtenção para estudo por ser subproduto da indústria de açúcar e a escolha do solvente usado é assegurada pelas grandes vantagens averiguadas acima. Portanto, tal processo mostra-

se importante para avanço de tecnologias verdes e obtenção de produtos desejados a partir de biorrefinarias.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Adil Mouahid, Cyril Dufour, Elisabeth Badens. Supercritical CO₂ extraction from endemic Corsican plants; comparison of oil composition and extraction yield with hydrodistillation method. *Journal of CO₂ Utilization* 20 (2017) 263–273264.
- [2] Andrade M.L., Charalampopoulos D., Chatzifragkou A. Optimisation and modelling of supercritical CO₂ extraction process of carotenoids from carrot peels. *The Journal of Supercritical Fluids* 133 (2018) 94–10295.
- [3] Asl J.P., Niazmand R. Modelling and simulation of supercritical CO₂ extraction of bioactive compounds from vegetable oil waste. *Food and Bioproducts Processing* 122(2020) 311–321.
- [4] Barrales, F. M.; Rezende, C. A.; Martínez, J. Supercritical CO₂ extraction of passion fruit (*Passiflora edulis* sp.) seed oil assisted by ultrasound. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 104, p.183-192, 2015.
- [5] Chandel AK, Garlapati VK, Jeevan Kumar SP, Hans M, Singh AK, Kumar S (2020). The role of renewable chemicals and biofuels in building a bioeconomy. *Biofuels, Bioprod Bioref* 14:830–8444.
- [6] Coelho J.P., Filipe R.M., Robalo M.P., Boyadzhieva S., Cholakov G.St., Stateva R.P. Supercritical CO₂ extraction of spent coffee grounds. Influence of co-solvents and characterization of the extracts. *Supercritical Fluids* 161 (2020) 104825.
- [7] Dassoff S.E., Li O.Y. Mechanisms and effects of ultrasound-assisted supercritical CO₂ extraction. *Trends in Food Science & Technology* 86 (2019) 492–501.
- [8] G. N. Sapkale*, S. M. Patil, U. S. Surwase and P. K. Bhatbhave. Supercritical Fluid Extraction – A Review. *Int. J. Chem. Sci.*: 8(2), 2010, 729-743.
- [9] Goyeneche R., Fanovich A., Rodriguez C.R., Celeste R.N., Di Scala K. Supercritical CO₂ extraction of bioactive compounds from radish leaves: Yield, antioxidant capacity and cytotoxicity. *The Journal of Supercritical Fluids* 135 (2018) 78–83.
- [10] Hogan P., Otero P., Murray P., Saha K.S. Effect of biomass pre-treatment on supercritical CO₂ extraction of lipids from marine diatom *Amphora* sp. and its biomass evaluation as bioethanol feedstock. *Heliyon* 7 (2021) e05995.
- [11] K-Y Khaw, M-O Parat, PN Shaw, JR Falconer. Solvent supercritical fluid technologies to extract bioactive compounds from natural sources: a review. *Molecules*, 22 (7) (2017), p. 1186.
- [12] Moral P.S., Linares B.I., Sánchez L.J., Román A.D., Férrez M.A., Carretero S. A. Supercritical CO₂ extraction of bioactive compounds from *Hibiscus sabdariffa*. *The Journal of Supercritical Fluids* 147 (2019) 213–221.
- [13] Panadare D., Dialani G., Rathod V. Extraction of volatile and non-volatile components from custard apple seed powder using supercritical CO₂ extraction system and its inventory analysis. *Process Biochemistry* 100 (2021) 224-230.
- [14] Pasquel Reátegui, J. L. et al. Extraction of antioxidant compounds from blackberry (*Rubus* sp.) bagasse using supercritical CO₂ assisted by ultrasound. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 94, p.223-233, 2014.
- [15] Phan, D. T.; Tan, C.-S. Innovative pretreatment of sugarcane bagasse using supercritical CO₂ followed by alkaline hydrogen peroxide. *Bioresource Technology*, v. 167, p. 192-197, 2014.
- [16] Picot-Allain C, Mahomoodally MF, Ak G, Zengin G. Conventional versus green extraction techniques - A comparative perspective, *Current Opinion in Food Science* (2021).
- [17] Rui L. Mendes, Jose P. Coelho, Helena L. Fernandes. Applications of Supercritical CO₂, Extraction to Microalgae and Plants. *Journal of Chemical Technology AND Biotechnology*. 1995, 62, 53-59.
- [18] Subroto E., Widjojokusumo E., Veriansyah B., Tjandrawinata R.R. Supercritical CO₂ extraction of candlenut oil: process optimization using Taguchi orthogonal array and physicochemical properties of the oil. *J Food Sci Technol* (April 2017) 54(5):1286–1292.
- [19] Subramaniam, B.; Rajewski, R. A.; Snavely, K. Pharmaceutical processing with supercritical carbon dioxide. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 86, n. 8, p. 885-890, 1997.