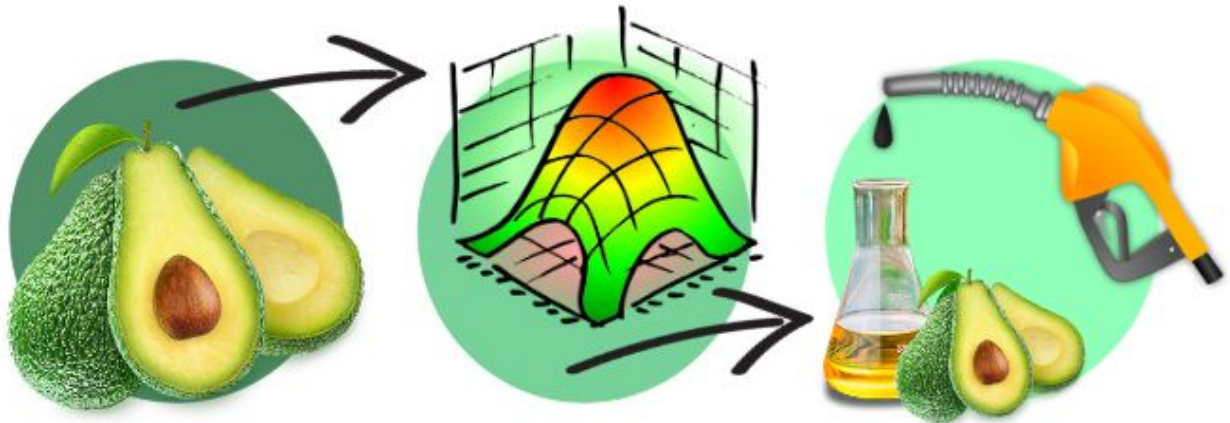


Graphical Abstract



The realization of an experimental design to evidence the best parameters that will provide the best yield of the oil extraction of the avocado pulp, aiming later production of the biodiesel

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DO ABACATE VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL

Luiza T. Souza, Everaldo B. de Lara, Otávio R. da Cunha, Lucas H. de Oliveira, Adalberto M. da Silva, Julio L. da Silva Jr.*

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Catarinense - Campus Araquari, Rodovia BR 280 - km 27 - Cx. Postal 21 - CEP 89245-000 - Araquari - SC

Manuscrito com material suplementar

Manuscrito sem material suplementar

*e-mail: julio.silva@ifc.edu.br

STUDY OF AVOCADO PULP OIL EXTRACTION AIMING THE PRODUCTION OF BIODIESEL USING FACTORIAL DESIGN

Considering problems associated with the dependence of foreign petroleum and also concern about the greenhouse gases emission, the use of renewable sources, like biodiesel, is sought to reduce the dependence of fossil fuels. The purpose of this work is to use a experimental design to study the influence of the parameters time (1h - 6h), temperature (25 °C - 65 °C) and solvent/pulp ratio (3:1 - 20:1) in the yield of avocado oil extraction from dried pulp, using ethanol as solvent, aiming biodiesel production afterwards. The experiments were performed using a full 2^3 factorial design with three replications at the center point and the oil was extracted from the avocado pulp by infusion method. The oil extraction yield was determined by using a gravimetric method and the results expressed by their relative proportion to total dried pulp mass. The results showed that the three factors studied are statistically significant and, for the specific condition, yields more than 50% can be obtained. Also, a new experimental design could be performed, in order to optimize the extraction process.

Keywords: biofuels, extraction, avocado oil, experimental design, biodiesel.

INTRODUÇÃO

Atualmente, os combustíveis são majoritariamente derivados de fontes não renováveis, entretanto, levando em consideração os problemas com a dependência externa do petróleo, como também a preocupação com a liberação de gases poluentes, como CO₂, procura-se maneiras de mudar a produção de energia sem reduzir a demanda energética populacional, o que afetaria na vida da sociedade. Assim, a busca por alternativas de fontes renováveis vem crescendo por serem fontes de energia limpa e inesgotável, como energia solar, eólica, biomassa, que é o uso de matéria orgânica seja de origem vegetal ou animal, para a produção de energia, entre outras; trazendo mais eficiência em âmbito de independência externa do petróleo, e diminuição dos problemas ambientais.¹

Os biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir da biomassa, fontes naturais e renováveis, como vegetais, gorduras de animais, resíduos agrícolas. O Brasil apresenta um grande potencial para a sua produção por apresentar variedades de biomassa no país, estimulando ainda mais o setor. Dentre os biocombustíveis, o biodiesel tem destaque no Brasil, um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que pode ser produzido a partir de gorduras animais e espécies vegetais. É uma mistura de alquil ésteres de cadeia linear, que pode ser obtido através de uma reação química chamada de transesterificação, que de forma geral, é realizada através de uma reação de um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta, sendo que os mais utilizados são o metanol e o etanol, que apresentam um rendimento de ésteres de 94% e 88%, respectivamente,² na presença de um catalisador homogêneo, dado que os catalisadores que apresentam uma maior eficiência são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH)³. A reação atinge o equilíbrio com a formação de fases de ésteres de ácidos graxos e glicerina.⁴ Muitos óleos vegetais podem constituir matéria-prima para a produção de biodiesel, como o óleo de soja, grãos de amendoim, polpa do dendê, semente de girassol, semente de mamona, semente de maracujá, polpa de abacate, entre muitos outros vegetais.³

A soja é a mais utilizada como matéria prima para produção de Biodiesel no Brasil, sendo 82% da produção de todo biodiesel oriunda da soja, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Segundo a pesquisadora da Embrapa, Itânia Pinheiro Soares, há uma perspectiva de surgimento de novas matérias primas para a produção do biodiesel,

reduzindo um pouco a pressão na plantação da soja, envolvendo assim o abacate como uma alternativa para a produção do biodiesel. A produção alimentícia referente ao abacate não seria comprometida pela utilização dele na produção do biodiesel, pois há quantidade de abacate suficiente para suprir tanto a indústria alimentícia quanto a de combustíveis.⁵

O óleo de abacate possui características bastante semelhantes às da soja, com exceção da coloração, o que não afetaria a qualidade. Ainda, o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de abacate, com cerca de 500 milhões de unidades produzidas no ano, sendo um potencial ainda maior para a produção.⁶ Os frutos do abacate são utilizados para a extração de óleo quando estão ainda maduros, pois apresentam teores mais elevados de óleo, onde facilitam a separação da casca e do caroço e o processamento para obtenção.⁷ Além disso, o óleo do mesmo possui altos teores de ácido graxos o que é um fator essencial para a produção do biodiesel. Sendo assim, o abacate tem um potencial favorável para a produção desse biocombustível.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência dos parâmetros temperatura (T), tempo (t) e razão solvente/polpa (r) na extração do óleo de abacate utilizando etanol como solvente, visando a produção de biodiesel a partir do óleo extraído. O estudo foi conduzido tendo como base o desenvolvimento de um planejamento fatorial 2^3 completo, com três repetições no ponto central. A resposta analisada foi o rendimento percentual do óleo extraído em relação à massa inicial da polpa de abacate seca e moída utilizada para a extração.

PARTE EXPERIMENTAL

Extração do óleo da polpa do abacate

Os abacates maduros foram adquiridos no comércio local. Logo após os abacates foram cortados e realizado o despulpamento dos mesmos, pois é na polpa do abacate que se encontra a maior porcentagem de gordura.⁷ Em seguida, as polpas foram cortadas em pedaços menores e colocadas na estufa para secagem, até que seja alcançada uma massa constante. Após a secagem, a polpa foi moída e peneirada, sendo aproveitadas as frações com granulometria de 8, 12, 16, 20, 40, 50 mesh. Uma massa conhecida de polpa seca foi adicionada em um frasco erlenmeyer de 250 mL, com um volume fixo de 200 mL de etanol P.A.(aproximadamente 160g), variando a razão entre a

massa de polpa e a massa de solvente em uma faixa de 3:1 a 20:1. As amostras foram então submetidas a temperaturas na faixa de 25 °C a 65 °C, com tempo de extração entre 1 h a 6 h. Os experimentos foram realizados conforme delineado pelo planejamento experimental, no Quadro 1. Após o resfriamento à temperatura ambiente, os sólidos da polpa foram separados do extrato (óleo + solvente) através de filtração à vácuo. A seguir, foi adicionado sulfato de magnésio ao extrato. Para separar o solvente do óleo, foi utilizado um evaporador rotativo Tecnal TE-211, com a temperatura controlada a 60 °C, evaporando o etanol e restando somente o óleo. Por fim, o óleo foi retirado do balão auxiliado pela adição de cloreto de metileno e posteriormente transferido para frascos, permanecendo em repouso em capela até total evaporação do solvente. O óleo obtido foi armazenado em um ambiente refrigerado.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória, a fim de minimizar eventuais erros do procedimento experimental.

Planejamento experimental

Empregou-se um planejamento fatorial de dois níveis (2^3) com três repetições no ponto central, perfazendo um total de 11 ensaios, com três replicatas para cada ensaio. A metodologia de superfície de resposta foi empregada para analisar os dados obtidos nos ensaios. As faixas de estudo destes parâmetros foram as seguintes: temperatura de 25°C a 65°C; tempo de extração de 1h a 6h; e razão solvente/polpa de 3:1 a 20:1. Estes valores para os parâmetros foram selecionados com base em trabalhos da literatura^{3,8} e considerando as limitações presentes no IFC-Araquari. A matriz do planejamento é apresentada na Tabela 1, onde as variáveis de estudo encontram-se codificadas, a saber: X1 é a variável temperatura, X2 é a variável tempo e X3 é a razão polpa/solvente. Os níveis dos fatores são identificados como:

- -1 para o nível mais baixo: $T = 25\text{ °C}$, $t = 1\text{ h}$ e $r = 3:1$;
- +1 para o nível mais alto: $T = 65\text{ °C}$, $t = 6\text{ h}$ e $r = 20:1$;
- 0 para o nível central: $T = 45\text{ °C}$, $t = 3,5\text{ h}$ e $r = 11,5:1$;

As equações que relacionam as variáveis codificadas com as variáveis originais são as seguintes:

$$X1 = 0,05T - 2,25 \text{ (Equação 1)}$$

$$X_2 = 0,4t - 1,4 \text{ (Equação 2)}$$

$$X_3 = 0,1175r - 1,3525 \text{ (Equação 3)}$$

O rendimento percentual médio do óleo extraído foi calculado a partir da Equação 4:

$$\text{Rendimento}(\%) = 100x \text{ (massa óleo/massa polpa seca)} \text{ (Equação 4)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tanto a matriz do planejamento fatorial de dois níveis (2^3) quanto a resposta do rendimento percentual médio do óleo extraído, são apresentados na Tabela 1. Os dados foram analisados através de uma regressão múltipla utilizando o *software* Statistica 7.0⁹.

Tabela 1. Matriz do planejamento fatorial e resposta do rendimento percentual médio de óleo extraído

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	Rendimento médio (%)
1	-1	-1	-1	14,19
2	-1	-1	+1	33,07
3	-1	+1	-1	21,53
4	-1	+1	+1	38,40
5	+1	-1	-1	18,18
6	+1	-1	+1	31,73
7	+1	+1	-1	30,25
8	+1	+1	+1	51,13
9	0	0	0	27,10
10	0	0	0	29,56
11	0	0	0	30,46

Conforme as condições realizadas no processo de extração do óleo, a média dos rendimentos do mesmo possuiu uma variação entre 14,19% e 51,13%, sendo o rendimento médio global igual a 29,60%. Os valores obtidos neste trabalho são coerentes com os valores indicados pela literatura⁸ e maiores do que aqueles obtidos com hexano³. Além da possibilidade de a variedade do abacate utilizado ser diferente daquelas que foram utilizados em outros trabalhos da literatura, e assim sua composição química, também deve ser considerado que pelo fato de o etanol ter um

caráter mais polar em relação ao hexano, então os maiores valores de rendimento obtidos podem indicar que o óleo extraído não seja composto apenas por compostos lipídicos, mas também por outros compostos solúveis em etanol e não em hexano.

Através dos resultados obtidos, calcularam-se os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Coeficientes de regressão para a resposta rendimento percentual médio

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(3)	p-valor	Estimativas por intervalo (95%)	
					Limite Inferior	Limite Superior
Média	29,60	0,47	62,75	<0,0001	28,10	31,10
X ₁	3,01	0,55	5,45	0,0122	1,25	4,77
X ₂	5,52	0,55	9,97	0,0021	3,76	7,28
X ₃	8,77	0,55	15,86	0,0005	7,01	10,53
X ₁ X ₂	2,35	0,55	4,25	0,0239	0,59	4,10
X ₁ X ₃	-0,17	0,55	-0,30	0,7850	-1,93	1,60
X ₂ X ₃	0,66	0,55	1,20	0,3160	-1,10	2,42
X ₁ X ₂ X ₃	1,17	0,55	2,11	0,1251	-0,59	2,93

Conforme mostrado pela Tabela 2, apenas os termos lineares das variáveis e o efeito de interação entre as variáveis X₁ e X₂ foram estatisticamente significativos ao nível de significância de 5% (p<0,05). Desta forma, uma nova análise foi efetuada considerando apenas os fatores com significância. Os coeficientes de regressão do modelo reparametrizado são mostrados na Tabela 3. Logo, a equação que descreve o rendimento previsto pelo modelo em função das variáveis codificadas, considerando apenas os termos estatisticamente significativos, é a Equação 5. O desvio médio percentual entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo é de 4,3%

$$\text{Rendimento (\%)} = 29,60 + 3,01 X_1 + 5,52 X_2 + 8,77 X_3 + 2,35 X_1 X_2 \text{ (Equação 5)}$$

A ANOVA é apresentada na Tabela 4.

Tabela 3. Coeficientes de regressão para a resposta rendimento percentual médio - modelo reparametrizado

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(6)	p-valor	Estimativas por intervalo (95%)	
					Limite Inferior	Limite Superior
Média	29,60	0,58	51,26	<0,0001	28,19	31,01
X ₁	3,01	0,68	4,45	0,0043	1,36	4,67
X ₂	5,52	0,68	8,15	0,0002	3,86	7,17
X ₃	8,77	0,68	12,95	<0,0001	7,12	10,43
X ₁ X ₂	2,35	0,68	3,47	0,0133	0,69	4,00

Tabela 4. ANOVA para a resposta rendimento percentual médio - modelo reparametrizado

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}
Regressão	975,87	4	243,97	66,47
Resíduos	22,01	6	3,67	
Total	997,88	10		

% variação explicada (R^2) = 97,79%; $F_{4;6;0,05} = 4,53$

Analisando a Tabela 4, observa-se que a regressão foi altamente significativa ($F_{calc} > 4,53$). e a porcentagem de variação explicada foi de 97,79%. As superfícies de resposta e as curvas de contorno estão apresentadas na figuras 1 a 6.

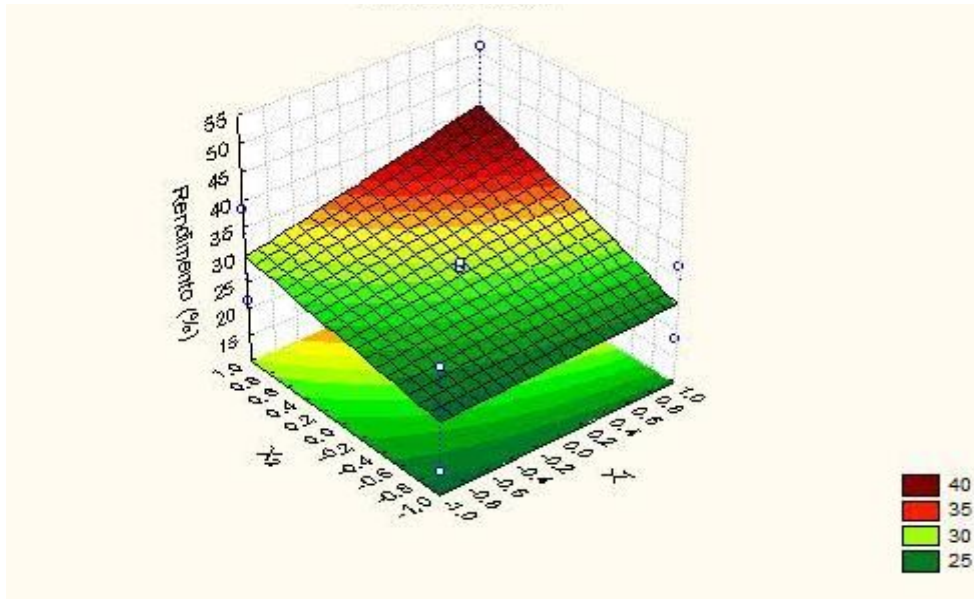


Figura 1. Superfície de resposta para o Rendimento (%) em função da temperatura (X_1) e tempo (X_2)

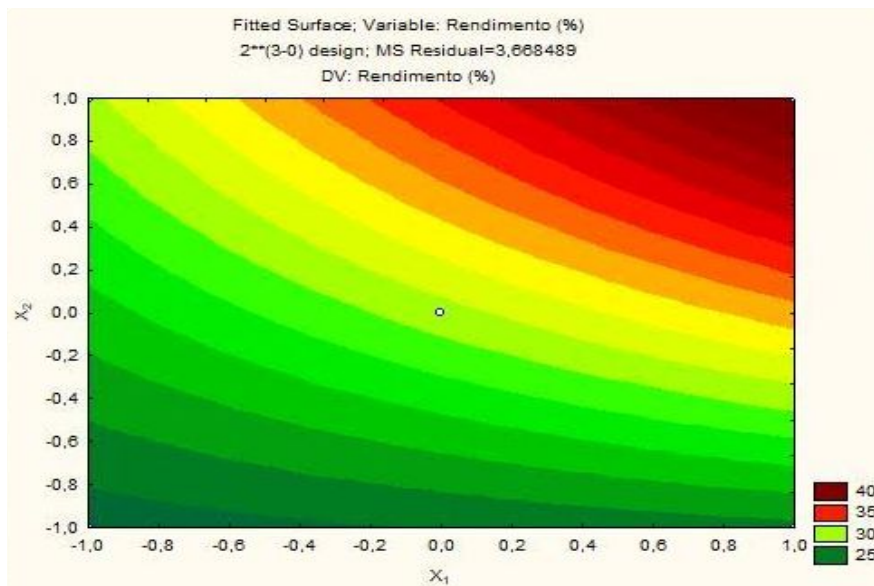


Figura 2. Curva de contorno para o Rendimento (%) em função dos parâmetros temperatura (X_1) e tempo (X_2)

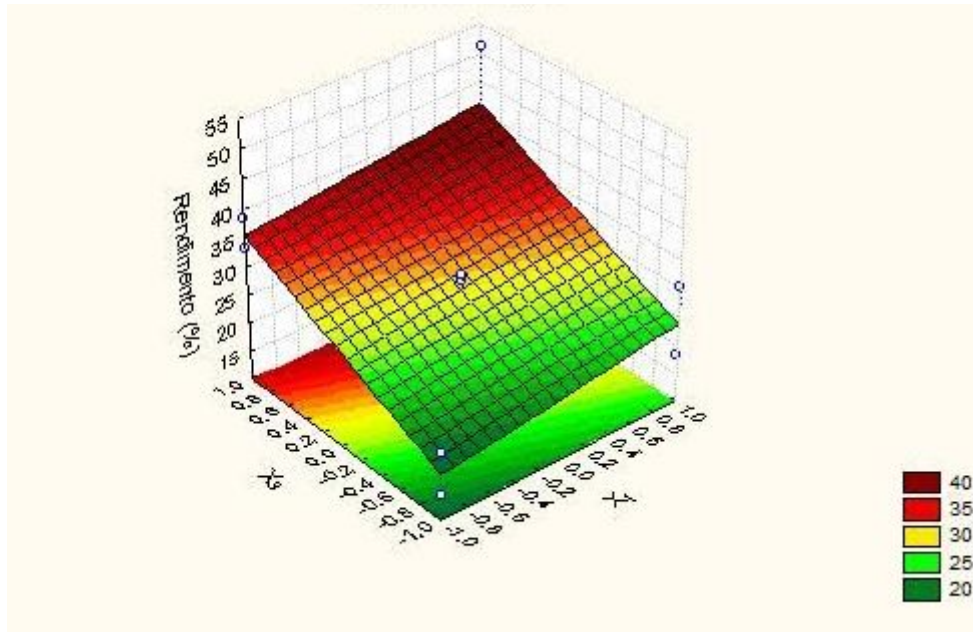


Figura 3. Superfície de resposta para o Rendimento (%) em função da temperatura (X_1) e razão solvente/polpa (X_3)

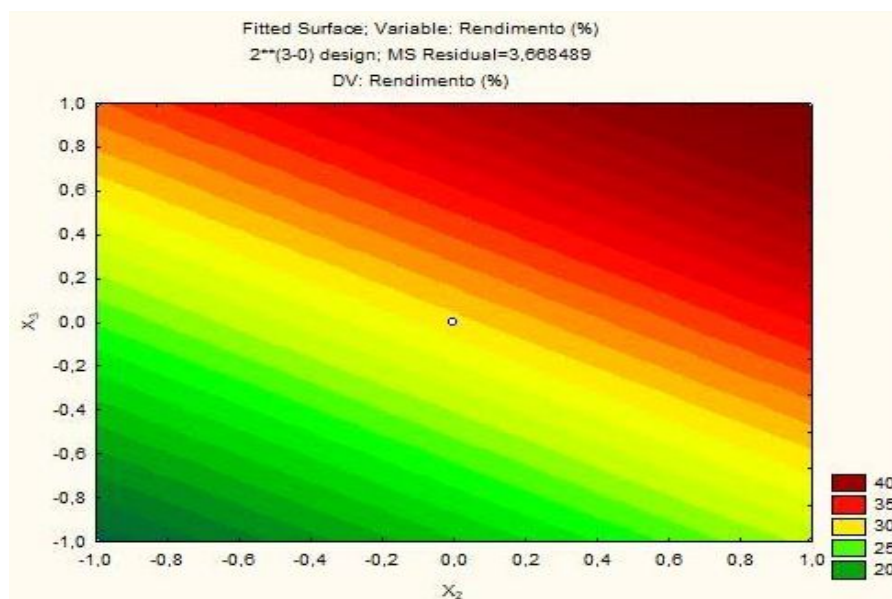


Figura 4. Curva de contorno para o Rendimento (%) em função dos parâmetros temperatura (X_1) e razão solvente/polpa (X_3)

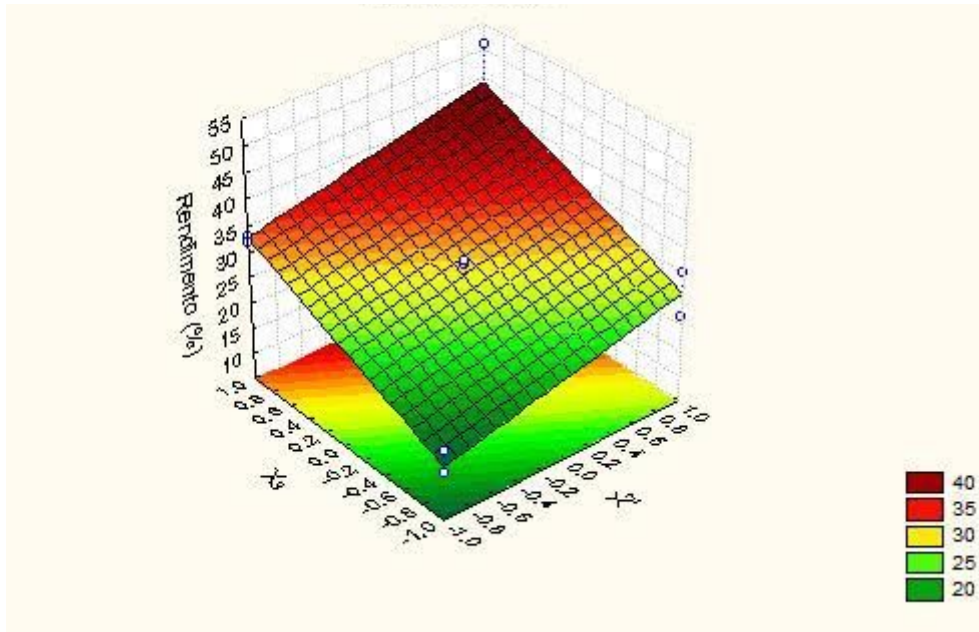


Figura 5. Superfície de resposta para o Rendimento (%) em função do tempo (X_2) e razão solvente/polpa (X_3)

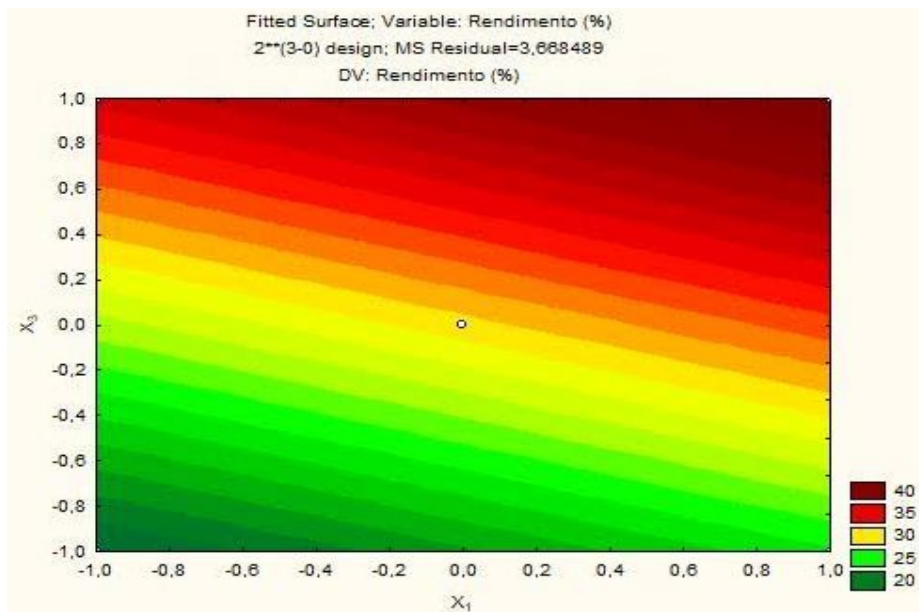


Figura 6. Curva de contorno para o Rendimento (%) em função dos parâmetros tempo (X_2) e razão solvente/polpa (X_3)

As figuras 1 e 2 representam como o rendimento se comporta à medida em que a temperatura e o tempo variam. Pode-se observar que em ambos o rendimento é crescente a medida que se aumenta os valores dos parâmetros. Na Tabela 3, observa-se que o efeito de interação entre

estes parâmetros é estatisticamente significativo, logo eles devem ser analisados em conjunto. A Figura 7 mostra o comportamento sinérgico entre estes dois fatores.

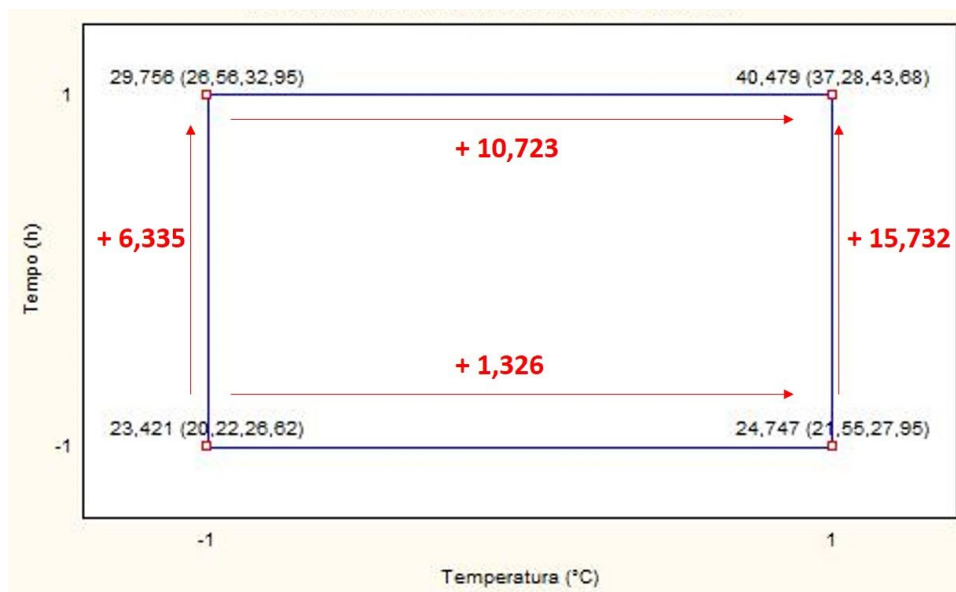


Figura 7. Gráfico quadrado das médias previstas para o rendimento em função da temperatura e do tempo de extração.

Observa-se que quando se aumenta o tempo de extração, ocorre um aumento de 6,33% no rendimento; já quando essa elevação no tempo ocorre no nível + 1 de temperatura (65 °C), a porcentagem sobe para 15,73%, ou seja, o efeito é mais pronunciado. Essa interação é mais fortemente observada quando se faz um aumento na temperatura, sendo o efeito mais pronunciado quando a elevação da temperatura ocorre no nível +1 para o tempo (6 h) (aumentos de 1,33% e 10,72% no rendimento, respectivamente). Estes resultados indicam uma forte relação entre o tempo e a temperatura de extração.

As Figuras 3 e 4 ilustram como o rendimento se comporta à medida em que a temperatura e a razão solvente/polpa variam. A medida que cada parâmetro aumenta, observa-se um aumento do rendimento da extração do óleo, sendo que a razão solvente/polpa mostra possuir uma influência maior que a temperatura no processo de extração.

As Figuras 5 e 6 evidenciam como o rendimento se comporta à medida em que a tempo e a razão solvente/polpa variam. Pode-se observar que os dois parâmetros interferem no aumento do rendimento à medida que há crescimento. Rendimentos superiores a 35% são obtidos quando os

fatores possuem valores acima dos pontos centrais, sendo que a razão solvente/polpa possui uma influência mais significativa que o tempo.

O aumento do rendimento com o aumento da temperatura pode ser explicado por um aumento da difusão do solvente na estrutura do sólido devido a uma diminuição da viscosidade do solvente com um aumento da temperatura⁸. Com relação ao tempo, também era esperado o aumento da quantidade de óleo extraído em função do tempo de atuação do solvente na extração, uma vez que a remoção do óleo do interior de células intactas é mais lenta e um tempo maior de contato com o solvente favorece o processo de difusão. Da mesma forma, a difusão do óleo é favorecida pelo aumento da quantidade de solvente, pois a saturação do solvente com o óleo leva mais tempo para ser alcançada.

Dentre os fatores estudados, pode-se ver que a razão solvente/polpa é o parâmetro que tem a maior importância. Quando se aumenta uma unidade de X_3 , que é equivalente a 8,5g de solvente para 1g de polpa, tem-se um aumento de 15,86% no rendimento. O segundo parâmetro que mais influencia é o tempo, aumentando quase 10% a medida que se aumenta o tempo em uma unidade (2,5 h). A temperatura é o que menos tem influência dentre os 3 parâmetros, sendo responsável por 5,45% de aumento, conforme a temperatura é elevada em uma unidade (20 °C).

Resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho, considerando a influência do tempo e temperatura no rendimento de extração do óleo da polpa de abacate são encontrados na literatura⁸, mas para uma faixa de temperatura menor. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que, dentro da faixa estudada, os maiores valores para o rendimento foram obtidos no nível máximo para cada um dos fatores, o que significa que, se houver um valor máximo global para o rendimento considerando os três fatores estudados, ele provavelmente estará além da faixa de valores estudados. Sendo assim, para a otimização do processo de extração, um novo planejamento deveria ser realizado ampliando a faixa de estudos. Neste novo planejamento, novamente os três fatores deveriam ser considerados, uma vez que todos eles são estatisticamente significativos. Porém, deve-se controlar a temperatura, pois pode ocasionar a degradação do óleo da polpa de abacate, resultando em uma matéria-prima com características impróprias para a produção do biodiesel.

Para a produção do biodiesel, considera-se também a necessidade de avaliar a qualidade do óleo extraído, que poderia ser realizada por meio de ensaios como índice de acidez, índice de saponificação e material insaponificável⁸, teor de água e análise de espectro no infravermelho. Estas análises podem ser incluídas como sugestões para trabalhos futuros.

CONCLUSÃO

No desenvolvimento do presente trabalho, foram analisadas as influências das variáveis temperatura, tempo, razão solvente/polpa no rendimento da extração de óleo da polpa de abacate seca utilizando um planejamento fatorial 2^3 completo com três repetições no ponto central. Rendimentos entre 14,19% e 51,13% em relação à massa de polpa seca de abacate foram obtidos. O modelo da regressão foi altamente significativo e a porcentagem de variação explicada foi de 97,79%. Observou-se, ao nível de confiança de 95%, que os três parâmetros são estatisticamente significativos para o processo e que o efeito de interação entre a temperatura e o tempo é também estatisticamente significativo. Considerando a influência das variáveis temperatura e tempo de extração, observou-se um aumento na concentração do óleo extraído com temperaturas e o tempo de extração mais elevadas.

Quanto a relação entre a razão de solvente/polpa, foi observada grande influência desse parâmetro, quanto maior a razão, maior será a quantidade de óleo extraído. Verifica-se que o incremento no valor de todos estes fatores favorece o aumento do rendimento percentual do óleo da polpa do abacate.

Não foi possível determinar em quais condições poderia ser obtido um rendimento máximo global do óleo do abacate, sendo que o valor máximo encontrado neste trabalho foi obtido no nível máximo dos fatores ($T = 65\text{ °C}$, $t = 6\text{ h}$ e $r = 20:1$). Porém, os dados obtidos neste trabalho indicam o caminho para otimizar o processo de extração, sendo que os três fatores devem ser considerados em um novo planejamento.

O óleo extraído do abacate é uma matéria-prima promissora para a produção de biocombustível, sendo necessária, entretanto, uma avaliação da qualidade do material obtido.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos professores E. L. Mantovani, D. F. da Silva, G. Pakuszewski, pelas contribuições dadas para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. SALLET, C. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasile, 2011.
2. OLIVEIRA, E.V.A; TOMAZ, D.; MARIA, L.C.S. *Resumos do 48o Congresso Brasileiro de Química*, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
3. BUOSI, G. M.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2013.
4. DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A.G. *Fuel* **2006**, 90, 773.
5.
<http://aprobio.com.br/2015/11/24/soja-e-a-materia-prima-de-82-do-biodiesel-produzido-no-brasil>, acessada em Junho 2018.
6. http://agencia.fapesp.br/biodiesel_de_abacate/10601/, acessada em Fevereiro 2018.
7. TANGO, J. S.; TURATTI, J. M. Óleo de abacate. In: Ac Campinas: ITAL, 1992. p. 156-192.
8. GALVÃO, A. C.; COPETTI, M.; DAL MAGRO, C.; ILTCHENCO, S.; ROBAZZA, W. S. *Cienc. Nat. (St. Maria, Braz.)* **2013**, 35, 304.
9. .StatSoft, Inc.; *Statistica 7.0 (data analysis software system)*; Estados Unidos, 2004.