

EFEITO DO SOLVENTE NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR LÍQUIDO PRESSURIZADO: ÓLEO E COMPOSTOS ATIVOS DAS SEMENTES DE CRAMBE

N. POSTAUE¹, C. E. BORBA², C. SILVA³

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Pós-Graduação Engenharia Química

² Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química

³ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Tecnologia

RESUMO – Este trabalho investiga o efeito de diferentes solventes no processo de extração por líquido pressurizado (ELP) do óleo e compostos ativos (fitoesteróis e γ -tocoferol) presentes nas sementes de crambe. As extrações foram realizadas utilizando dimetil carbonato (DMC), etanol e a mistura destes solventes (DMC + etanol), em aparato experimental semi-contínuo a 150 °C e 50 bar, e os resultados foram comparados aos obtidos pelo método clássico de extração. Observou-se que a mistura de DMC + etanol resultou em elevado rendimento mássico de extração (RME), seguido das extrações com etanol e em aparelho Soxhlet. Tratando-se dos compostos ativos, de modo geral, as extrações utilizando a mistura de solventes e etanol apresentaram resultados similares, e o menor rendimento foi observado para a extração realizada com DMC. Dentre os solventes avaliados, o etanol resultou em maior remoção de compostos não lipídicos. Os óleos obtidos na ELP e Soxhlet apresentaram alto percentual de ácido erúxico, verificando-se ainda, que em todos os casos avaliados, o óleo de crambe apresentou elevada estabilidade oxidativa.

Palavras-chave: Crambe *abyssinica* H, fitoesteróis, tocoferóis.

ABSTRACT – This work investigates the effect of different solvents in the pressurized liquid extraction (ELP) process of oil and active compounds (phytosterols and γ -tocopherol) present in crambe seeds. The extractions were carried out using dimethyl carbonate (DMC), ethanol and a mixture of these solvents (DMC + ethanol), in a semi-continuous experimental apparatus at 150 °C and 50 bar, and the results were compared to those obtained by the classical extraction method. It was observed that the mixture of DMC + ethanol resulted in high extraction mass yield (RME), followed by extractions with ethanol and in a Soxhlet apparatus. Regarding the active compounds, in general, the extractions using a mixture of solvents and ethanol showed similar results, and the lowest yield was observed for the extraction performed with DMC. Among the evaluated solvents, ethanol resulted in greater removal of non-lipid compounds. The oils obtained from ELP and Soxhlet presented a high percentage of erucic acid, verifying that in all cases evaluated, crambe oil presented high oxidative stability.

Keywords: Crambe *abyssinica* H, Phytosterols, Tocopherols.

1. INTRODUÇÃO

O óleo das sementes de *Crambe abyssina* H, tem sido explorado na literatura para aplicação na produção de biodiesel, ele possui em sua composição fitoesteróis e tocoferóis, e a presença destes compostos ativos, associado a elevada concentração do ácido erúico, permitem obter um óleo e consequentemente biodiesel, também com elevada estabilidade oxidativa (MELLO et al., 2019; POSTAUE et al., 2020; TRENTINI et al., 2020a). O fitoesterol e tocoferol predominantes no óleo são, o β -sitosterol e γ -tocoferol, respectivamente (IWASSA et al., 2021), e estes estão associados alta atividade antioxidante, inibindo o processo de oxidação lipídica (BOZDOĞAN KONUŞKAN, 2020). Com relação ao ácido erúico, este pode representar até ~57% da composição em ácidos graxos (POSTAUE et al., 2019), e pode ser utilizado como matéria-prima para fluidos hidráulicos, oleoquímicos, lubrificantes, aditivos e como matéria-prima para novas fibras, resinas, plásticos, lacas e outros produtos (SAMARAPPULI et al., 2020).

A extração de óleos vegetais é comumente realizada empregando *n*-hexano como solvente, o qual é preferível devido a fácil recuperação de óleo, baixo ponto de ebulição (68 °C) (JISIEIKE; BETIKU, 2020) e excelente solubilização do óleo (SUTAR; GHOGARE, 2017), no entanto, não é renovável, apresentando ainda toxicidade, devido a sua facilidade de evaporação, o que o torna um perigoso poluente atmosférico (LEE et al., 2020; MARCHETTI et al., 2014), que afeta o sistema neural quando inalado (Graham et al., 1995). Desta forma, maneiras de substituir o uso deste solvente, priorizando questões como de saúde, segurança e meio ambiente, devem ser consideradas. Dentre os solventes alternativos, cita-se o dimetil carbonato (DMC), obtido de fonte renovável, o qual é eficaz para a recuperação do óleo de sementes oleaginosas e atua como acyl acceptor para produção de biodiesel.

O emprego do DMC na extração, resulta em um óleo rico em antioxidantes naturais, e quando aplicado a reação, leva a formação de ésteres metílicos e carbonato de glicerol (TRENTINI et al., 2020b), sendo este último um produto de alto interesse, pois pode ser utilizado em diferentes setores industriais (ESAN; ADEYEMI; GANESAN, 2020; FABBRI et al., 2007; FUJINAMI; MARY, 2003). Neste contexto, utilizar o DMC como solvente/acyl acceptor, no denominado “processo sequencial”, possibilita a eliminação das etapas de, recuperação/separação do solvente, degomagem, neutralização e desodorização do óleo, e tais aspectos levam a redução do tempo do processo (MELLO et al., 2019; MELLO; TRENTINI; POSTAUE, 2020) e também do consumo energético (PARK et al., 2015). Em estudo prévio realizado por Trentini et al. (2020), investigou-se o processo sequencial empregando DMC, contudo, o rendimento máximo em ésteres alcançado foi de apenas 66,5%, aplicando alta temperatura de operação (350 °C), o que está atrelado a elevada temperatura crítica (T_c) do DMC (275 °C), que torna necessário o uso de temperaturas severas para a formação de ésteres.

Para aumentar a eficiência de produção de ésteres, a adição de outro solvente ao DMC pode ser investigada, como o etanol, que apresenta potencial para ser empregado na extração/reação e também é obtido de fontes renováveis. A T_c do etanol é de 240 °C (SANTOS; PEDERSEN VOLL; CORAZZA, 2019), o que possibilita alta conversão em ésteres em menor temperatura, quando comparada a reação com DMC. Neste contexto, a adição de etanol ao DMC pode reduzir a temperatura de operação e elevar

a taxa de reação, bem como reduzir a decomposição térmica dos ésteres, tendo em vista que os ésteres etílicos possuem maior estabilidade oxidativa quando comparado aos ésteres metílicos (PAUL et al., 2017).

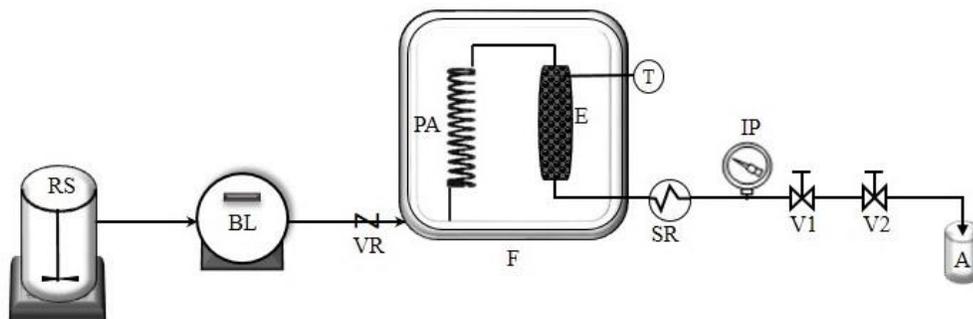
Além dos solventes empregados, a técnica de extração também é de grande importância no processo, destacando-se a tecnologia de extração por líquido pressurizado (ELP), que é considerada uma técnica avançada e possui como diferencial às técnicas convencionais, maior capacidade de solvatação dos compostos presentes na amostra (PEREIRA et al., 2016), alta taxa de extração dos compostos alvo em curto espaço de tempo (PEREIRA et al., 2019) e baixo consumo de solventes (CONTE et al., 2016). A ELP utiliza o solvente sob pressão suficiente para mantê-lo no estado líquido, a altas temperaturas, acima do ponto de ebulição e abaixo do ponto crítico (ALVAREZ-RIVERA et al., 2019). Com o ajuste da pressão e temperatura, as propriedades do solvente como, tensão superficial, difusividade e viscosidade são modificadas (PEREIRA et al., 2016; TAMKUTE et al., 2020), o que melhora a penetração do solvente na matriz (MACHADO et al., 2015), e intensifica a dessorção dos compostos de interesse (VIGANÓ et al., 2022), aumentando assim a transferência de massa dos analitos para o solvente (SILVA et al., 2020).

Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo a extração do óleo e dos compostos ativos (fitoesteróis e γ -tocoferol) das sementes de crambe, utilizando etanol, DMC e a mistura destes solventes (DMC + etanol) em meio pressurizado. Foram avaliados a influência do solvente utilizado no rendimento mássico da extração e rendimento de fitoesteróis e γ -tocoferol, além disso, a caracterização do óleo também foi realizada, comparando os resultados obtidos utilizando ELP e método Soxhlet.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O aparato experimental utilizado para as extrações por líquido pressurizado (ELP) é apresentado na Figura 1, e é descrito em detalhes por Mello et al. (2019).

Figura 1- Aparato experimental utilizado na ELP: (RS) reservatório de solvente, (BL) bomba de líquido de alta pressão, (VR) válvula de retenção, (F) forno, (PA) pré-aquecimento, (E) extrator, (T) indicador de temperatura, (SR) sistema de resfriamento, (IP) indicador de pressão, (V1) válvula agulha, (V2) válvula redutora de pressão e (A) amostragem.



Fonte: o autor

O procedimento para as extrações, consistiu no preenchimento do leito de extração com ~5.5 g de sementes de crambe, posteriormente, o forno foi aquecido até a temperatura de teste e o solvente bombeado na vazão de 4 mL min⁻¹ até alcançar a pressão desejada. Em seguida, realizou-se 10 min de extração estática, por fim, a taxa de fluxo do solvente foi alterada para 2 mL min⁻¹, realizando-se a extração dinâmica. As condições de operacionais adotadas foram, temperatura de 150 °C e pressão de 50 bar, a razão de solvente para semente foi mantida em 12 mL g⁻¹ e para a extração com a mistura de solvente utilizou razão mássica de 1:1 (DMC:etanol). O rendimento mássico de extração (RME) foi calculado como a razão entre a massa de material obtida na extração, e a massa inicial de sementes inseridas no extrator. A extração em aparelho Soxhlet também foi efetuada, para tal, foram utilizadas ~5g de sementes e 150 mL de solvente (DMC + etanol), a temperatura foi mantida constante (conforme o ponto de ebulição do solvente) e o tempo total de extração foi de 480 min.

O material coletado foi analisado em relação ao rendimento de fitoesteróis e γ -tocoferol, para tal, as amostras foram previamente derivatizadas com BSTFA/TMCS, por 30 min a 60 °C (STEVANATO; SILVA, 2019), utilizou-se como padrão interno o 5 α -colestano, e por fim, heptano foi adicionado para a diluição da amostra na concentração de 40 mg mL⁻¹. A análise procedeu-se em cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC-2010 Plus, Tokyo, Honshu, Japan), acoplado a espectro de massa e equipado com coluna capilar SH-Rtx-5MSTM (Shimadzu, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m, Tóquio, Japão).

Para determinar a composição em ácidos graxos (AG), as amostras foram derivatizadas conforme descrito por Santos Júnior et al. (2014) e injetadas em cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC-2010 Plus, Tokyo, Honshu, Japan) acoplado à espectrometria de massa e equipado com coluna capilar ZB-Wax (ZebronTM 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). A temperatura do injetor e detector foram mantidas em 250 °C e o hélio (White Martins, > 99%) foi utilizado como gás de arraste. A rampa de aquecimento do forno foi programada conforme descrito por Mello et al. (2021). Os ácidos graxos foram identificados comparando os fragmentos de massa com o banco de dados NIST 14, e o percentual de cada AG foi determinado através da razão entre a área do pico do AG e a área total de todos os AG identificados no cromatograma. O valor de iodo foi determinado considerando o percentual de ácidos graxos insaturados (AOCS Cd 1c-85, 2004).

A determinação da fração não lipídica do material obtido nas extrações, foi realizada conforme descrito por Rodriguez et al. (2021). E a estabilidade oxidativa do óleo foi determinada utilizando equipamento Professional Rancimat Biodiesel (Metrohm, modelo 823, Herisau, Suíça). Em que foram utilizados 2,5 g de óleo de crambe, e o equipamento foi operado a 130 °C, a uma vazão de ar de 20 L h⁻¹. O tempo de indução foi definido como o tempo antes da oxidação acelerada e determinado automaticamente através da segunda derivada da curva de condutividade.

Os testes experimentais foram realizados em duplicata e os resultados relatados em média \pm desvio padrão e submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo software Statistica 8.0, e as médias comparadas pelo teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%). A análise multivariada foi realizada para as extrações, com mistura de solvente, solventes puros e em aparelho Soxhlet, por meio da aplicação da análise de componentes principais (PCA), utilizando o Software Past 3.25, as correlações entre os diferentes parâmetros foram consideradas significativas em $r > 0,80$ ($p < 0,05$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Extração do óleo e compostos ativos

Os resultados referentes ao rendimento mássico de extração (RME) e rendimento de fistoesteróis e γ -tocoferol, obtidos através da ELP e método clássico de extração, podem ser visualizados através da Tabela 1.

Tabela 1- Efeito de diferentes solventes no rendimento mássico de extração (RME) e na qualidade do óleo de crambe, obtidos na ELP e em aparelho Soxhlet.

Propriedades	ELP			Soxhlet
	DMC	Etanol	DMC+Etanol	DMC+Etanol
RME (%)	17,91±0,54 ^c	29,85±1,29 ^b	39,35±1,02 ^a	29,88±0,86 ^b
Stigmasterol ¹	111,63±5,47 ^c	217,08±11,65 ^{ab}	218,19±20,04 ^a	174,05±4,08 ^b
Campesterol ¹	118,46±0,59 ^c	262,29±1,50 ^a	235,32±17,02 ^{ab}	216,30±3,16 ^b
β -Sitosterol ¹	228,51±2,66 ^c	479,08±3,10 ^a	461,06±26,65 ^a	391,34±5,35 ^b
Total ¹	458,60±2,23 ^c	958,45±16,25 ^a	914,57±52,99 ^a	781,69±4,09 ^b
γ -tocoferol	264,99±2,15 ^c	588,96±9,80 ^a	533,54±21,02 ^a	437,54±8,42 ^b

Médias seguidas da mesma letra (em cada linha) não diferiram estatisticamente ($p > 0,05$).

¹mg por kg de sementes

A partir dos resultados obtidos foi possível constatar que a extração realizada com a mistura de solventes em meio pressurizado resultou em elevado RME, seguido pelas extrações com etanol puro e em aparelho Soxhlet, o menor rendimento foi constatado ao realizar a extração utilizando somente DMC. Sendo assim, a adição de etanol ao DMC permitiu aumentar a remoção do óleo contido nas sementes de crambe, contribuindo também para redução do valor do processo, visto que trata-se de um solvente de baixo custo (COMERLATTO et al., 2021). De modo geral, a técnica de ELP é mais atrativa quando comparada a extração em aparelho Soxhlet, visto que requer tempo e quantidade de solvente ~93 e 60% menores, respectivamente. O resultado obtido para o RME condiz com o relatado na literatura para a ELP do óleo de crambe, como foi mencionado por Mello et al. (2019), utilizando metil acetato como solvente, a 140 °C, 100 bar e 40 min de extração, obtendo-se ~38% de óleo. E Trentini et al. (2020), que obteve rendimento de ~33%, empregando o DMC a 160 °C, 100 bar em 40 min de extração. E na extração utilizando propano subcrítico, os autores Iwassa et al. (2021), relataram rendimento máximo de 35,51% a 45 °C e 20 bar.

O rendimento de Stigmasterol, Campesterol, β -Sitosterol e γ -tocoferol, foi semelhante para as extrações com etanol e mistura de DMC + Etanol, já ao realizar o procedimento com DMC e em Soxhlet, verificou-se que de modo geral houve menor remoção dos compostos ativos. Neste contexto, entende-se que o solvente utilizado bem como o método de extração influenciaram na qualidade do óleo. Devido aos resultados obtidos, pode-se compreender que a mistura de DMC + Etanol é atrativa para a

remoção do óleo das sementes crambe, bem como obtenção dos compostos ativos. Menciona-se ainda, que em uma mistura binária enquanto um solvente pode atuar aumentando a solubilidade do analito, o outro melhora a eficiência da dessorção do analito aderido à matriz da planta, aperfeiçoando assim a extração (MUSTAFA; TURNER, 2011). O rendimento de compostos ativos (total de fitoesteróis e γ -tocoferol) obtido, foi condizente ao relatado por Mello et al. (2019) e Trentini et al. (2020) para a ELP a 140 °C e 100 bar, empregando metil acetato e dimetil carbonato, respectivamente.

3.2. Caracterização do óleo das sementes de crambe

Os óleos obtidos através da ELP e no método clássico de extração, foram avaliados quanto a composição em ácidos graxos, valor de iodo, fração não lipídica e tempo de indução, como pode ser visualizado através da Tabela 2.

Tabela 2- Composição em ácidos graxos, valor de iodo, fração não lipídica e tempo de indução do óleo das sementes de crambe obtido através da ELP utilizando DMC, Etanol, Mistura de solventes (DMC+Etanol) e extração em aparelho Soxhlet.

Propriedades	ELP			Soxhlet	
	DMC	Etanol	DMC+Etanol	DMC+Etanol	
Ácido Graxo ¹	Palmítico (16:0)	2,33±0,02 ^a	2,24±0,06 ^a	2,34±0,01 ^a	2,35±0,02 ^a
	Palmitoleico (16:1)	0,12±0,01 ^b	0,14±0,01 ^a	0,13±0,01 ^b	0,13±0,01 ^b
	Estearico (18:0)	1,12±0,04 ^{ab}	1,06±0,02 ^b	1,19±0,01 ^a	1,20±0,01 ^a
	Oleico (18:1)	18,50±0,05 ^a	18,39±0,41 ^a	18,03±0,01 ^a	17,87±0,16 ^a
	Linoleico (18:2)	7,67±0,03 ^a	7,64±0,18 ^a	7,44±0,01 ^a	7,43±0,01 ^a
	Linolênico (18:3)	4,43±0,01 ^a	4,45±0,12 ^a	3,99±0,01 ^b	3,91±0,01 ^b
	Gadoleico (20:1)	4,13±0,01 ^b	4,33±0,10 ^b	4,66±0,01 ^a	4,68±0,05 ^a
	Eicosadienóico (20:2)	1,21±0,02 ^b	1,23±0,01 ^b	1,39±0,01 ^a	1,38±0,01 ^a
	Behênico (22:0)	2,38±0,09 ^{ab}	2,32±0,04 ^b	2,64±0,01 ^{ab}	2,71±0,14 ^a
	Erúico (22:1)	55,75±0,38 ^a	55,91±0,94 ^a	55,44±0,02 ^a	55,60±0,22 ^a
	Lignocérico (24:0)	0,75±0,02 ^b	0,73±0,02 ^b	0,92±0,01 ^a	0,92±0,01 ^a
	Nervônico (24:1)	1,50±0,06 ^b	1,55±0,03 ^b	1,83±0,01 ^a	1,82±0,02 ^a
Valor de Iodo	89,04±0,12 ^a	89,18±0,18 ^a	87,35±0,02 ^b	87,10 ±0,12 ^b	
Fração não lipídica (%)	5,03±0,15 ^d	27,63±1,26 ^a	16,33±0,58 ^b	11,70±0,93 ^c	
Tempo de Indução (h)	24,03±1,27 ^a	20,49±1,74 ^{ab}	17,42±0,81 ^b	18,96±1,00 ^b	

Médias seguidas da mesma letra (em cada linha) não diferiram estatisticamente ($p > 0,05$).

¹area normativa

O óleo obtido das sementes crambe apresentou predominância de ácidos graxos monoinsaturados (~80%), notando-se a elevada presença dos ácidos graxos erúico e oleico, o que corrobora com o

reportado por outros pesquisadores (IWASSA et al., 2021; TRENTINI et al., 2020b). A caracterização do óleo extraído com a mistura de solventes, solventes puros e por método Soxhlet, resultou em pequenas diferenças na composição de ácidos graxos, contudo os valores para os ácidos graxos majoritários (erúcido, oleico e linoleico) foram semelhantes ($p>0,05$). Para as extrações com os solventes puros, houve uma diferença de ~2% no valor de iodo, quando comparada a ELP com a mistura de solventes e método Soxhlet, esta pequena diferença se deve a variação citada para a composição em AG, visto que o valor de iodo está associado ao grau de instauração do óleo.

Com relação a fração não lipídica, dentre as extração testadas, pode-se verificar que o óleo obtido utilizando DMC pressurizado, apresentou menor percentual de material não lipídico, resultado diferente ao observado para a extração realizada com etanol pressurizado, o que provavelmente se deve a baixa seletividade do etanol na extração (RODRIGUEZ et al., 2021). A extração utilizando mistura de solventes resultou em valor superior ao obtido na extração Soxhlet, o que pode ter ocorrido devido à alta taxa de transferência de massa obtida ao se utilizar alta pressão, o que facilita a remoção dos compostos não lipídicos. Estes compostos referem-se a proteínas e carboidratos (RYCKEBOSCH et al., 2014), que podem ser obtidos junto ao óleo na etapa de extração.

Para o valor superior de compostos não lipídicos ao realizar a extração com etanol, menciona-se que a alta constante dielétrica do etanol (24,60), está associada a elevada polaridade e baixa solubilidade em óleo (DERWENSKUS et al., 2019), e devido a alta polaridade do álcool, maior conteúdo de compostos que não são triglicerídeos podem ser extraídos (JISIEIKE; BETIKU, 2020). Contudo, outros óleos obtidos com etanol são reportados na literatura possuindo fração não lipídica superior ao do óleo de crambe, conforme reportado por Rodriguez et al. (2021) para o óleo de girassol, contendo 51,46% de compostos não lipídicos, e por Mello et al. (2021) para o óleo das sementes nabo, contendo fração não lipídica de 37,18%.

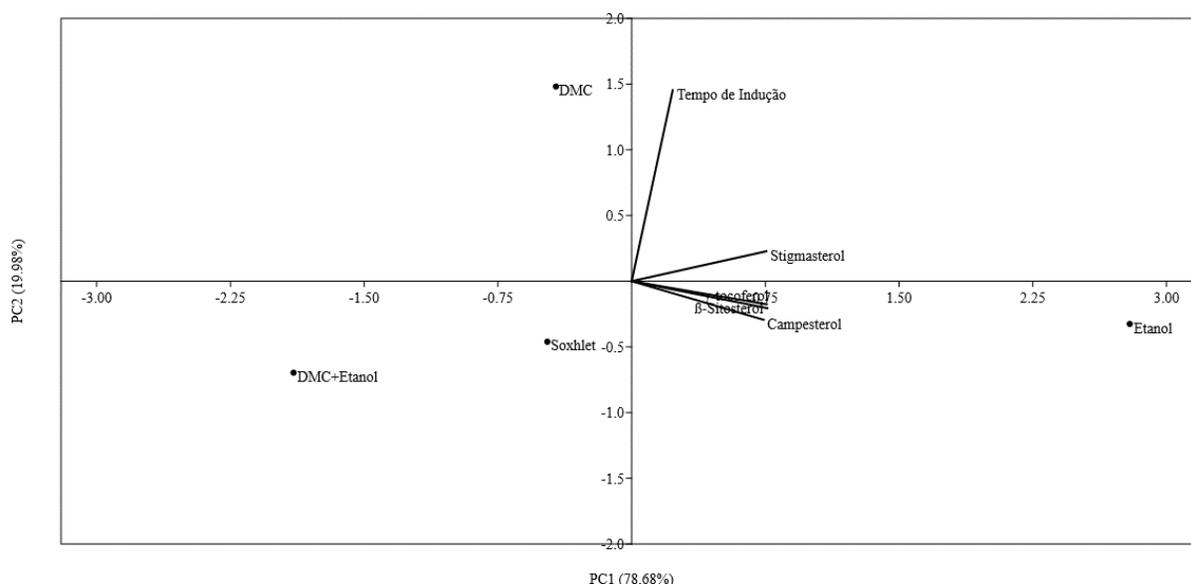
Para o tempo de indução pode-se verificar que o material obtido na ELP com etanol e mistura de solventes, bem como na extração em aparelho Soxhlet, apresentaram valores similares, e para a ELP com DMC, constatou-se tempo de indução superior. Ressalta-se que de forma geral, o óleo obtido utilizando a ELP e Soxhlet resultaram em elevada estabilidade oxidativa, visto que apresentaram valores superiores aos reportados na literatura, como exemplo, para o óleo das sementes de nabo forrageiro (10,06 h) obtido na ELP com etanol (MELLO et al., 2021) e para o óleo de crambe (7,11 h) da extração com propano+CO₂ (IWASSA et al., 2021). A estabilidade oxidativa do óleo é um aspecto importante tratando-se da sua utilização para produção de biodiesel, e o óleo de crambe se mostra promissor para tal aplicação, devido sua elevada estabilidade, o que provem da quantidade significativa de antioxidantes naturais, como fitoesteróis e tocoferóis (SANTOS et al., 2015) e também de sua composição em ácidos graxos predominantemente monoinsaturados, visto que são menos susceptíveis a degradação, quando comparados aos poli-insaturados (POSTAUE et al., 2019)

3.3 Análise de componentes principais (ACP)

O efeito da ELP empregando os solventes puros, mistura de solventes e extração por Soxhlet, nos

fitoesteróis, γ -tocoferol e tempo de indução, foram avaliados por meio da análise de componentes principais (ACP), utilizando um diagrama de dispersão bidimensional formado pela transformação dos dados e redução da dimensionalidade, conforme a Figura 2.

Figura 2- Análise de componentes principais (PCA) para a extração por líquido pressurizado com solventes puros, mistura de solventes e extração Soxhlet. Variáveis, Stigmasterol, Campesterol, β -Sitosterol, γ -tocoferol e Tempo de Indução.



Fonte: o autor

Os dois primeiros componentes principais (PC) explicaram 97,66% da variabilidade dos dados. Sendo PC1 responsável por 78,68% da variabilidade de dados, estando principalmente associado a Stigmasterol, Campesterol, β -Sitosterol e γ -tocoferol, já PC2 (18,98%) ao tempo de indução. Os fitoesteróis e γ -tocoferol ficaram próximos entre si, indicando correlação positiva ($r = 0,95$; $p < 0,05$). Já o tempo de indução, não apresentou correlação com os compostos ativos avaliados ($p > 0,05$).

É possível observar que a extração utilizando etanol manteve-se próxima ao vetor de fitoesteróis e γ -tocoferol, o que indica elevado valor destes parâmetros no material analisado. Já a extração com DMC e em aparelho Soxhlet observa-se baixos valores para PC1, o que evidencia menor presença de compostos ativos para estas amostras, além disso, a extração em aparelho Soxhlet se apresentou em quadrante contrário ao do tempo de indução, refletindo o baixo valor obtido para este parâmetro, a extração realizada com a mistura de solventes apresentou comportamento semelhante ao relatado para a extração em aparelho Soxhlet.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi avaliado o efeito do solvente, através do RME, bem como a qualidade do óleo

obtido, através da presença de antioxidantes naturais. Dentre os solventes avaliados, a mistura de DMC + etanol, resultou em elevada remoção e qualidade do óleo, apresentando resultados similares aos obtidos utilizando etanol com solvente, além disso, a extração por líquido pressurizado apresentou melhor eficiência, quando comparada a extração em Soxhlet. O óleo de crambe apresentou predominância dos ácidos erúico e oleico. A mistura de solventes na extração em meio pressurizado resultou em baixa remoção de compostos não lipídicos, de modo geral, os óleos obtidos apresentaram ainda, elevada estabilidade oxidativa. Portanto, a técnica de extração proposta tem como vantagem a utilização de solventes renováveis, como o DMC e etanol que podem também ser empregados para a produção de biodiesel através do processo sequencial.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Processo 141810/2020-3) pelo apoio financeiro e à Universidade Estadual de Maringá.

5. REFERÊNCIAS

A.O.C.S. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, fourth American Oil Chemists' Society** Champaign, USA, 2004.

ALVAREZ-RIVERA, G., BUENO, M., BALLESTEROS-VIVAS, D., MENDIOLA, J. A. IBÁÑEZ, E. Pressurized liquid extraction. **Liquid-Phase Extraction**, 2019. p. 375–398.

BOZDOĞAN KONUŞKAN, D. Minor bioactive lipids in cold pressed oils. **Cold Pressed Oils**, , p. 7–14, 2020.

COMERLATTO, A., VOLL, F. A., DAGA, A. L., FONTANA, E. Mass transfer in soybean oil extraction using ethanol/isopropyl alcohol mixtures. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 165, p. 120630, 2021.

CONTE, R., G. L. M. D., BILIBIO, D., Z. O., BENDER, J. P., C. N., PRIAMO, W. L. Pressurized liquid extraction and chemical characterization of safflower oil : A comparison between methods. **Food Chemistry**, vol. 213, p. 425–430, 2016.

DERWENSKUS, F., METZ, F., GILLE, A., SCHMID, U., BRIVIBA, K., SCHLISSMANN, U., HIRTH, T. Pressurized extraction of unsaturated fatty acids and carotenoids from wet *Chlorella vulgaris* and *Phaeodactylum tricornutum* biomass using subcritical liquids. **GCB Bioenergy**, no. August 2018, p. 335–344, 2019.

ESAN, A. O., ADEYEMI, A. D., GANESAN, S. A review on the recent application of dimethyl carbonate in sustainable biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, vol. 257, p. 120561, 2020.

FABBRI, D., BEVONI, V., NOTARI, M., RIVETTI,. Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate. **Fuel**, vol. 86, no. 5–6, p. 690–697, 2007.

FUJINAMI, TATSUO., MARY, AN MEHTA. **Glycerol dicarbonate derivative, non-aqueous**

electrolyte solution produced by using the same, polymer electrolyte and cell., 2003.

GRAHAM, D. G., AMARNATH, V., VALENTINE, W. M., PYLE, S. J., ANTHONY, D. C. Pathogenetic studies of hexane and carbon disulfide neurotoxicity. **Critical Reviews in Toxicology**, vol. 25, no. 2, p. 91–112, 1995.

IWASSA, I. J., SALDAÑA, M. D. A., CARDOZO-FILHO, L., SILVA, C. Yield and quality parameters of pretreated crambe seed oil extracted using C₃H₈, CO₂ and C₃H₈+CO₂ mixtures under pressurized conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 175, p. 105277, Sep. 2021.

JISIEIKE, C. F., BETIKU, E. Rubber seed oil extraction: Effects of solvent polarity, extraction time and solid-solvent ratio on its yield and quality. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, vol. 24, no. January, p. 101522, 2020.

LEE, S. Y., KHOIROH, I., VO, D. V. N., SENTHIL K. P., SHOW, P. L. Techniques of lipid extraction from microalgae for biofuel production: a review. **Environmental Chemistry Letters**, no. 0123456789, 2020.

MACHADO, A. P. F., PASQUEL-REÁTEGUI, J. L., BARBERO, G. F., MARTÍNEZ, J. Pressurized liquid extraction of bioactive compounds from blackberry (*Rubus fruticosus* L.) residues: A comparison with conventional methods. **Food Research International**, vol. 77, p. 675–683, 2015.

MARCHETTI, P., JIMENEZ S., MARIA F., SZEKELY, G., LIVINGSTON, A. G. Molecular separation with organic solvent nanofiltration: A critical review. **Chemical Reviews**, vol. 114, no. 21, p. 10735–10806, 2014.

MELLO, B. T. F., IWASSA, I. J., CUCO, R. P., SANTOS G. V. A., SILVA, C. Methyl acetate as solvent in pressurized liquid extraction of crambe seed oil. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 145, no. November 2018, p. 66–73, 2019.

MELLO, B. T. F., STEVANATO, N., CARDOZO-FILHO, L., SILVA, C. Pressurized liquid extraction of radish seed oil using ethanol as solvent: Effect of pretreatment on seeds and process variables. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 176, no. p. 105307, 2021.

MELLO, B. T. F., TRENTINI, C. P., POSTAUE, N. Sequential process for obtaining methyl esters and triacetin from crambe oil using pressurized methyl acetate. **Industrial Crops & Products**, vol. 147, p. 112–233, 2020.

MUSTAFA, A., TURNER, C. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. **Analytica Chimica Acta**, vol. 703, no. 1, p. 8–18, 2011.

PARK, J. Y., PARK, M. S., LEE, Y. C., YANG, J. W. Advances in direct transesterification of algal oils from wet biomass. **Bioresource Technology**, vol. 184, p. 267–275, 2015.

PAUL, ATANU KUMAR., ACHAR, SWAPAN KUMAR., DASARI, SWAROOPA RANI., BORUGADDA, VENU BABU., GOUD, VAIBHAV V. Analysis of thermal, oxidative and cold flow properties of methyl and ethyl esters prepared from soybean and mustard oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 130, no. 3, p. 1501–1511, 2017.

PEREIRA, D. T. V., TARONE, A. G., CAZARIN, C. B. B., BARBERO, G. F., MARTÍNEZ, J. Pressurized liquid extraction of bioactive compounds from grape marc. **Journal of Food Engineering**, vol. 240, no. February 2018, p. 105–113, 2019.

PEREIRA, R. G., GARCIA, V. L., RODRIGUES, M. V. N., MARTÍNEZ, J. Extraction of lignans

from *Phyllanthus amarus* Schum . & Thonn using pressurized liquids and low pressure methods. **Separation and Purification Technology**, vol. 158, p. 204–211, 2016.

POSTAUE, NAJLA., MELLO, BRUNA TAIS FERREIRA DE., CARDOZO FILHO, LÚCIO., SILVA, CAMILA da. Use of the Product from Low Pressure Extraction (Crambe Seed Oil and Methyl Acetate) for Synthesis of Methyl Esters and Triacetin Under Supercritical Conditions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, vol. 122, no. 6, 2020.

POSTAUE, NAJLA., TRENTINI, CAROLINE PORTILHO., DE MELLO, BRUNA TAIS FERREIRA., CARDOZO-FILHO, LÚCIO., DA SILVA, CAMILA. Continuous catalyst-free interesterification of crambe oil using methyl acetate under pressurized conditions. **Energy Conversion and Management**, vol. 187, p. 398–406, 2019.

RODRIGUEZ, LUCIANA M., FERNÁNDEZ, MARÍA B.; PÉREZ, ETHEL E.; CRAPISTE, GUILLERMO H. Performance of Green Solvents in the Extraction of Sunflower Oil from Enzyme-Treated Collets. **European Journal of Lipid Science and Technology**, vol. 123, no. 1, p. 1–8, 2021.

RYCKEBOSCH, E., BERMÚDEZ, S. P. CUÉLLAR., TERMOTE-VERHALLE, R., BRUNEEL, C., MUYLEAERT, K., PARRA-SALDIVAR, R., FOUBERT, I. Influence of extraction solvent system on the extractability of lipid components from the biomass of *Nannochloropsis gaditana*. **Journal of Applied Phycology**, vol. 26, no. 3, p. 1501–1510, 2014.

SAMARAPPULI, D., ZANETTI, F., BERZUINI, S., BERTI, M. T. Crambe (*Crambe abyssinica* Hochst): A non-food oilseed crop with great potential: A review. **Agronomy**, vol. 10, no. 9, p. 1–18, 2020.

SANTOS, K. C., PEDERSEN V. F. A., CORAZZA, M. L. Thermodynamic analysis of biodiesel production systems at supercritical conditions. **Fluid Phase Equilibria**, vol. 484, p. 106–113, 2019

SANTOS JÚNIOR, O. O., MONTANHER, P. F., BONAFÉ, E. G., PRADO, I. N., MARUYAMA, S. A., MATSUSHITA, M., VISENTAINER, J. V. A simple, fast and efficient method for transesterification of fatty acids in foods assisted by ultrasound energy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 25, no. 9, p. 1712–1719, 2014.

SANTOS, K. A., BARICCATTI, R. A., CARDOZO-FILHO, L., SCHNEIDER, R., PALÚ, F., SILVA, C., SILVA, E. A. Extraction of crambe seed oil using subcritical propane: Kinetics, characterization and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 104, p. 54–61, 2015.

SILVA, L. C., SOUZA, M. C., SUMERE, B. R., SILVA, L. G. S., CUNHA, D. T., BARBERO, G. F., BEZERRA, R. M. N., ROSTAGNO, M. A. Simultaneous extraction and separation of bioactive compounds from apple pomace using pressurized liquids coupled on-line with solid-phase extraction. **Food Chemistry**, vol. 318, p. 126450, 2020.

STEVANATO, N., SILVA, C. Radish seed oil: Ultrasound-assisted extraction using ethanol as solvent and assessment of its potential for ester production. **Industrial Crops & Products**, vol. 132, p. 283–291, 2019.

SUTAR, M. S., GHOGARE, A. B. Solvent Extraction of Oil and It 's Economy. **International Journal for Scientific Research & Development**, vol. 4, no. 12, p. 23–27, 2017.

TAMKUTE, L., LIEPUONIUTE, R., PUKALSKIENE, M., VENSKUTONIS, P. R. Recovery of valuable lipophilic and polyphenolic fractions from cranberry pomace by consecutive supercritical CO₂ and pressurized liquid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 159, 2020.

TRENTINI, C. P., MELLO, B. T. F., CABRAL, V. F., SILVA, C. Crambe seed oil: Extraction and reaction with dimethyl carbonate under pressurized conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 159, p. 104780, 2020.

TRENTINI, C. P., POSTAUE, N., CARDOZO-FILHO, L., SILVA, C. Waste oil/crambe oil blends for ethyl ester production under supercritical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 163, p. 104889, 2020.

VIGANÓ, J. A., ANA C. VEGGI, PRISCILLA C., SANCHES, V. L., ROSTAGNO, M. A., MARTÍNEZ, J. Techno-economic evaluation for recovering phenolic compounds from acai (*Euterpe oleracea*) by-product by pressurized liquid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 179, p. 105413, 2022.