

IV Simpósio Paranaense de Modelagem, Simulação e Controle de Processos ISSN : 1984-7521	Artigo: 34
	Páginas:246 - 253

RENDIMENTO E MODELAGEM MATEMÁTICA DA EXTRAÇÃO USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO + ETANOL DE FOLHAS DE YACON (*Smallanthus sonchifolius*)

Pollyanna N. Cruz¹, Damian L. Fetzer^{1*}, Wanderlei do Amaral¹, Eriel F. de Andrade¹, Maria L. Masson¹, Marcos L. Corazza¹

¹ *Universidade Federal do Paraná – UFPR - PR, damianfetzer@gmail.com*

Resumo

Este estudo apresenta as extrações de folhas de yacon usando fluido supercrítico CO₂ + etanol (scCO₂+EtOH). Ensaios foram realizados sob as seguintes condições: 30-70 °C, 15-25 MPa e variando a razão mássica de etanol (co-solvente) para sólido (matéria prima) RM. Todas as extrações foram avaliadas em termos de rendimento total de extração (X₀) e as cinéticas de extração foram apresentadas. Os extratos foram obtidos satisfatoriamente usando a tecnologia supercrítica. O rendimento variou de 2,32 % usando scCO₂+EtOH a 30°C/ 25 MPa/ RM 1:1 até 5,22 % a 70 °C/ 25 MPa/ RM 3:1.

Palavras-chave: Extração Supercrítica, curvas cinéticas, Soxhlet.

1. Introdução

Yacon (*Smallanthus sonchifolius*) é uma planta perene que pertence a família *Asteraceae*, nativa do Andes e atualmente tem sido cultivada em várias regiões do mundo [1]. As folhas de yacon são usadas na indústria e na medicina popular principalmente para produzir chás devido às suas diversas propriedades fitoquímicas, tais como antimicrobiana [3], anti-inflamatória [4], antioxidante [2,5] e antidiabética [6,7]. Em estudos anteriores relatados na literatura, extratos de folhas de yacon foram obtidos por diferentes métodos de extração, tais como extração Soxhlet com metanol e acetato de etila, infusão com água, maceração com metanol, ultrassom com etanol e extração em fase sólida.

A extração com fluido supercrítico (EFS) é baseada no uso de solventes acima de seus pontos críticos e permite a contínua modulação do poder de solvatação e a seletividade do solvente [8]. Dióxido de carbono (CO₂) tem sido comumente usado como solvente na EFS porque diferente dos solventes orgânicos é não tóxico, barato e volátil, com moderada pressão e temperatura crítica. Além da temperatura moderada, a ausência de luz e oxigênio durante o processo de extração evita reações de degradação de substâncias bioativas. Além disso, visando superar a desvantagem associada a menor solubilidade de compostos de alta massa molecular em CO₂ os co-solventes polares foram propostos para aumentar o poder de solvatação da fase fluida durante EFS [9,10] e aumentar a eficiência de extração.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o uso da extração supercrítica com CO₂ associada ao etanol resultando em uma tecnologia líquida gasosa expandida (LGE), uma tecnologia verde.

<p>14 e 15 de março de 2019 Curitiba - Paraná</p>

2. Experimental

As amostras de folhas de yacon foram obtidas de um produtor local em São José dos Pinhais, Paraná, Brasil. Todas as amostras foram secas a 40 °C durante 24 horas em estufa com circulação de ar forçado até umidade final de 8,43 %, determinada pelo método AOAC 925.09 [11]. Amostras secas foram moídas, e o diâmetro médio das partículas foi realizado (0,02 mm). Depois, as amostras foram armazenadas a -18 °C até seu uso.

2.3.Extração Supercrítica (ESC)

Extrações usando scCO₂ e scCO₂ + EtOH foram realizadas numa unidade de escala laboratorial [12,13]. O sistema de extração consiste de um extrator encamisado acoplado a uma banho ultratermostatizado, uma válvula agulha para controle do fluxo de CO₂, uma bomba seringa (Teledyne ISCO 500D), sensores de pressão e temperatura. Extrações supercríticas foram realizadas usando dióxido de carbono como solvente e etanol (EtOH) como co-solvente, que foi o mais eficiente solvente líquido avaliado nos testes anteriores[14]. A quantidade de co-solvente foi adicionada e misturada com a matéria prima (massa de co-solvente para a massa de sólidos em grama), e depois disso, a amostra umedecida foi carregada na célula de extração. No procedimento experimental foram usados 10 g de amostra misturada com EtOH, e quando as condições de pressão e temperaturas estiveram prontas o extrator foi carregado com scCO₂. Então, o tempo de extração estática começou. Ao fim do período estático (60 minutos), a extração dinâmica foi iniciada com fluxo de vazão de CO₂ de 2.0 ± 0.2 cm³ min⁻¹.

Um delineamento fatorial completo com 2 níveis e 3 variáveis (2³) com triplicata no ponto central (Tabela 1) foi utilizado, a fim de avaliar a influência da temperatura (30, 50 e 70 °C), pressão (15, 20 e 25 MPa) e razão mássica de etanol em sólido (matéria prima) (1:1, 2:1 e 3:1) nos rendimentos de extração. As curvas de extração global (cinética de extração) das folhas de yacon foram avaliadas recolhendo e pesando as amostras do extrato em frascos âmbar (coletados aproximadamente a 0,1 MPa e 298,15 K) em intervalos de 5 min. Nas amostras coletadas foram secas em uma estufa de circulação de ar para remover o etanol. As quantidades de extrato seco foram quantificadas gravimetricamente para cada amostragem, armazenadas a -18 °C e protegidas da luz antes da análise.

Tabela 1. Fatores e níveis avaliados para o delineamento experimental de extração utilizando scCO₂ + EtOH.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Razão mássica (m _c :m _s)
1	30 (-1)	15 (-1)	1:1 (-1)
2	70 (1)	15 (-1)	1:1 (-1)
3	30 (-1)	25 (1)	1:1 (-1)
4	70 (1)	25 (1)	1:1 (-1)
5	30 (-1)	15 (-1)	3:1 (1)
6	70 (1)	15 (-1)	3:1 (1)
7	30 (-1)	25 (1)	3:1 (1)
8	70 (1)	25 (1)	3:1 (1)
9	50 (0)	20 (0)	2:1 (0)
10	50 (0)	20 (0)	2:1 (0)
11	50 (0)	20 (0)	2:1 (0)

2.4. Análise estatística

As respostas analisadas no planejamento fatorial (2^3) foram realizadas utilizando o software Statistica 7.0 (Statsoft Inc., EUA), utilizando a metodologia de superfície de resposta.

3. Resultados e discussão

3.1 Rendimentos de extração (X_0)

As folhas de yacon secas e moídas apresentaram densidade aparente e real de 160 kg m^{-3} e 1440 kg m^{-3} , respectivamente, resultando em uma porosidade de 0,89.

Tabela 2 mostra os resultados das extrações e as densidades do CO_2 nas diferentes combinações de temperatura e pressão aplicadas.

Um teste preliminar foi realizado utilizando scCO_2 puro a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e 20 MPa (ensaio 0) neste trabalho, entretanto, um baixo rendimento de extração de 0,27% foi observado, indicando que o CO_2 puro é ineficiente para extração de folhas de yacon. Portanto, EtOH foi utilizado, com base nos resultados obtidos a partir da extração de Soxhlet (SE), como alternativa promissora associadas ao scCO_2 visando melhorar os rendimentos de extração.

Tabela 2. Condições experimentais e resultados da extração de folhas de yacon

Experimento	Método de extração	T ($^\circ\text{C}$)	P (MPa)	RM ($m_c:m_a$) ¹	Densidade do CO_2 (kg m^{-3})	Tempo de extração (min)	Rendimento de Extração ² (%)	Porcentagem de extração ³ (%)
0	SFE – CO_2	50	20	-	784	60	0.27	3.70
1		30	15	1:1	847	30	2.33	31.96
2		70	15	1:1	506	30	3.82	52.40
3		30	25	1:1	922	65	2.32	31.82
4		70	25	1:1	737	30	3.76	51.58
5	SFE –	30	15	3:1	847	55	4.32	59.26
6	CO_2+	70	15	3:1	506	30	5.14	70.51
7	EtOH	30	25	3:1	922	60	3.52	48.29
8		70	25	3:1	737	35	5.22	71.60
9		50	20	2:1	784	35	3.76	51.58
10		50	20	2:1	784	35	3.73	51.17
11		50	20	2:1	784	30	3.70	50.75

¹Etanol e matéria prima (sólidos) razão mássica (massa/massa).

²(Massa de extrato pela massa de massa seca) $\times 100$.

³(Massa de extrato obtido no final do tempo final da extração de massa extraída com Soxhlet com etanol) $\times 100$.

A partir da Tabela 2, pode-se observar que a presença de EtOH aumentou significativamente a extração das folhas de yacon quando comparado com scCO_2 puro, levando a rendimentos de extração superiores a 5%. Tais rendimentos são ainda inferiores aos resultados obtidos por SE, porém vale ressaltar que a quantidade de EtOH utilizada com scCO_2 em SFE é muito menor que a quantidade utilizada em SE.

Além disso, os extratos SFE são obtidos (5 vezes) mais rápido que os extratos SE. Ao utilizar a matéria-prima umedecida com solvente orgânico (EtOH), o scCO_2 atua como veículo para o solvente orgânico, minimizando a resistência à transferência de massa e melhorando o contato entre os solutos e o solvente orgânico.

O maior rendimento de extração (5,22% em peso) foi obtido a 70 °C / 25 MPa / MR 3:1, correspondendo aos maiores valores de temperatura, pressão e razão de massa, respectivamente. O menor rendimento (2,32% em peso) foi obtido a 30 °C / 25 MPa / MR 1:1. Estes resultados são apresentados pelo gráfico de Pareto (Fig. 1) que ilustra a influência das variáveis independentes sobre o rendimento, mostrando que a razão mássica e temperatura são as variáveis estatisticamente mais significativas no processo de extração. Ambas as variáveis revelaram efeitos positivos, por exemplo, aumentando a razão mássica e a temperatura, o rendimento de extração aumenta consequentemente. Isso corrobora com achados anteriores da literatura de Cruz et al. [15], Mazzutti et al. [16], Fetzer et al. [17] e Rodriguez et al. [18] para diferentes matérias primas.

A adição de um co-solvente como EtOH ao scCO₂ reduz a seletividade do processo, mas melhora o rendimento da extração aumentando a solubilidade de compostos polares da matriz [19].

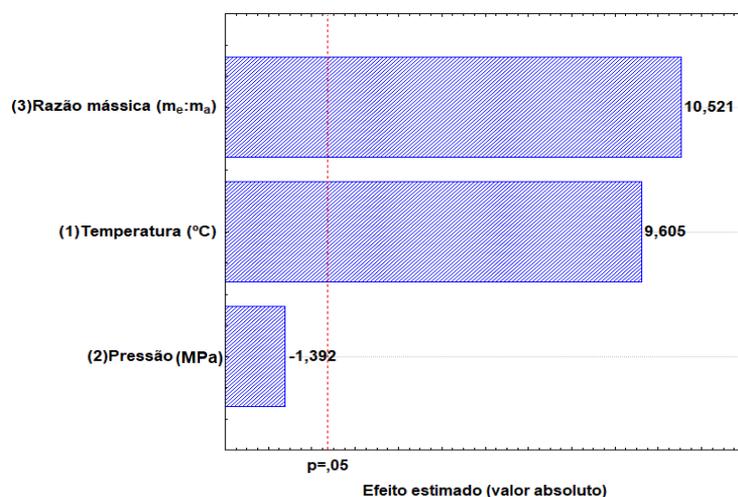


Figura 1. Gráfico de Pareto mostrando os efeitos dos parâmetros do processo nos rendimentos.

O desempenho da extração em condições isobáricas é afetado principalmente pela temperatura devido a dois fatores: a pressão de vapor do soluto e a densidade do solvente. De fato, um aumento na temperatura leva a um aumento na pressão de vapor do soluto, aumentando sua solubilidade no solvente; no entanto, a densidade do solvente diminui quando a temperatura é aumentada [20].

Equação 1 representa o modelo do comportamento de rendimento dos extratos de folhas de yacon obtidos com scCO₂+EtOH.

$$Y = 0,98 + 0,03T + 0,75MR \quad (1)$$

Onde, T é a temperatura (°C) e RM é a razão mássica de etanol para o sólido.

Tabela 3 mostra a análise de variância (ANOVA) do rendimento de extração das folhas de yacon usando scCO₂+EtOH.

Tabela 3. ANOVA do rendimento de extração de folhas de yacon usando scCO₂+EtOH.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab
Regressão	8,25	3	2,75	68,30	4.35
Erro	0,28	7	0,04		
Total	8,53	10			

Segundo Box e Wetz [21] e Neto et al. [22], para uma regressão não apenas estatisticamente significativa, mas também útil para os meios preditivos, o valor de $F_{\text{calculado}}$ deve ser pelo menos 4 a 5 vezes maior que o F_{tabelado} . Levando isso em consideração, os resultados obtidos neste trabalho levaram a um modelo preditivo significativo, pois um bom ajuste ($r^2 = 0,97$) foi alcançado com o $F_{\text{calculado}}$ 15,70 vezes maior que o F_{tabelado} obtido na tabela de distribuição de Fisher, usando $\alpha = 0,05$, $DF_{\text{regressão}} = 3$ e $DF_{\text{residual}} = 7$ [22]. Como o modelo é estatisticamente significativo e preditivo, é possível realizar uma superfície de resposta para identificar facilmente as regiões que apresentam os maiores rendimentos. A superfície de resposta da razão mássica versus temperatura, bem como o gráfico da curva de contorno (Figura 2), ilustram que o maior rendimento está localizado a 70 °C e razão mássica 3:1.

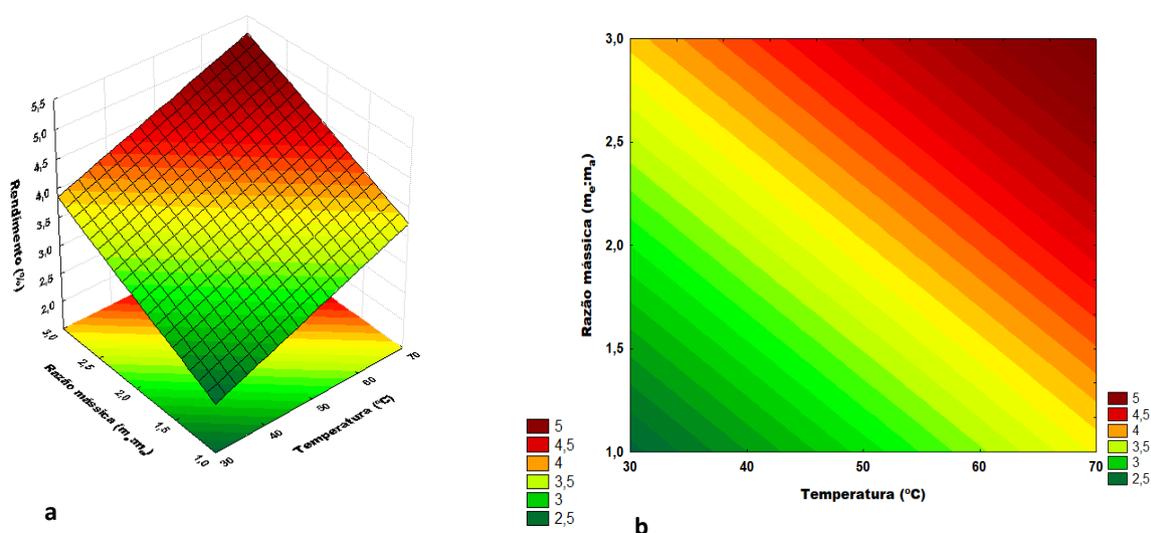


Figura 2. (a) superfície de resposta mostrando os efeitos da interação entre razão mássica e temperatura no rendimento de extração e (b) curva de contorno mostrando os efeitos da interação entre a razão mássica e temperatura nos rendimentos de extração.

As curvas cinéticas das extrações das folhas de yacon utilizando scCO₂ + EtOH e scCO₂ + EtOH-H₂O descritas na Tabela 2 são apresentadas na Figura 3.

Pode-se observar na Fig. 3 que a maior taxa de extração inicial foi atingida a 70 °C / 15 MPa / RM 1:1 (ensaio 2) e após 10 min a maior taxa de extração foi obtida a 70 °C / 15 MPa / RM 3 :1 (ensaio 6). No entanto, após 20 minutos, a maior taxa de extração foi atingida a 70 °C / 25 MPa / RM 3:1 (ensaio 8), mantendo a maior taxa de extração até o final do processo. A corrida 8 proporcionou a condição mais eficiente, uma vez que o extrato de folhas de yacon foi obtido com alta taxa de extração inicial, maior rendimento de extração (5,22% em peso) e maior porcentagem de extração (71,60% em peso).

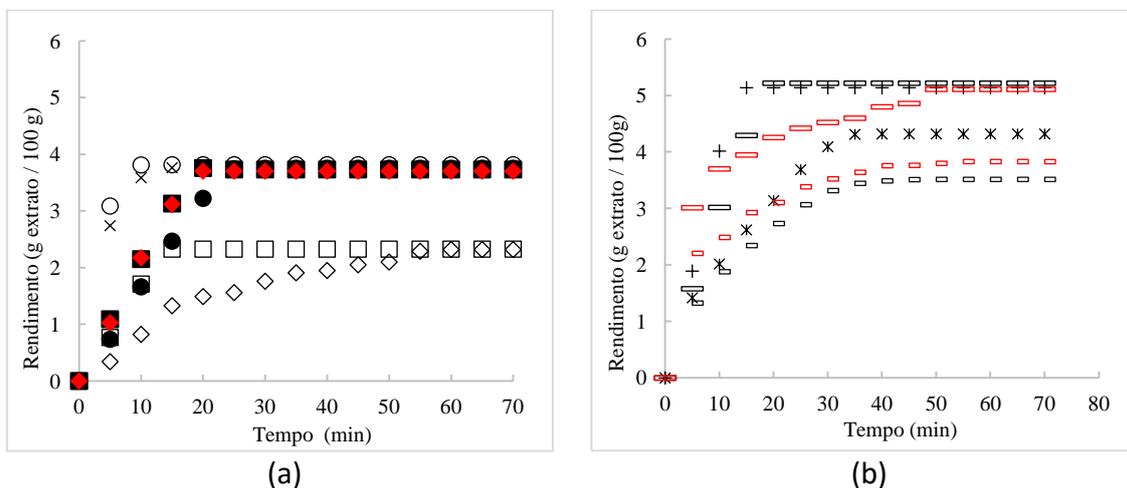


Figura 3. (a) Curvas cinéticas experimentais para extração de folhas de yacon usando $\text{scCO}_2+\text{EtOH}$: (\square) $30^\circ\text{C}/15\text{ MPa}/\text{RM } 1:1$, (\circ) $70^\circ\text{C}/15\text{ MPa}/\text{RM } 1:1$, (\diamond) $30^\circ\text{C}/25\text{ MPa}/\text{RM } 1:1$, (\times) $70^\circ\text{C}/25\text{ MPa}/\text{RM } 1:1$, símbolos cheios de sólidos são a réplica no ponto central ($50^\circ\text{C}/20\text{ MPa}/\text{RM } 2:1$) e (b) curvas cinéticas experimentais para extração de folhas de yacon $\text{scCO}_2+\text{EtOH}$: (\ast) $30^\circ\text{C}/15\text{ MPa}/\text{RM } 3:1$, ($+$) $70^\circ\text{C}/15\text{ MPa}/\text{RM } 3:1$, (\blacksquare) $30^\circ\text{C}/25\text{ MPa}/\text{RM } 3:1$, (\blacksquare) $70^\circ\text{C}/25\text{ MPa}/\text{RM } 3:1$ e usando $\text{scCO}_2+\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$: (\square) $30^\circ\text{C}/25\text{ MPa}/\text{RM } 3:1$, (\square) $70^\circ\text{C}/25\text{ MPa}/\text{RM } 3:1$.

A maioria das curvas demonstra uma característica não convencional quando comparada à extração usando fluido supercrítico puro. Os três períodos de extração denominados taxa de extração constante (TEC), taxa de extração decrescente (TED) e período controlado difusivo (PCD) foram observados apenas para extrações realizadas a $30^\circ\text{C} / 25\text{ MPa} / \text{RM } 1:1$ (ensaio 3) e a $30^\circ\text{C} / 25\text{ MPa} / \text{RM } 3:1$ (ensaio 7). Para as outras execuções, a taxa de extração inicial aumentou e, em seguida, a recuperação de extração foi aumentada. Este comportamento indica que nos primeiros minutos de extração o processo foi conduzido por interações entre co-solvente (etanol) e moléculas de soluto e assim a transferência de massa diminuiu à medida que a concentração de co-solvente no extrator também diminuiu. O mesmo comportamento é semelhante ao observado por Fetzer et al. [17] em seu estudo de extração supercrítica usando scCO_2 com co-solvente. Os resultados do rendimento de extração demonstraram o bom desempenho da scCO_2 com o co-solvente na recuperação de extratos de folhas de yacon.

4. Conclusion

Neste trabalho, a adição de etanol usado como co-solvente + scCO_2 potencializou a eficiência de extração das folhas de yacon (*Smallanthus sonchifolius*). A melhor condição de extração em termos de rendimento global foi alcançada na temperatura mais alta e na maior razão de massa de etanol, 70°C e 3:1, respectivamente, indicando que esses parâmetros são os mais relevantes na extração supercrítica das folhas de yacon.

References

- [1] A. Grau, J. Rea, Yacon. *Smallanthus sonchifolius* (Poepp. & Endl.) H. Robinson. In: M. Hermann, J. Heller, Andean roots and tubers: Ahipha, arracacha, maca and yacon. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. Rome: IPK, Gatersleben / IPGRI, 1997, pp. 199–242.
- [2] K. Valentová, J. Ulrichová, *Smallanthus sonchifolius* and *Lepidium meyenii* - prospective Andean crops for the prevention of chronic diseases., Biomed. Pap. Med.

Fac. Univ. Palacky. Olomouc. Czech. Repub. 147 (2003) 119–130.
<https://doi.org/10.5507/bp.2003.017>

[3] F. Lin, M. Hasegawa, O. Kodama, Purification and Identification of Antimicrobial Sesquiterpene Lactones from Yacon (*Smallanthus sonchifolius*) Leaves, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 67 (2003) 2154–2159. <https://doi.org/10.1271/bbb.67.2154>.

[4] R.B. Oliveira, D.A. Chagas-Paula, A. Secatto, T.H. Gasparoto, L.H. Faccioli, A.P. Campanelli, F.B. da Costa, Topical anti-inflammatory activity of yacon leaf extracts, *Brazilian J. Pharmacogn.* 23 (2013) 497–505. <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2013005000032>

[5] E.F. de Andrade, R. de Souza Leone, L.N. Ellendersen, M.L. Masson, Phenolic profile and antioxidant activity of extracts of leaves and flowers of yacon (*Smallanthus sonchifolius*), *Ind. Crops Prod.* 62 (2014) 499–506. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.025>.

[6] B. Simonovska, I. Vovk, S. Andrenšek, K. Valentová, J. Ulrichová, Investigation of phenolic acids in yacon (*Smallanthus sonchifolius*) leaves and tubers, *J. Chromatogr. A.* 1016 (2003) 89–98. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)01183-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)01183-X).

[7] C.S. Barcellona, W.M. Cabrera, S.M. Honoré, M.I. Mercado, S.S. Sánchez, S.B. Genta, Safety assessment of aqueous extract from leaf *Smallanthus sonchifolius* and its main active lactone, enhydrin, *J. Ethnopharmacol.* 144 (2012) 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2012.09.021>.

[8] M. Cvjetko Bubalo, S. Vidović, I. Radojčić Redovniković, S. Jokić, New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents, *Food Bioprod. Process.* 109 (2018) 52–73. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.03.001>.

[9] M. Pinelo, A. Ruiz-Rodríguez, J. Sineiro, F.J. Señoráns, G. Reglero, M.J. Núñez, Supercritical fluid and solid-liquid extraction of phenolic antioxidants from grape pomace: A comparative study, *Eur. Food Res. Technol.* 226 (2007) 199–205. <https://doi.org/10.1007/s00217-006-0526-3>.

[10] E.M.Z. Michielin, A.A. Salvador, C.A.S. Riehl, A. Smânia, E.F.A. Smânia, S.R.S. Ferreira, Chemical composition and antibacterial activity of *Cordia verbenacea* extracts obtained by different methods, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 6615–6623. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.061>.

[11] AOAC International, *AOAC Official Methods of Analysis of AOAC International*, AOAC, International, Gaithersburg, Maryland, 2005

[12] R. Coelho, L.R.S. Kanda, F. Hamerski, M.L. Masson, M.L. Corazza, Extraction of Kiwifruit Seed (*Actinidia Deliciosa*) Oil Using Compressed Propane, *J. Food Process Eng.* 39 (2016) 335–344. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12225>.

[13] M. Correa, M.C. Mesomo, K.E. Pianoski, Y.R. Torres, M.L. Corazza, Extraction of inflorescences of *Musa paradisiaca* L. using supercritical CO₂ and compressed propane, *J. Supercrit. Fluids.* 113 (2016) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.03.016>.

[14] P.N. Cruz, D.L. Fetzer, W. Amaral, E.F. Andrade, M.L. Corazza, M.L. Masson, Antioxidant activity and fatty acid profile of yacon leaves extracts obtained by supercritical CO₂ + ethanol solvent, *J. Supercritical Fluids.* 146(2019) 55-64. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.01.007>.

- [15] P.N. Cruz, T.C.S. Pereira, C. Guindani, D.A. Oliveira, M.J. Rossi, S.R.S. Ferreira, Antioxidant and antibacterial potential of butia (*Butia catarinensis*) seed extracts obtained by supercritical fluid extraction, *J. Supercrit. Fluids*. 119 (2017) 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.09.022>.
- [16] S. Mazzutti, C.A.S. Riehl, E. Ibañez, S.R.S. Ferreira, Green-based methods to obtain bioactive extracts from *Plantago major* and *Plantago lanceolata*, *J. Supercrit. Fluids*. 119 (2017) 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.09.018>.
- [17] D.L. Fetzer, P.N. Cruz, F. Hamerski, M.L. Corazza, Extraction of baru (*Dipteryx alata vogel*) seed oil using compressed solvents technology, *J. Supercrit. Fluids*. 137 (2018) 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.03.004>.
- [18] J.M.F. Rodriguez, A.R.C. Souza, R.L. Krüger, M.C.M. Bombardelli, C.S. Machado, M.L. Corazza, Kinetics, composition and antioxidant activity of burdock (*Arctium lappa*) root extracts obtained with supercritical CO₂ and co-solvent, *J. Supercrit. Fluids*. 135 (2018) 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.034>.
- [19] M. Herrero, A. Cifuentes, E. Ibañez, Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources : Plants , food-by-products , algae and microalgae A review, *Food Chem*. 98 (2006) 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.058>.
- [20] M. Careri, L. Furlattini, A. Mangia, M. Musci, E. Anklam, A. Theobald, Supercritical fluid extraction for liquid chromatographic determination of carotenoids in *Spirulina Pacifica* algae : a chemometric approach, *J. Chromatogr. A*. 912 (2001) 61–71. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00545-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00545-3)
- [21] G.E.P. Box, J. Wetz, *Criteria for Judging Adequacy of Estimation by an Approximating Response Function*, Wisconsin Univ Madison Dept Of Statistics, 1973.
- [22] B.B. Neto, I.S. Scarminio, and R.E. Bruns, *Como Fazer Experimentos: Aplicações Na Ciência E Na Indústria*, Bookman editora, 2010.