



EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DOS SOLÚVEIS DAS FOLHAS FRESCAS DE NIM (*Azadirachta indica*)

C. E. F. BORGES¹, E. U. BUCEK¹, L. T. G. SILVA², J. R. D. FINZER¹

¹ Programa de Pós-Graduação Mestrado Profissional Engenharia Química da Universidade de Uberaba (PPGEQ_MP/UNIUBE)

² Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade de Uberaba (UNIUBE)

RESUMO – A extração sólido-líquido ocorre quando há um gradiente de concentração entre duas fases (solvente e soluto), onde o solvente agrega o solúvel extraído do soluto, até o sistema entrar em equilíbrio de concentração. Dentro desse contexto, a produção de extratos a partir de extração sólido-líquido do vegetal Nim (*Azadirachta indica*), que apresenta potencial contra pragas agrícolas, é relevante para um projeto de melhoria da produção local de inseticida natural na propriedade rural. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo o estudo da extração sólido-líquido de solúveis da folha fresca de Nim, avaliando o equilíbrio das extrações. Foram realizadas 4 extrações ($n=3$ cada) com diferentes massas de folhas frescas de Nim (93 g; 66 g; 30 g e 10 g) em agitador mecânico com superfície cortante. O solvente utilizado foi álcool etílico P.A. 99,6 °GL. Os resultados obtidos para o cálculo do diagrama de equilíbrio mostraram que a quantidade de solvente que passa para a solução lixiviada aumenta progressivamente conforme diminui a massa de um ensaio para outro, além disso, a concentração de soluto na solução lixiviada aumenta, reduzindo a taxa de extração ao longo do processo devido à redução do gradiente de concentração e do aumento da viscosidade da solução.

1. INTRODUÇÃO

O vegetal em estudo, Nim (*Azadirachta indica* A. Juss., Família Meliaceae) (Lorenzi e Matos, 2008), de origem Indiana, têm demonstrado em estudos científicos, ser um vegetal promissor para ser usado como inseticida natural desde a década de 90 (Schmutterer, 1988; Koul *et al.*, 1990; Mordue e Blackwell, 1993; Xie *et al.*, 1994; Neves *et al.*, 2003). Segundo Santos e Andrade (2000) tanto nas sementes como nas folhas, estão presentes compostos biologicamente ativos conhecidos como limonóides, tais como: azadiractina, salanina, melantriol e nimbina, que demonstram habilidade em interromper o desenvolvimento de pragas, além de não ter ação fitotóxica e não degradar o meio ambiente (Council, 1992). Este vegetal é usado amplamente pelos proprietários rurais na forma fresca para a produção local de inseticida natural, justificando seu estudo na forma “in natura”.

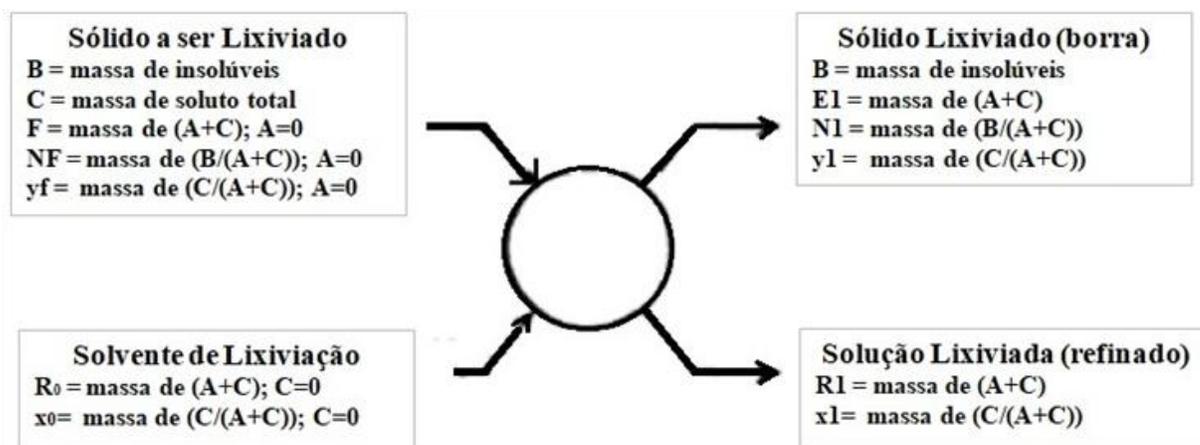
As etapas de um processo de produção industrial são denominadas de operações unitárias, que



abranjem a transferência de massa, de energia, de momento, transporte de sólidos e fluidos, como nos processos de extração (Treybal, 1981). Na extração sólido-líquido ou lixiviação, a separação das frações ocorre devido ao gradiente de concentração entre as duas fases, onde o solvente entra em contato com o sistema (parte sólida) e agrega consecutivamente o solúvel (substância extraível), até o sistema entrar em equilíbrio (Treybal, 1981; Sawada, 2012). Utiliza-se esse procedimento para produzir uma solução concentrada, no intuito de se obter o soluto e ou retirar impurezas do sólido, (Richardson *et al.*, 2002).

As extrações sólido-líquido em batelada consistem em um sistema que envolve a variável (N), a torta ou “slurry” e contém sólidos insolúveis (B) imersos no solvente (A) e soluto (C), sendo representado como $N = \text{massa de (B)} / \text{massa ((A)+(C))}$. O soluto (C) no extrato é representado por uma fração mássica “x” em uma base livre de (B). O soluto (C) no sólido filtrado é representado por uma fração mássica “y” e deve conter o soluto que foi disperso na solução aderida e o soluto adsorvido no sólido em uma base livre de (B) (Valduga *et al.*, 2003). A Figura 1 demonstra toda a operação em batelada, sendo elas: o sólido a ser lixiviado, o solvente de lixiviação, o sólido lixiviado e a solução lixiviada (Treybal, 1981).

Figura 1 - Lixiviação em etapa única.



Fonte: (Treybal, 1981).

Os vegetais são constituídos por células de composição orgânica, o material desejado a ser extraído normalmente está em seu interior, e ao entrar em contato com o solvente, mantendo-se as células intactas, a extração ocorre pela ação osmótica do soluto ao longo da parede celular, promovendo um processo lento, tornando-se inviável para a indústria. Para amenizar a lentidão do processo de extração com os vegetais nas indústrias, eles são previamente secos antes da extração, além disso, há a ruptura da parede celular através do uso de equipamentos cortantes, permitindo a ação direta do solvente no soluto (Treybal, 1981), acelerando o processo de extração.

De uma forma geral, pode-se dizer que o sucesso da extração depende da escolha do solvente, da taxa de difusão descrita pela segunda lei de Fick (Bird, 2006), como demonstrado na Equação (1), onde, quanto maior for o gradiente de concentração, maior será o coeficiente de difusão e também do preparo do sólido, sendo que o menor diâmetro de partícula, a princípio, mais eficiente será a



transferência de massa. Sabe-se que altas temperaturas aumentam a solubilidade, porém, deve-se ter cuidado com a degradação de determinados compostos termolábeis do vegetal, que podem ser de interesse no efeito biológico desejado (Bergs *et al.*, 2013). Na relação de equilíbrio de concentração, que ocorre na lixiviação presume-se que há uma quantidade de solvente capaz de dissipar todo o soluto do sólido no líquido. Dessa forma, o equilíbrio é obtido quando o soluto é dissolvido totalmente e a concentração da dissolução seja homogênea (McCabe *et al.*, 2005).

$$\frac{\partial CA}{\partial t} = DAB\nabla^2 CA \quad (1)$$

Dentro desse contexto é fundamental definir a operação de extração para cada produto estudado, posto que cada vez mais busca-se o aprimoramento da cadeia produtiva através de um melhor aproveitamento dos equipamentos, da redução de custos e do gasto energético, fazendo com que a operação seja executada de forma sistemática, gerando produtos de alta qualidade para atender a demanda do mercado (Grutzner *et al.*, 2016). Além disso, de acordo com os dados da literatura observa-se que, os resultados da extração e dos efeitos biológicos dos produtos obtidos variam de acordo com a relação massa/solvente, tipo de solvente e tipo de operação.

O objetivo deste trabalho é aprimorar o estudo do vegetal Nim como utilizado nas propriedades rurais, através da extração sólido-líquido de solúveis totais de folhas frescas, levando em consideração a quantidade de extrato seco e o equilíbrio de extração.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O vegetal utilizado neste estudo foi obtido em área de cultivo na Fazenda do Complexo Agronelli, situada a 32,8 Km de Uberaba (Rodovia BR-050). A coleta das folhas de Nim foi realizada aleatoriamente no período chuvoso (novembro de 2016), de 20 indivíduos arbóreos, seguido de seleção, fracionamento e armazenamento a -20 °C.

A determinação da umidade foi realizada pelo método gravimétrico a 105°C a partir de 9 g de folhas frescas de Nim (n=6), até massa constante (Brasil, 2010). O cálculo da umidade em gramas foi determinado através da diferença entre a massa da folha fresca e a massa da folha desidratada (massa constante). A umidade em porcentagem foi determinada de acordo com a equação (2). O desvio padrão e o coeficiente de variação dos dados obtidos foram determinados pelo programa Microsoft® Excel™.

$$\text{Umidade \%} = \frac{(\text{folha fresca}) - (\text{folha seca})}{\text{folha fresca}} \times 100 \quad (2)$$

As extrações sólido-líquido foram realizadas em bateladas, com álcool etílico P.A. 99,6 °GL (400 mL/ensaio) e repetição (n=3/ensaio) empregando agitação mecânica com superfície cortante (recipiente em inox METVISA® Metalúrgica Visa LTDA, capacidade para 10 litros, com 47 cm de



altura, 15,5 cm de diâmetro interno inferior e 21 cm de diâmetro interno superior, com 4 chicanas de 26 cm de altura partindo da base, potência de 368 W, com rotação de 3450 rpm e hélice em espiral de 4 cm de comprimento, com 6 pás, sendo 4 no mesmo plano e duas dispostas no plano inferior, alternadas, com superfície cortante).

Foram utilizadas para a construção do diagrama de equilíbrio 93; 66; 30 e 10 gramas de folhas frescas de Nim. Após cada extração a solução lixiviada foi filtrada e seca em estufa 105°C por 48 horas. Quantificou-se a massa de extrato seco em balança analítica com resolução 0,0001g.

Os cálculos de equilíbrio do presente trabalho foram efetuados conforme demonstrado na Figura 1 no item 1 onde foi considerado: o sólido a ser lixiviado, o solvente de lixiviação, o sólido lixiviado e a solução lixiviada. Esses cálculos foram efetuados em base livre de água. Para retirar a massa de água tanto do sólido lixiviado, quanto da solução lixiviada, quantificou-se a massa de água na entrada desse sistema a partir da umidade das folhas frescas de Nim e da quantidade em massa de água presente no álcool. A água transferida para a solução lixiviada foi quantificada a partir de destilação simples da solução, realizada com balão de destilação, chapa aquecedora, termômetro para controle da temperatura (100 °C), água corrente para resfriamento, condensador e béquer coletor. A solução lixiviada (322 g) foi obtida a partir de exatamente 60 g de folhas frescas de Nim e o teor de água foi verificado com alcoômetro de Gay Lussac.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de umidade das folhas frescas de Nim obtido foi de 75,032 % com um coeficiente de variação (CV) de 1,337 % (Tabela 1). O valor de umidade obtido está entre os estudos de Emerenciano e colaboradores (2013), que obteve 63,0% de umidade e o estudo de Parckert (2010), que obteve 88,33%.

Tabela 1 – Análise do teor de umidade da folha de Nim, após secagem a 105°C.

	Ensaio						Média	CV*
	n1	n2	n3	n4	n5	n6		
Folha (g) Fresca	9,272	7,516	8,085	9,258	11,386	9,556	-	-
Folha (g) desidratada	2,444	1,766	1,973	2,471	2,861	2,268	-	-
Umidade (g)	6,828	5,750	6,112	6,787	8,525	7,288	-	-
Umidade (%)	73,641	76,503	75,597	73,310	74,873	76,266	75,032	1,337

* CV – Coeficiente de variação

A água presente na folha fresca de Nim interfere no processo de extração, uma vez que essa interage com o solvente e é extraída juntamente com o soluto. Por essa razão, conforme descrito por



Valduga e colaboradores (2003), na indústria de alimentos e produtos farmacêuticos é comum o uso de diferentes espécies vegetais desidratadas em seus processos produtivos.

Para realizar o diagrama de equilíbrio, foi feita uma extração com 60,000 g de folhas frescas de Nim com 400 mL de etanol a 99,6° GL, e obteve-se 322,000 g de solução lixiviada sem soluto. Essa solução foi destilada até o extrato secar no balão a fim de quantificar a massa de água que é transferida para a solução lixiviada.

O alcoômetro Gay Lussac registrou que o teor de álcool na solução destilada foi de 94,9 °GL. Convertendo esse teor para % massa, obteve-se 92,342% em massa de álcool e 7,657% em massa de água. A massa de etanol 99,6° GL utilizada para fazer a extração foi de 318 g, sendo 1,272 g de água presente nessa massa de etanol. Dessa forma, para 322,000 g de solução lixiviada (sem soluto) 24,665 g é água (no refinado), portanto, 33,520% da água total do sistema foram transferidas para a solução lixiviada. Após realizar o esgotamento dos solutos solúveis em etanol 99,6° GL das folhas frescas de Nim determinou-se a quantidade de solutos totais (média) das folhas (C). A massa de água da folha que entra no sistema foi determinada com base na umidade da folha fresca de Nim (75,032%). A partir disso calculou-se: sólido a ser lixiviado; solvente de lixiviação; solução lixiviada (refinado); sólido lixiviado (borra).

- Sólido a ser lixiviado:

De acordo com a Tabela 2 observa-se que conforme a massa de folha é reduzida, reduz-se também a quantidade de soluto solúvel.

Tabela 2 – Resultados obtidos para o sólido a ser lixiviado em relação aos 4 ensaios.

Variáveis	Massa da folha (Mf):			
	93 g	66 g	30 g	10 g
Massa de água na folha (Maf)	69,7800 g	49,5211 g	22,5096 g	7,5032 g
C no sólido a ser lixiviado	3,5080 g	3,2250 g	1,4659 g	0,4887 g
B: $Mf - (Maf + C)$	19,7120 g	13,2539 g	6,0245 g	2,0081 g
F: $(A + C)$; A=0	3,5080 g	3,2250 g	1,4659 g	0,4887 g
NF: $(B / (A + C))$; A=0	5,6191 *	4,1097 *	4,1097 *	4,1090 *
y1: $(C / (A + C))$; A=0	1,0000 *	1,0000 *	1,0000 *	1,0000 *

*Valores adimensionais.

- Solvente de lixiviação:

A Tabela 3 demonstra os dados obtidos em relação à etapa de solvente de lixiviação. Para essa etapa, determinou-se a quantidade em massa de solvente utilizado e a quantidade de massa de água



presente nesse solvente. Os valores de água presente no solvente foram determinados a partir da massa de solvente e a porcentagem de água de presente no álcool determinada pelo fabricante.

Tabela 3 – Resultados obtidos para o solvente de lixiviação em relação aos 4 ensaios.

Variáveis	Massa da folha (Mf):			
	93 g	66g	30g	10,000 g
Massa de solvente (A)	317,6667 g	317,0000 g	317,0000 g	316,3333 g
Massa de água no solvente:	1,2706 g	1,2680 g	1,2680 g	1,2653 g
Massa A (base livre de água):	316,3960 g	315,7320 g	315,7320 g	315,0679 g
R0: (A+C); C=0	316,3960 g	315,7320 g	315,7320 g	315,0679 g
x0: (C/(A+C)); C=0	0,0000 *	0,0000 *	0,0000 *	0,0000 *

*Valores adimensionais.

- Solução lixiviada (refinado):

A Tabela 4 demonstra os dados obtidos em relação à etapa de solução lixiviada (refinado). Para calcular a quantidade de solvente e soluto na solução lixiviada em base livre de água, determinou-se a quantidade de água presente nessa solução a partir dos dados obtidos na destilação simples.

Tabela 4 – Resultados obtidos para a solução lixiviada em relação aos 4 ensaios.

Variáveis	Massa da folha (Mf):			
	93 g	66 g	30 g	10 g
Massa de solução lixiviada	217,6667g	241,3333 g	276,6667 g	293,3333 g
C na solução lixiviada:	1,7547 g	1,2053 g	1,1113 g	0,2633 g
Massa de solução (base livre de C):	215,9120 g	240,1280 g	275,5554 g	293,0700 g
Massa de água na solução	25,6503 g	20,2427 g	10,5537 g	3,7512 g
Massa de A (base livre de água):	190,2617 g	219,8853 g	265,0017 g	289,3180 g
R1: (A+C):	192,0164 g	221,0906 g	266,1130 g	289,5821 g
x1: (C/(A+C))	0,0093 *	0,0054 *	0,0041 *	0,0009 *

*Valores adimensionais.

A partir dos dados obtidos observa-se que a quantidade de solvente (A) que passa para a solução lixiviada aumenta progressivamente conforme diminui a massa de um ensaio para outro. Isso ocorre, pois a viscosidade da solução proveniente da extração com 93 g é superior à obtida nas demais extrações com quantidades menores de massa de folha, fato que pode ser verificado também com a redução dos sólidos solúveis (C) na solução lixiviada conforme é reduzida a massa de folha.



De acordo com Richardson e colaboradores (2002), a viscosidade do solvente líquido para a extração sólido-líquido deve ser baixa afim de que o mesmo possa escoar. Além disso, no decorrer da extração, a concentração de soluto na solução lixiviada aumenta o que leva a redução da taxa de extração devido à redução do gradiente de concentração e concomitantemente a solução lixiviada torna-se mais viscosa.

- Sólido lixiviado (borra):

A Tabela 5 demonstra os dados obtidos em relação à etapa de sólido lixiviado (borra). Para determinar a quantidade de água no sólido lixiviado (Equação 3), efetuou-se um balanço de água do sistema:

$$\text{Água da Folha (g)} + \text{Água do Solvente (g)} = \text{Água da Borra (g)} + \text{Água do Refinado (g)} \quad (3)$$

Tabela 5 – Resultados obtidos para o sólido lixiviado em relação aos 4 ensaios.

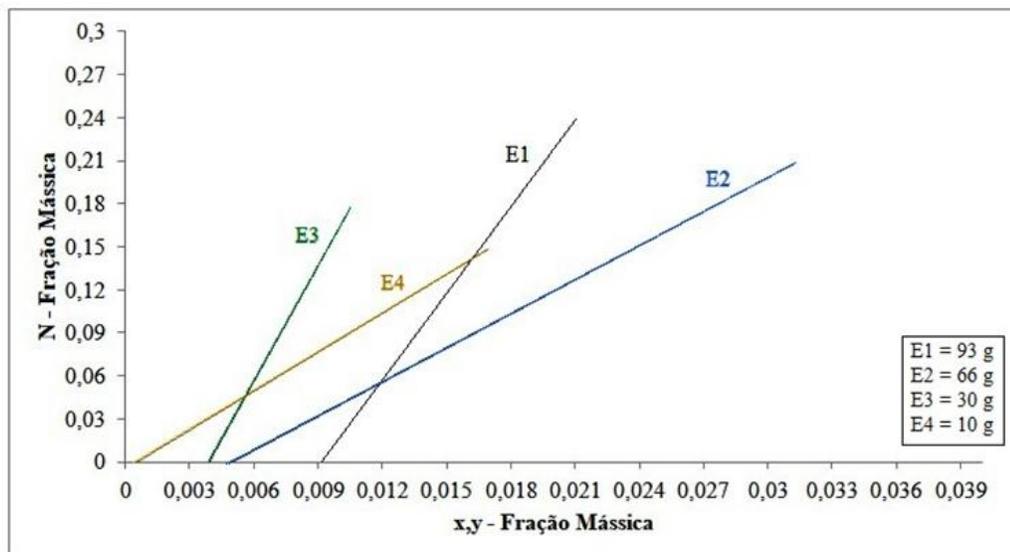
Variáveis	Massa da folha (Mf):			
	93 g	66 g	30 g	10 g
Massa de água na borra	45,4003g	30,5464g	13,2239g	5,0173g
C na borra (C total – C extraído)	1,7533 g	2,0197g	0,3546g	0,2254g
B (inerte)	19,7120 g	13,2539g	6,0245g	2,0081g
Massa de A+B+C borra+água	147,0000g	105,6667g	45,0000g	19,6667g
Massa de A (solvente no sólido lixiviado)	80,1344g	59,8467g	32,9197g	12,4159g
E1: (A+C)	81,8877g	61,8664g	33,2743g	12,6413g
N1: (B/(A+C))	0,2407 *	0,2142 *	0,1810 *	0,1588 *
y1: (C/(A+C))	0,0214 *	0,0326 *	0,0106 *	0,0178 *

*Valores adimensionais.

A análise da Tabela 5 demonstra que y1 é superior ao valor de x1 (Tabela 4; Figura 2), isso se deve ao fato de que a quantidade de soluto extraído na solução lixiviada é inferior à quantidade de soluto presente no sólido lixiviado, porque embora a solução que molha a borra e a que forma a solução lixiviada possuem a mesma concentração, no sólido lixiviado, no interior das partículas, ainda há soluto solúvel. Além disso, observa-se na Figura 2 que as soluções são mais diluídas em relação às menores massas.



Figura 2 - Diagrama de equilíbrio das extrações com folhas frescas de Nim.



5. CONCLUSÃO

As extrações sólido-líquido realizadas operam em equilíbrio de concentração. O cálculo do diagrama de equilíbrio mostrara que a quantidade de solvente (A) que passa para a solução lixiviada aumenta progressivamente conforme diminui a massa de um ensaio para outro, devido ao aumento da viscosidade, quando a massa de folha utilizada é maior, fato que pode ser verificado também com a redução dos sólidos solúveis (C) na solução lixiviada conforme é reduzida a massa de folha.

No decorrer da extração a concentração de soluto na solução lixiviada aumenta o que leva a redução da taxa de extração devido à redução do gradiente de concentração. A água presente na folha fresca interfere no processo de extração, uma vez que essa interage com o solvente e é extraída juntamente com o soluto, conforme descrito na literatura.

Dessa forma, evidencia-se a necessidade do conhecimento do material vegetal a ser trabalho, se seco ou fresco, pois a umidade influencia no processo de extração de solúveis, como demonstrado nesse trabalho.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação Engenharia Química – Mestrado Profissional da UNIUBE pelo apoio financeiro e ao Instituto Agronelli de Desenvolvimento Social IADES e Fazenda Complexo Agronelli pelo material disponibilizado para estudo.



7. REFERÊNCIAS

- BERGS, D.; MERZ, J.; DELP, A.; JOEHNCK, M.; MARTIN, G.; SCHEMBECKER, G. A Standard Procedure for the Selection of Solvents for Natural Plant Extraction in the Early Stages of Process Development. **Chemical Engineering & Technology**, v. 36, n. 10, p. 1739-1748, Oct 2013. ISSN 0930-7516. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000327883500014 >.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. 2 ed. México: 2006. 1062 ISBN 968-1 8-6365-8.
- BRASIL. **Farmacopeia Brasileira**. 5ª ed., v.1, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa, 2010. 546p.
- COUNCIL, N. R. **Neem: A Tree For Solving Global Problems**. Washington, D.C: National Academy Press, 1992.
- EMERENCIANO, D. P.; CRUZ, A. M. F. D.; PEREIRA, J. D. D. S.; MOURA, M. D. F. V.; MACIEL, M. A. M. **Determinação da propriedade antioxidante e teores de minerais presentes nas folhas de Azadirachta indica A. Juss**. Fitos. Rio de Janeiro. 8: 73-160 p. 2013.
- GRUTZNER, T.; SCHNIDER, C.; ZOLLINGER, D.; SEYFANG, B. C.; KUNZLE, N. Reducing Time to Market by Innovative Development and Production Strategies. **Chemical Engineering & Technology**, v. 39, n. 10, p. 1835-1844, Oct 2016. ISSN 0930-7516. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000387054200010 >.
- KOUL, O.; ISMAN, M. B.; KETKAR, C. M. PROPERTIES AND USES OF NEEM, AZADIRACHTA-INDICA. **Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique**, v. 68, n. 1, p. 1-11, Jan 1990. ISSN 0008-4026. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1990CQ24700001 >.
- LORENZI, H.; MATOS, F. J. D. A. **Plantas Medicinais no Brasil: nativas e exóticas cultivadas**. 2. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2008. 544.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. McGraw-Hill, 2005. ISBN 9780072848236.
- MORDUE, A. J.; BLACKWELL, A. AZADIRACHTIN - AN UPDATE. **Journal of Insect Physiology**, v. 39, n. 11, p. 903-924, Nov 1993. ISSN 0022-1910. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1993MK10700001 >.
- NEVES, B. P. D.; OLIVEIRA, I. P. D.; NOGUEIRA, J. C. M. **Cultivo e Utilização do Nim Indiano**. Santo Antônio de Goiás, GO: EMBRAPA - Circular Técnica 62: 1-12 p. 2003.
- PARCKERT, E. D. T. **Processamento de folhas de nim: inativação enzimática e secagem**. 2010. 67 Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos UFU, Uberlândia, MG.
- RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. **Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes**. 5. Oxford, U.K: ButterWorth Heinemann, 2002. ISBN 0 7506 4445 1.
- ROEL, A. R.; VENDRAMIM, J. D.; FRIGHETTO, R. T. S.; FRIGHETTO, N. **Efeito do extrato**



acetato de etila de *Trichilia pallida* SWARTZ (MELIACEAE) no desenvolvimento e sobrevivência da lagarta-do-cartucho. *Bragantia*. Campinas, SP. 1: 53-58 p. 2000.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética de extração e índices de qualidade.** 2012. 128 Engenharia de alimentos, FZEA-USP, Pirassununga.

SCHMUTTERER, H. Potential of azadirachtin-containing pesticides for integrated pest-control in developing and industrialized countries. **Journal of Insect Physiology**, v. 34, n. 7, p. 713-&, 1988. ISSN 0022-1910. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1988P301100026 >.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations.** 3. McGraw-Hill, 1981. ISBN 0-07-066615-6.

VALDUGA, A. T.; FINZER, J. R. D.; MOSELE, S. H. **Processamento de Erva-Mate.** Erechim, RS: EdiFAPES, 2003. 184 ISBN 85-88565-57-9.

XIE, Y. S.; ISMAN, M. B.; GUNNING, P.; MACKINNON, S.; ARNASON, J. T.; TAYLOR, D. R.; TOWERS, G. H. N. Biological-activity of extracts of trichilia species and the limonoid hirtin against lepidopteran larvae. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 22, n. 2, p. 129-136, Mar 1994. ISSN 0305-1978. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1994NC98000003 >.