

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
CENTRO TECNOLÓGICO**

**OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA CABERNET  
SAUVIGNON (*Vitis vinifera*):  
PARÂMETROS DE PROCESSO E MODELAGEM MATEMÁTICA.**

**LUANDA MARIA ABREU SILVA DE CAMPOS**

**Profª Drª Sandra Regina Salvador Ferreira  
Orientadora**

**Florianópolis, SC  
Fevereiro de 2005.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**

**OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA CABERNET**  
**SAUVIGNON (*Vitis vinifera*):**  
**PARÂMETROS DE PROCESSO E MODELAGEM MATEMÁTICA.**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação  
em Engenharia de Alimentos como requisito  
parcial para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia de Alimentos.  
Área de concentração: Desenvolvimento de  
Processos da Indústria de Alimentos.

**LUANDA MARIA ABREU SILVA DE CAMPOS**

**Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra Regina Salvador Ferreira**  
**Orientadora**

**Florianópolis, SC**  
**Fevereiro de 2005.**

“Dedico  
ao meu marido Mário Campos  
pelo amor, apoio, incentivo e paciência”.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida por terem me dado força e coragem para a realização e conclusão deste trabalho.

Ao meu marido Mário Campos a quem dedico esta dissertação por todo amor e companheirismo em todos os momentos de minha vida.

Aos meus pais Maria Auxiliadora e José Lemos, ao meu padrasto Marcelo e aos meus irmãos Felipe, Luiza, Lucas, Marcella e Fernando por terem sempre me apoiado e me amado mesmo estando tão longe.

A toda minha Família, a base de tudo, por estarem sempre orando por mim.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira pela ótima orientação, amizade, companheirismo e valiosas contribuições dadas ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr-Ing Haiko Hense pelas orientações técnicas para a realização dos experimentos.

As minhas super amigas e companheiras de mestrado Aziza Genena e Cíntia Kitzberger pelos momentos difíceis que enfrentamos juntas, pela amizade, compreensão e pelas muitas risadas que compartilhamos.

A minha amiga e fiel escudeira Fernanda Leimann pelos valiosos trabalhos que me ajudaram a executar esta dissertação, pela dedicação e verdadeira amizade.

Aos amigos do LATESC: Eliane Michielin, Giandra Volpato, Gabriela Jahn, Clarice Ávila, Gabriela Neves, Alexandre Beló, Rodrigo Lomonaco, Priscilla Almeida, Rose Dalanhol e Douglas Coral pela amizade e companheirismo durante todo o tempo que passamos juntos.

Ao meu sempre amigo Leandro Danielski pelas valiosas contribuições desde antes do início do meu mestrado e que continuam até hoje, apesar da distância que nos separa.

Aos membros da banca examinadora, pelas sugestões e comentários.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos pelo apoio e suporte fornecidos para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

"Nunca ande pelo caminho traçado,  
pois ele conduz somente até onde os outros foram".

(Alexandre Graham Bell)

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
NOMENCLATURA.....	iv
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. BAGAÇO DE UVA .....	4
3.2. ANTIOXIDANTES .....	6
3.3. EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA – ESC.....	9
3.3.1. Fluidos Supercríticos .....	9
3.4. UTILIZAÇÃO DE CO-SOLVENTES.....	12
3.5. COMPOSIÇÃO DO EXTRATO .....	13
3.6. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	14
3.6.1. Modelo de Sovová.....	17
3.6.2. Modelo Logístico (LM) .....	24
3.6.3. Modelo de Dessorção .....	28
3.6.4. Modelo de Difusão .....	30
3.6.5. Modelo Difusivo de Placa (SSP).....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	35
4.1.1. Unidades de extração.....	35
4.1.1.1. Equipamento 1 .....	36
4.1.1.2. Equipamento 2.....	38
4.2. MATRIZ VEGETAL .....	40
4.2.1. Preparação do leito .....	41
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULAS .....	42
4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	42

---

4.3.2. Densidade real e densidade aparente .....	43
4.3.3. Porosidade do leito fixo de partículas.....	43
4.4. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE (dados preliminares).....	44
4.5. EXTRAÇÃO COM SOLVENTES ORGÂNICOS.....	44
4.5.1. Extração sólido-líquido com maceração em etanol seguida do fracionamento com solventes orgânicos (ESL).....	45
4.5.2. Extração Soxhlet.....	47
4.6. EMPREGO DE CO-SOLVENTE.....	48
4.7. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS EXTRATOS (CG e CG-EM).....	50
4.8. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE .....	51
4.9. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1. TESTES PRELIMINARES .....	55
5.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....	57
5.3. RENDIMENTO GLOBAL DA EXTRAÇÃO ( $X_0$ ).....	59
5.4. SOLUBILIDADE EXPERIMENTAL PRELIMINAR ( $Y^*$ ).....	65
5.5. EXTRAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO .....	67
5.5.1. Rendimento .....	67
5.6. UTILIZAÇÃO DE CO-SOLVENTE (CS).....	69
5.7. ATIVIDADE ANTIOXIDANTE .....	71
5.8. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA .....	75
5.8.1. Identificação dos compostos do óleo de bagaço de uva .....	75
5.8.2. Influência da temperatura e da pressão na composição do óleo de bagaço de uva.....	78
5.8.3. Influência do tempo de extração na composição do óleo de bagaço de uva.....	82
5.8.4. Composição dos extratos obtidos pelos métodos de extração convencional.....	85
5.8.5. Composição do extrato obtido com a utilização de etanol como co-solvente na extração supercrítica.....	88
5.9. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	90
6. CONCLUSÕES.....	101
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
8. PUBLICAÇÕES.....	111



APÊNDICE I – CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA AMOSTRAS DE ÓLEO DE BAGAÇO DE UVA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.....	113
APÊNDICE II – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS COMPOSTOS OBTIDOS NA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BAGAÇO DE UVA.....	118
APÊNDICE III – COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE EXTRAÇÃO EXPERIMENTAIS E MODELADAS PARA OS CINCO MODELOS ESTUDADOS.....	121

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Fluxograma simplificado do processo de fabricação de vinhos.	5
Figura 2	- Curva típica de extração.	22
Figura 3	- Foto da unidade de extração 1 (LATESC).	37
Figura 4	- Esquema da unidade de extração 1 (LATESC).	38
Figura 5	- Foto da unidade de extração 2 (LATESC).	39
Figura 6	- Esquema da unidade de extração 2 (LATESC).	40
Figura 7	- Bagaço de uva congelado (antes da secagem).	41
Figura 8	- Fluxograma da ESL com maceração em etanol seguida do fracionamento com solventes orgânicos.	46
Figura 9	- Foto do rotaevaporador utilizado na ESL.	47
Figura 10	- Esquema do equipamento Soxhlet.	48
Figura 11	- Esquema da unidade de extração 1 com a bomba de CS acoplada.	49
Figura 12	- Foto da bomba de co-solvente acoplada ao equipamento de ESC 1 (detalhe).	50
Figura 13	- Esquema do processo para a determinação da atividade antioxidante.	52
Figura 14	- Influência do tempo estático na ESC do óleo de bagaço de uva: 150 bar/40°C.	56
Figura 15	- Influência da pressão na ESC do óleo de bagaço de uva a 40°C.	57
Figura 16	- Fotografia das partículas de bagaço de uva com aumento de 20 vezes (a) e com aumento de 60 vezes (b).	58
Figura 17	- Curva de extração do óleo de bagaço de uva: 300 bar/60°C.	61
Figura 18	- Efeito da pressão na ESC do óleo de bagaço de uva a 60°C.	62
Figura 19	- Efeito da temperatura na ESC do óleo de bagaço de uva a 150 bar.	63
Figura 20	- Efeito da temperatura na ESC do óleo de bagaço de uva a 300 bar.	63
Figura 21	- Inversão das isotermas de rendimento para a ESC do óleo de bagaço de uva.	64
Figura 22	- Curva SAS para determinação da solubilidade preliminar: 200 bar/50°C.	66
Figura 23	- Otimização da concentração CS utilizada na ESC: 150 bar/40°C.	69
Figura 24	- Atividade antioxidante das frações da ESL.	73
Figura 25	- Atividade antioxidante da extração sohxlet.	73
Figura 26	- Atividade antioxidante da ESC com CS.	74
Figura 27	- CG-EM de amostra de óleo de bagaço de uva: 350 bar/40°C/3,33g/min.	76

Figura 28	- CG de amostra de óleo de bagaço de uva: 200 bar/40°C: 0-120 min.	82
Figura 29	- CG de amostra de óleo de bagaço de uva: 200 bar/40°C: 120-240 min.	83
Figura 30	- CG de amostra de óleo de bagaço de uva: 200 bar e 40°C: 240-360 min.	83
Figura 31	- Efeito do tempo de extração na composição do óleo de bagaço de uva: 200 bar/40°C.	85
Figura 32	- CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido na ESL fração hexano.	86
Figura 33	- CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido na extração soxhlet com acetato de etila.	86
Figura 34	- CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido com a utilização de CS na ESC: 150 bar/40°C.	89
Figura 35	- Curvas de extração experimental e modeladas: 200bar/40°C/3,33 gCO <sub>2</sub> /min.	93
Figura 36	- Curvas de extração experimental e modeladas: 150bar/40°C/3,33 gCO <sub>2</sub> /min e 150bar/40°C/11,67 gCO <sub>2</sub> /min.	96
Figura 37	- Curva de extração experimental e modeladas: 150bar/40°C/11,67 gCO <sub>2</sub> /min utilizando diferentes valores de x <sub>0</sub> .	97
Figura 38	- Curvas de extração experimental e modeladas: 150bar/50°C e 200bar/50°C.	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Solubilidade de alguns produtos naturais em CO <sub>2</sub> supercrítico	11
Tabela 2	- Características do sólido para a caracterização do leito de partículas.	59
Tabela 3	- Valores de X <sub>0</sub> obtidos com as respectivas condições experimentais.	61
Tabela 4	- Valores de solubilidade preliminar para o óleo de bagaço de uva – Y*.	66
Tabela 5	- Comparação dos rendimentos: ESC e extrações convencionais.	68
Tabela 6	- Comparação dos rendimentos obtidos com as diferentes técnicas de extração.	70
Tabela 7	- Comparação da atividade antioxidante máxima.	72
Tabela 8	- Componentes identificados no óleo de bagaço de uva.	77
Tabela 9	- Composição do óleo de bagaço de uva e suas respectivas percentagens de área dos picos dos componentes identificados.	80
Tabela 10	- Composição do óleo de bagaço de uva e suas respectivas porcentagens em µg dos componentes identificados.	81
Tabela 11	- Área dos picos dos componentes identificados nos diferentes tempos de extração: 200 bar/40°C.	84
Tabela 12	- Áreas dos picos dos componentes identificados nas extrações de óleo de bagaço de uva com solventes orgânicos.	87
Tabela 13	- Composição do óleo de bagaço de uva, utilizando 15% de etanol como CS na ESC.	89
Tabela 14	- Condições experimentais para a ESC do óleo de bagaço de uva.	91
Tabela 15	- Parâmetros ajustados para o modelo de Sovová na modelagem das curvas de extração do óleo de bagaço de uva.	92
Tabela 16	- Parâmetros ajustáveis: Modelo LM (b; t <sub>m</sub> ); Modelo de Dessorção (k <sub>d</sub> ); Modelo SSP (D <sub>m</sub> ) e modelo de difusão (D), para a ESC do óleo de bagaço de uva.	93
Tabela 17	- Erros médios quadráticos entre os resultados experimentais e modelados das curvas de extração do óleo de bagaço de uva.	94

## NOMENCLATURA

- T - Temperatura de extração, (°C);  
 P - Pressão de extração, (bar);  
 x - Razão mássica de soluto na fase sólida, (g<sub>óleo</sub>/g<sub>sólido</sub>);  
 y - Razão mássica de soluto na fase fluida, (g<sub>óleo</sub>/g<sub>solvente</sub>);  
 t - Tempo, (s);  
 h - Coordenada axial, m;  
 H - Comprimento total do leito de extração, (m);  
 U - Velocidade superficial do solvente, (m/s);  
 u - Velocidade intersticial do solvente, (m<sup>3</sup>/s);  
 ρ<sub>s</sub> - Densidade da fase sólida, (kg<sub>sólido</sub>/m<sup>3</sup>);  
 ρ<sub>f</sub> - Densidade da fase fluida (kg<sub>solvente</sub>/m<sup>3</sup>);  
 J (x,y) - Taxa de transferência de, massa interfacial (kg/m<sup>3</sup>.s);  
 O - Massa de soluto extraível, (g);  
 P - Massa de soluto de fácil acesso, (g);  
 K - Massa de soluto de difícil acesso, (g);  
 N - Massa de sólido inerte, (g);  
 X<sub>0</sub> - Rendimento global da extração, (%);  
 x<sub>0</sub> - Razão mássica inicial de soluto extraível, (g<sub>óleo</sub>/g<sub>sólido inerte</sub>);  
 (x<sub>0</sub>)<sub>est</sub> - Razão mássica inicial de soluto extraível obtida a partir dos valores de X<sub>0</sub>,  
 (g<sub>óleo</sub>/g<sub>sólido inerte</sub>);  
 (x<sub>0</sub>)<sub>exp</sub> - Razão mássica inicial de soluto extraível obtida a partir das curvas de  
 extração, (g<sub>óleo</sub>/g<sub>sólido inerte</sub>);  
 x<sub>p</sub> - Razão mássica de soluto de fácil acesso, (g<sub>óleo</sub>/g<sub>sólido inerte</sub>);  
 x<sub>k</sub> - Razão mássica de soluto de difícil acesso, (g<sub>óleo</sub>/g<sub>sólido inerte</sub>);  
 k<sub>Y<sub>a</sub></sub> - Coeficiente de transferência de massa na fase fluida, (s<sup>-1</sup>);  
 k<sub>X<sub>a</sub></sub> - Coeficiente de transferência de massa na fase sólida, (s<sup>-1</sup>);  
 Y\* - Concentração de equilíbrio (solubilidade), (g<sub>óleo</sub>/g<sub>solvente</sub>);  
 Y - Concentração normalizada de soluto na fase solvente;

---

$Z$	-	Parâmetro do período CER;
$z$	-	Coordenada adimensional;
$z_w$	-	Coordenada adimensional na posição entre extração rápida e lenta;
$r$	-	Concentração adimensional na fase sólida;
$r_0$	-	Concentração adimensional na fase sólida considerando o teor inicial de óleo;
$\tau$	-	Adimensional do tempo;
$k$	-	Parâmetro do modelo de Lack;
$m_{\text{extr}}$	-	Massa de extrato, (g);
$t_{\text{CER}}$	-	Duração da etapa de taxa constante de extração - CER, (s);
$t_{\text{FER}}$	-	Duração da etapa de taxa decrescente de extração - FER, (s);
$Q_{\text{CO}_2}$	-	Vazão média do solvente (kg/s);
$W$	-	Parâmetro para o período de taxa de extração lenta;
$M_{\text{CER}}$	-	Taxa de extração na etapa CER, (kg/s);
$Y_{\text{CER}}$	-	Razão mássica do soluto na fase supercrítica na saída da coluna na etapa CER ( $\text{kg}_{\text{extrato}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ );
$\Delta \bar{Y}$	-	Concentração média logarítmica na fase fluida, (g/g);
$\Delta X$	-	Concentração média na fase sólida, (g/g);
$S$	-	Área de seção transversal do leito, ( $\text{m}^2$ );
$\varepsilon$	-	Porosidade total do leito de extração;
$m_t$	-	Massa total de sólidos na coluna de extração, (g);
$m_0$	-	Massa total inicial de soluto na coluna de extração, (g);
$b$	-	Parâmetro ajustável modelo LM, ( $\text{min}^{-1}$ );
$t_m$	-	Parâmetro ajustável modelo LM, ( $\text{min}^{-1}$ );
$k_d$	-	Parâmetro ajustável modelo de dessorção – Constante de dessorção, ( $\text{min}^{-1}$ );
$D_{\text{AB}}$	-	Coefficiente de difusão pseudo binário do soluto no sólido, ( $\text{m}^2/\text{min}$ );
$D$	-	Coefficiente de difusão - modelo de difusão, ( $\text{m}^2/\text{min}$ );
$D_m$	-	Difusividade na matriz sólida - modelo SSP, ( $\text{m}^2/\text{min}$ );
$r$	-	Direção radial, (m);
$\alpha$	-	difusividade térmica, ( $^\circ\text{C}^2/\text{min}$ );
$n$	-	Número inteiro;

- $\delta$  - Espessura das partículas, (m);
- $A_P$  - Área de um paralelepípedo, (m<sup>2</sup>);
- $A_E$  - Área de uma esfera, (m<sup>2</sup>);
- $d_p$  - Diâmetro médio das partículas sólidas, (cm);
- $d_r$  - Densidade real das partículas, (g/cm<sup>3</sup>);
- $d_a$  - Densidade aparente do leito, (g/cm<sup>3</sup>);

## RESUMO

O bagaço de uva, um resíduo obtido a partir do processo de fabricação de vinhos é composto pela semente, casca e engaço da uva. Ele contém compostos, como antioxidantes e ácidos graxos, que não foram totalmente extraídos durante o processo de fabricação do vinho e que são de interesse para as indústrias farmacêuticas, alimentícias e de cosméticos. A recuperação desses resíduos é importante para agregar valor a um subproduto que está sendo pouco aproveitado e que pode gerar sérios problemas ambientais. Assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a qualidade dos extratos de bagaço de uva obtidos a partir da tecnologia supercrítica através da comparação, em termos de rendimento de processo e composição dos extratos, com os extratos obtidos a partir das técnicas convencionais de extração (extração sólido-líquido seguida do fracionamento com solventes orgânicos - ESL e extração soxhlet) e também com o uso de etanol como co-solvente (CS) junto à ESC. Os extratos supercríticos de bagaço de uva foram obtidos numa faixa de pressão de 150 a 300 bar e temperatura de 40, 50 e 60°C com densidade do solvente variando de 0,606 a 0,911 g/cm<sup>3</sup>, sendo o maior rendimento de 4,2% para a condição de extração de 300 bar e 60°C. Os solventes orgânicos utilizados na extração convencional foram: hexano, diclorometano, butanol, acetato de etila e etanol, em ordem crescente de polaridade. O etanol foi utilizado nas concentrações de 10, 15 e 20% em massa como CS na ESC. Foram identificados 13 compostos presentes no extrato de bagaço de uva obtido com a ESC e 6 compostos nos extratos obtidos através da extração convencional. Todos os componentes identificados nos extratos da extração convencional também foram identificados no óleo obtido com a ESC. O uso de CS não aumentou o número de compostos identificados no extrato provavelmente devido às técnicas cromatográficas empregadas para a identificação dos mesmos. Também foi avaliada, através do método DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), a atividade antioxidante (%AA) dos extratos obtidos com as diferentes tecnologias. A fração acetato de etila da ESL apresentou a maior %AA, que foi de 96,59%. Para a descrição da cinética de extração do sistema óleo de bagaço de uva + CO<sub>2</sub> supercrítico foram empregados 5 modelos de transferência de massa: 3 modelos baseados na integração de modelos baseados no balanço de massa diferencial: Modelo de Sovová, proposto por SOVOVÁ (1994); Modelo logístico (LM), apresentado por MARTÍNEZ et al. (2003) e o modelo de dessorção, proposto por TAN & LIOU (1989); e 2 modelos baseados na analogia com a transferência de calor: o modelo SSP,



apresentado por GASPAR et al. (2003) e o modelo de difusão, proposto por Crank e apresentado por REVERCHON (1997). O modelo LM foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de óleo de bagaço de uva com CO<sub>2</sub> supercrítico, onde se obteve um desvio entre as curvas experimentais e modeladas de  $0,04 \times 10^{-2}$  até  $0,87 \times 10^{-2}$ .

**ABSTRACT**

The grape husk is a residue from the process of wine production and is composed by seed, skin and engage of the grape. It contains components that had not been extracted during the wine process and that may present interest for the food, pharmaceutical and cosmetic industries, such as fatty acids and antioxidants. The recovery of these residues is important to add value to a by-product that is being modestly used and that it can generate serious environmental problems. Thus, the present work has as objective to evaluate the quality of grape husk extracts through the comparison, in terms of process yield and composition, of extracts obtained by supercritical technology with the ones obtained by conventional extraction procedures (organic solvent extraction and soxhlet extraction) and also by the use of ethanol as co-solvent (CS) in the supercritical fluid extraction (SFE). The grape husk extracts were obtained by SFE using pressure from 150 to 300 bar and temperatures of 40, 50 and 60°C, with solvent density from 0.606 to 0.911 g/cm<sup>3</sup>, and the highest yield was 4.2% at 300 bar and 60°C. The organic solvents used in the conventional extractions were: hexane, dichloromethane, buthanol, ethyl acetate and ethanol, in crescent order of polarity. Ethanol was used in the concentrations of 10, 15 and 20% w/w, as CS in the SFE. Thirteen (13) components had been identified in the grape husk extracts obtained with SFE and 6 compounds from conventional extracts. The use of CS did not increase the number of identified components, probably due to the chromatographic techniques used for the identification. The antioxidant activity (%AA) was also evaluated through method DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), and applied for extracts obtained by different technologies. The extract obtained with ethyl acetate shown 96.59% of AA, the highest value. For the description of kinetics of extraction of the system the grape husk oil + supercritical CO<sub>2</sub>, five (5) mass transfer models were used: 3 models based on the integration of diferential equations: Sovová's model, presented by SOVOVÁ (1994); Logistic model, presented by MARTÍNEZ et al. (2003) and the desorption model, presented by TAN & LIOU (1989); and 2 models based on the heat transfer analogy: The model SSP, presented by GASPAR et al. (2003) and the diffusion model, proposed by and presented by REVERCHON (1997). The LM model presented the better adjusts to experimental data, with deviation between experimental and modeled curves from 0.04x10<sup>-2</sup> to 0.87x10<sup>-2</sup>.

## 1. INTRODUÇÃO

Métodos tradicionais de extração, incluindo a extração com solventes orgânicos e a hidrodestilação são bastante utilizados para a obtenção de extratos de diversas matrizes vegetais. Porém, essas técnicas geralmente envolvem uma alta temperatura de processo, o que pode ocasionar a destruição de compostos termossensíveis e, além disso, os solventes orgânicos utilizados podem ser prejudiciais à saúde (BE-JEN WANG et al., 2004). Assim, a extração com fluido supercrítico tem sido considerada uma boa opção para a extração e fracionamento de produtos naturais, particularmente para a obtenção de compostos de interesse das indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de alimentos.

A extração supercrítica (ESC) utiliza fluidos supercríticos (FSC) como solventes de extração e seu emprego em processos industriais vem ganhando espaço continuamente, principalmente devido aos fatores ambientais e de qualidade, por se tratar de um processo livre de resíduos tóxicos e não provocar a degradação dos extratos (FERREIRA et al., 1999; SUTTER, 1998).

A ESC é uma técnica que explora o poder de solvatação dos fluidos supercrítico a temperatura e pressões próximas do ponto crítico do solvente. As propriedades dos fluidos supercríticos, especialmente a habilidade de controlar o poder de solvatação, são importantes no processo extrativo pois caracterizam a seletividade da operação. A seletividade do solvente por determinados componentes presentes na mistura (soluto) pode ser variada, mudando-se a temperatura e a pressão dentro da região supercrítica (FERREIRA, 1991; MICHELIN, 2002).

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é o solvente supercrítico mais empregado e, por sua natureza apolar, dissolve preferencialmente compostos apolares. Desta forma, uma alternativa viável para aumentar o espectro de substâncias solúveis no  $\text{CO}_2$  é o emprego de co-solventes para aumentar o rendimento dos processos a alta pressão. Assim, uma forma para minimizar as limitações da extração supercrítica (ESC) e tornar esta tecnologia útil para uma ampla faixa de aplicações é a combinação da extração convencional com a alta pressão mediante o emprego de coadjuvantes à ESC. Estes modificadores são solventes orgânicos normalmente adicionados em pequenas quantidades e que apresentam polaridade intermediária entre o  $\text{CO}_2$  e o soluto de interesse, atuando também no aumento do poder de dissolução de FSC e no controle da seletividade do processo (EKART et al., 1993; KING et al., 1993; BRUNNER, 1994; PASQUEL et al., 2000).

O bagaço de uva, resíduo obtido da fabricação de vinhos, é composto pela semente e pela casca da mesma. Este resíduo contém compostos que não foram totalmente extraídos durante o processo de fabricação do vinho, como antioxidantes, corantes e outros compostos com atividades fitoterápicas, e que são de importância para as indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosméticos.

Dentre os antioxidantes encontrados, destacamos o resveratrol, um polifenol presente no vinho tinto. Sua ação antioxidante protege da oxidação os transportadores sanguíneos do colesterol (LDL), retardando e minimizando o processo de aterosclerose; além de inibir a peroxidação lipídica e diminuir o risco de incidência de doenças cardíacas e hiperlipidêmicas. Também atua contra o câncer, formação de rugas e possui efeito antiinflamatório (SAÚDE NA REDE. Acesso em 19/08/2003). Entre os compostos com atividades fitoterápicas encontrados no bagaço de uva podemos destacar o ácido linoleico, que é um ácido graxo essencial e que desempenha funções importantes no organismo. Possui propriedades antiinflamatórias, antiistamínicas e também pode ser utilizado na prevenção do câncer.

Assim, este trabalho tem como objetivo estudar a ESC de óleo de bagaço de uva empregando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente e comparar em termos de rendimento de processo e composição dos extratos, os resultados obtidos quando se utiliza um co-solvente junto à ESC e também com os extratos obtidos na extração convencional (extração sólido-líquido e soxhlet). Além disso, determinar os parâmetros de processo adequados na ESC para se obter um extrato rico nos compostos de interesse.

A modelagem matemática do processo de extração supercrítica é de grande importância para a determinação de parâmetros de processo. A análise de uma curva de extração para um determinado processo pode ajudar a definir o volume do extrator, a vazão de solvente requerida para uma taxa de extração adequada, entre outros. Deste modo, também é objetivo deste trabalho estudar o fenômeno de transferência de massa através da aplicação de cinco modelos matemáticos que correlacionam através de diferentes mecanismos de transferência de massa as curvas de extração obtidas experimentalmente com as curvas de extração obtidas pelos modelos.

## 2. OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho são:

- Obtenção de compostos com atividade terapêutica a partir do bagaço de uva Cabernet Sauvignon;
- Avaliação do emprego de co-solventes na ESC para aumentar rendimento em compostos selecionados;
- Comparação dos extratos obtidos na ESC com a extração convencional;
- Comparar diferentes modelos de transferência de massa para a descrição das curvas de extração.

### 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinação da solubilidade preliminar ( $Y^*$ ) do soluto (óleo de bagaço de uva) no FSC: utilização de baixas vazões de solvente;
- Avaliação das condições ótimas de extração (T, P e  $Q_{CO_2}$ ) em termos de rendimento de processo;
- Análise da influência dos parâmetros de processo nas curvas de extração: T, P e  $Q_{CO_2}$ ;
- Obtenção de extratos a partir da extração convencional: extração sólido-líquido (ESL) e soxhlet;
- Comparação dos rendimentos de extração para as diferentes técnicas utilizadas;
- Comparação da composição dos extratos para as diferentes técnicas utilizadas;
- Avaliação do efeito do co-solvente no rendimento e na composição da extração;
- Determinação da atividade antioxidante através do método do DPPH (1,1-diphenil-2-picryl hydrazil).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. BAGAÇO DE UVA

O bagaço de uva é um resíduo industrial obtido a partir do processo de fabricação de vinho e é composto pela semente, casca e engaço da uva. Os compostos presentes na uva, como resveretrol, ácido linoleico, ácido palmítico, entre outros, permanecem no bagaço em maior ou menor quantidades, dependendo do processo de fabricação do vinho. Hoje, grande parte do bagaço produzido pelas vinícolas é desperdiçada. Deste modo, é importante explorar subprodutos de vinícolas, como o bagaço, que apresenta propriedades fitoterápicas de importância para as indústrias farmacêuticas, químicas e de alimentos, permitindo assim agregar valor a este resíduo industrial, que atualmente é descartado.

A Figura 1 apresenta um fluxograma simplificado do processo de fabricação de vinhos, obtendo como resíduo o bagaço. Inicialmente, após a colheita e transporte, as uvas são esmagadas e prensadas, dando origem ao mosto. No caso dos vinhos tintos, as cascas são conservadas e nos brancos elas são dispensadas. A fermentação do mosto constitui a fase principal do processo de vinificação. Trata-se de um fenômeno onde os açúcares contidos nas uvas são transformados em álcool sob a ação de leveduras selecionadas. A fermentação é conduzida em tonéis de madeira ou aço inox a uma temperatura de 25°C a 30°C. Passadas 6 horas, a fermentação encontra-se “tumultuosa”. Nesta etapa ocorre um grande desprendimento de gás carbônico e elevação da temperatura do meio. A fermentação “tumultuosa” com a parte líquida e a parte sólida (cascas e sementes) em toneis ou recipientes com movimento automático (vinimatic) é chamada de maceração, a qual dura de 48hs a 5 dias. Em seguida é feita a remontagem com a finalidade de expor as cascas à maceração do álcool de modo a extrair os pigmentos que conferem a cor ao vinho (no caso do vinho tinto). A fermentação lenta inicia-se quando o líquido já está separado do bagaço, quando os últimos traços de glicose são transformados em álcool e demais componentes da fermentação. Neste momento o mosto é definitivamente transformado em vinho. Em seguida é feito o corte ou assemblagem, onde vinhos diferentes são separados e controlados pelo enólogo responsável pelo processo. A maturação ou envelhecimento é feito em pipas de madeira (preferencialmente carvalho) por um período de 6 meses a 5 anos. Esta é a operação pela qual se deixa o vinho em repouso para que se processe a clarificação e se desenvolvam as suas

propriedades degustativas e aromáticas, responsáveis pelo buquê do vinho. Por último é feito o engarrafamento e, dependendo do tipo de vinho, também pode ser feito o envelhecimento na garrafa que pode ter duração de 1 mês a vários anos (ACADEMIA DO VINHO. Acesso em 20/03/03).

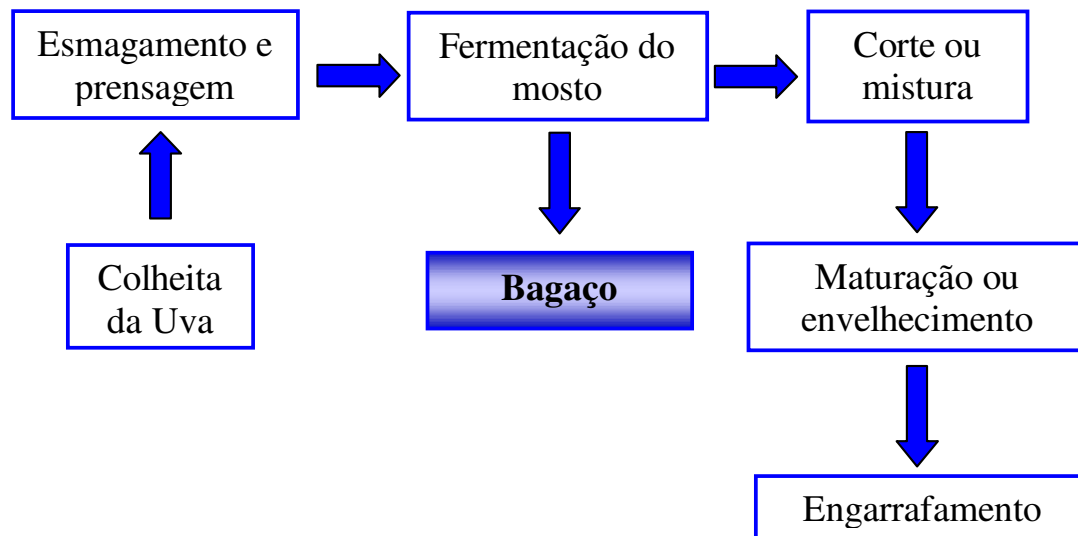


Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo de fabricação de vinhos.

O bagaço de uva é composto pela semente, casca e engaço da mesma. A semente da uva é composta aproximadamente de: 40% fibra, 16% óleo, 11% proteínas, 7% compostos fenólicos complexos (taninos), açúcares, sais minerais, etc. Ela é rica em óleo essencial, o qual possui um alto valor agregado, sendo utilizado nas indústrias químicas, de cosméticos e farmacêutica. A casca da uva é uma fonte de antocianidinas e antocianinas, que são corantes naturais e possuem propriedades antioxidantes, são inibidores de lipoperoxidação e também apresentam atividades antimutagênicas. O engaço por sua vez é rico em compostos tânicos, os quais apresentam alto potencial nutracêutico e farmacológico (MURGA et al., 2000).

O bagaço de uva representa um importante subproduto da indústria vinícola. Segundo dados da indústria, na produção de 100 litros de vinho branco obtêm-se 31,7 kg de resíduos e na produção de 100 litros de vinho tinto obtêm-se 25 kg de resíduos. Dos mais de 30 kg de resíduos dos vinhos brancos, aproximadamente 20 kg são de bagaço. Já dos 25 kg de subproduto dos vinhos tintos, aproximadamente 17 kg são de bagaço. Hoje, estes subprodutos estão sendo utilizados como ração animal e como adubo de vinhedos, beneficiando os sistemas agrícolas

familiares e por outro lado permitindo às vinícolas “se livrarem” pela doação ou mesmo venda de um material poluente, sendo que o acúmulo desses subprodutos pode vir a tornar-se um sério problema ambiental (AGRONEGÓCIO: Pesquisa indica uso de resíduo de uva. Acesso em 10 fev. 2005).

No entanto, um destino mais nobre pode ser dado a esses resíduos industriais pela extração de substâncias com propriedades farmacológicas que estão presentes no bagaço de uva como antioxidantes e ácidos graxos. A agregação de valor aos subprodutos de vinícolas pode ser justificada através dos valores comerciais de alguns produtos de importação feitos à base de óleo de uva e seus compostos. Exemplos destes produtos são:

- Resveratrol: US\$ 11,99 – 60 cápsulas de 40 mg cada (VITA COST. Acesso em: 10 fev. 2005);
- Extrato de semente de uva: US\$ 20,99 – 60 cápsulas de 50 mg cada (EDIBLE NATURE. Acesso em: 10 fev. 2005);
- Óleo de semente de uva (*Vitis vinífera*): US\$ 3,69 – 240 ml (FLORAPATHICS. Acesso em: 10 fev. 2005).

Daí a importância de se estudar a extração do óleo de bagaço de uva com CO<sub>2</sub> supercrítico com e sem o uso de co-solvente, e também a extração deste óleo com as técnicas tradicionais de extração com solventes orgânicos. É importante também, comparar os resultados das diferentes técnicas de extração em termos de rendimento de processo e composição dos extratos, visando obter um extrato rico em compostos com propriedades fitoterápicas, o que irá agregar valor ao bagaço de uva, um resíduo industrial de vinícolas e que hoje é pouco aproveitado.

### 3.2. ANTIOXIDANTES

Antioxidantes são utilizados em produtos alimentícios que contém gorduras e óleos para prevenir ou retardar o desenvolvimento da rancidez oxidativa, responsável pela deteriorização desses produtos. A oxidação de insaturações formando hidroperóxidos pode causar problemas com a cor, odor e aroma, que uma vez iniciados podem progredir em taxas exponenciais, dependendo de fatores ambientais como temperatura, composição atmosférica, luz etc. Como a cor, o odor e o aroma são os principais critérios subjetivos utilizados na avaliação da qualidade de produtos, a escolha da embalagem e das condições de estocagem e a inclusão de antioxidantes são fatores que aumentam a vida-de-prateleira dos alimentos. Antioxidantes atuam interferindo



no processo de oxidação, mas não podem eliminar produtos da oxidação que já tiverem sido produzidos (LOULI et al., 2004; HRAS et al., 2002).

Além de agirem na prevenção ou retardamento da oxidação de alimentos, os antioxidantes também exercem importante papel na prevenção ou retardamento das doenças degenerativas (YEPES et al., 2002).

Os radicais livres são moléculas altamente reativas que tendem a associar-se muito rapidamente a outros átomos, desencadeando uma reação química que, ao transferir energia às células dos diversos tecidos humanos, pode danificá-las. O excesso de radicais livres danifica as membranas celulares, debilita o sistema imunológico, podendo alterar, entre outros, o sistema hormonal, bem como favorecer o aparecimento e desenvolvimento de células cancerígenas. A formação de radicais livres está ainda relacionada com o processo de envelhecimento. Há ainda fatores externos que podem igualmente contribuir para a formação de um excesso de radicais livres, como a poluição atmosférica, o fumo, o stress, os resíduos de pesticidas e outras substâncias tóxicas presentes, em alguns dos casos, nos alimentos e bebidas que ingerimos. O elevado consumo de gorduras saturadas, bem como uma alimentação pobre em vegetais e cereais integrais também favorece a formação desses radicais. Os antioxidantes são elementos capazes de anular a ação desses agentes, neutralizando o processo oxidativo que contribui para a origem de doenças crônicas (YEPES et al., 2002; CINTRA & FILHO, 1998).

Os antioxidantes podem ser sintéticos ou naturais. Os antioxidantes sintéticos não impedem a rancificação oxidativa, apenas retardam. Além disso, existem limites para o seu uso pela legislação brasileira em torno de 0,02 % em relação à quantidade de óleo ou gordura presente no alimento. Também é preciso considerar que devido à corrente naturalista existente hoje em dia, há uma certa rejeição à utilização de antioxidantes artificiais. Atualmente está se dando preferência a utilização dos antioxidantes naturais como os tocoferóis e os extratos de plantas (LOULI, 2004; GÓMEZ, 2003; ZENG et al., 2001).

Os antioxidantes sintéticos são provenientes de processos químicos e consistem de derivados fenólicos como: Hidroxi Anisole Butilado (BHA), Hidroxi Tolueno Butilado (BHT), Butil Hidroquinona Terciário (THBQ) e o Propil Galato (PG) (SIMÃO, 1989).

Os antioxidantes naturais são extraídos de produtos vegetais ou derivados e englobam dois grandes grupos: os tocoferóis e os extratos de plantas.

Os tocoferóis são misturas de alfa, beta, gama e delta tocoferóis, obtidos como um co-produto do refino na indústria de óleos vegetais. Estes representam o maior grupo de antioxidantes naturais em uso. São mais caros e menos efetivos que os sintéticos, porém, são incolores e inodoros, lipossolúveis, naturais e não são tóxicos (SARMENTO, 2002).

Os extratos vegetais são obtidos a partir de ervas naturais e condimentos. Os antioxidantes obtidos a partir dos extratos de plantas têm utilização geral, não possuem restrições quanto à aplicação e níveis de uso, são totalmente naturais, existem em formas hidrossolúveis e lipossolúveis e não exigem declaração de concentração (extrato vegetal) no rótulo do produto onde é adicionado, proporcionando uma maior segurança aos consumidores. Como desvantagem, são menos efetivos que os sintéticos, mais caros, e podem guardar resíduos de cor, aroma e gosto de sua origem (TEPE et al., 2005; LEAL et al., 2003; MUKHOPADHYAY, 2000).

Entre as plantas que exibem atividade antioxidante podemos citar o gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe), o alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) e o turmeric (*Curcuma longa* L.) (LEAL et al., 2003). O gengibre é uma planta que pertence à família Zingiberaceae. Produtos obtidos a partir do gengibre como óleos essenciais e oleoresinas são comercializados internacionalmente para uso em alimentos e produtos farmacêuticos. Os gingeróis são compostos presentes na oleoresina de gengibre e que conferem ao gengibre propriedades antiinflamatórias, antimicrobianas e protegem o organismo contra doenças cardiovasculares (ZANCAN et al., 2002). O turmeric é uma raiz da família do gengibre utilizada para dar sabor e cor amarela a vários alimentos como mostarda, pickles e queijos. Os curcuminóides encontrados no turmeric conferem a esta raiz características antioxidantes com propriedades farmacológicas como ação antiinflamatória e anticâncer (LEAL et al., 2003). Extratos de alecrim comercialmente disponíveis exibem uma potente atividade antioxidante, e são frequentemente utilizados em indústrias de alimentos (GÓMEZ, 2003). As propriedades antioxidantes dos extratos da folha de alecrim são atribuídas ao seu grande conteúdo de fenólicos diterpênicos (THORSEN et al., 2003). Há relatos de efeito antioxidante da erva-mate sobre a oxidação do LDL *in vitro* e *in vivo* (SIMÕES et al., 2000). O extrato de própolis possui propriedades anti-séptica, antiinflamatória, antimicrobiana e antioxidante devido principalmente à presença de flavonóides e derivados do ácido cafeico. (CATCHPOLE et al., 2004).

### 3.3. EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA – ESC

Técnicas tradicionais de extração, como a destilação a vapor, a destilação a vácuo, a hidrodestilação, a extração com solventes orgânicos, são hoje adotadas para a obtenção de extratos de produtos naturais. No entanto, essas técnicas requerem um alto custo energético, podem deixar resíduos no produto final, além de degradarem substâncias termicamente sensíveis, pois utilizam altas temperaturas de extração ou de separação da mistura soluto-solvente (BE-JEN WANG et al., 2004). Sendo assim, um método alternativo a essas técnicas de extração é a extração supercrítica (ESC), que é considerada como uma inovação tecnológica pois utiliza fluidos supercríticos como solventes e seu emprego em processos industriais vem ganhando espaço continuamente, principalmente devido aos fatores ambientais e de qualidade envolvidos. Trata-se de um processo livre de resíduos tóxicos, que não provoca a degradação térmica dos extratos e não requer grandes gastos com energia, como ocorre em processos de destilação. Além disso, proporciona uma melhor seletividade e eficiência ao processo e o solvente pode ser facilmente removido no final da extração, principalmente devido às características dos fluidos supercríticos. O uso de fluidos supercríticos tem sido considerado uma ótima opção para a extração e fracionamento de produtos naturais, particularmente para as indústrias de alimentos e farmacêuticas (PEREIRA et al., 2004; JOUYBAN et al, 2002; BRUNNER, 1994).

Atualmente não são encontrados no Brasil dados sobre produção e comercialização de produtos nacionais obtidos com tecnologia supercrítica. No entanto, esta tecnologia pode ser uma alternativa para agregar valor aos resíduos industriais, como os resíduos produzidos pelas vinícolas a partir da fabricação de vinhos, gerando um produto de alto valor agregado, rico em compostos com propriedades fitoterápicas.

#### 3.3.1. Fluidos Supercríticos

Quando um gás é comprimido a uma pressão suficientemente alta, ele torna-se líquido. Por outro lado, se este gás é aquecido além de uma temperatura específica, não importa a pressão de compressão a qual o gás aquecido é submetido, ele não irá se liquefazer. Esta temperatura é conhecida como temperatura crítica e a pressão de vapor correspondente a esta temperatura, é a pressão crítica. Esses valores de temperatura e pressão definem o ponto crítico, que é único para

uma dada substância. Neste estado, a substância é chamada de fluido supercrítico (FSC). Na região acima do ponto crítico, uma pequena mudança na temperatura e pressão do sistema pode provocar uma grande variação nas propriedades do solvente, aumentando ou diminuindo o seu poder de solvatação. O FSC possui algumas propriedades intermediárias entre gás e líquido. A sua difusividade pode ser da ordem de até duas magnitudes maior do que a de líquidos e a sua densidade possui valores próximos à densidade dos gases, facilitando a transferência de massa e tornando a extração mais rápida do que quando utilizamos líquidos convencionais. Além disso, a baixa viscosidade e a baixa tensão superficial permitem que o solvente supercrítico penetre facilmente na matriz vegetal solubilizando o(s) componente(s) a serem extraídos (LEAL et al., 2003; BERNARDO-GIL et al., 2002).

A solubilidade do soluto no fluido supercrítico é afetada pela pressão e temperatura de operação. A solubilidade aumenta com a pressão de operação a uma temperatura constante, devido ao aumento da densidade do solvente. Porém, o efeito da temperatura é mais complexo, pois surge o fenômeno de retrogradação, que indica a inversão das isotermas de solubilidade, e é representada pela influência da pressão de vapor do soluto e da densidade do solvente na solubilidade do soluto no fluido supercrítico. Ou seja, o efeito da temperatura a uma pressão constante, é devido a dois mecanismos: um aumento na temperatura do processo aumenta a solubilidade devido ao efeito da pressão do vapor do soluto e, reduz a solubilidade devido à diminuição da densidade solvente. Estes efeitos opostos resultam na inversão das isotermas de solubilidade (MICHIELEIN et al., 2005). Este comportamento ocorre nas proximidades do ponto crítico, onde pequenas alterações de temperatura e/ou pressão são acompanhadas por grandes variações de densidade do solvente. Em pressões mais elevadas o efeito dominante passa a ser a pressão de vapor do soluto, cujo aumento com a temperatura indica elevação da solubilidade do soluto no solvente. Os valores de pressão que indicam o efeito dominante sobre a solubilidade (densidade ou pressão de vapor) são função do sistema avaliado (soluto e solvente) (MICHIELIN et al., 2005; LÓPEZ et al., 2004; CARVALHO-JUNIOR et al., 2003; LEAL et al., 2003).

O dióxido de carbono -  $\text{CO}_2$  é o fluido supercrítico mais utilizado como solvente na obtenção de extratos de produtos naturais, principalmente para as indústrias de alimentos e farmacêutica. Ele é inerte, seu custo é relativamente baixo, está facilmente disponível em alta pureza, é inodor, atóxico, não inflamável e pode ser facilmente removido do produto final, sem deixar resíduos. Além disso, apresenta temperatura e pressão críticas relativamente baixas

( $T_c=31,1^\circ\text{C}$  e  $P_c=73,8\text{bar}$ ) (BERNARDO-GIL et al., 2002; KIRIAMITI et al., 2002; JOUYBAN et al., 2002; MUKHOPADHYAY, 2000).

A facilidade de extração de compostos com  $\text{CO}_2$  supercrítico depende da presença de grupos funcionais individuais nesses compostos, do seu peso molecular e de sua polaridade. A Tabela 1 apresenta a classificação de alguns produtos naturais de acordo com a sua solubilidade no  $\text{CO}_2$  supercrítico.

Tabela 1 – Solubilidade de alguns produtos naturais em  $\text{CO}_2$  supercrítico.

Muito solúveis	Pouco solúveis	Quase insolúveis
Substâncias não polares e com baixa polaridade (peso molecular < 250). Ex: mono e sesquiterpenos, ácido acético, benzaldeído, hexanol, glicerol, acetatos, etc.	Substâncias com maior peso molecular (< 400). Ex: Substitutos dos terpenos e sesquiterpenos, água, ácido oléico, lipídios saturados com mais de 12 carbonos.	Substâncias com peso molecular acima de 400. Ex: açúcares, proteínas, taninos, ceras, clorofila, carotenóides, amino ácidos, nitratos, pesticidas, etc.

(MUKHOPADHYAY, 2000)

Hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos com polaridade relativamente baixa, como por exemplo, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas e lactonas são extraídos com  $\text{CO}_2$  supercrítico a baixas pressões, em torno de 75 e 100 bar, onde substâncias moderadamente polares, como derivados de benzeno com um grupo carboxílico e dois grupos hidroxilas, são moderadamente solúveis. Compostos altamente polares, com um grupo carboxílico e três ou mais grupos hidroxilas são pouco solúveis. Para a extração de certa classe de compostos, o uso de co-solvente junto ao  $\text{CO}_2$  supercrítico é necessário para aumentar a polaridade e poder de solvatação do solvente. Etanol, acetato de etila e água são os co-solventes mais utilizados para obter produtos para a indústria de alimentos (MUKHOPADHYAY, 2000).

Os antioxidantes podem ser extraídos com sucesso com diferentes solventes orgânicos, como etanol, metanol, acetato de etila e clorofórmio pois estes solventes apresentam características polares o que os torna capazes de solubilizar compostos polares como os antioxidantes. Os compostos antioxidantes possuem característica polar devido à presença de grupos carboxílicos e hidroxilas em suas moléculas as quais possuem o grupo funcional  $-\text{OH}$

capaz de realizar ligações de hidrogênio entre as moléculas do soluto e as moléculas do solvente polar facilitando a solubilização dos antioxidantes e sua conseqüente extração (MORRISON E BOYD, 1996).

### 3.4.UTILIZAÇÃO DE CO-SOLVENTES

A seleção do solvente utilizado na ESC é baseada na habilidade do mesmo em solubilizar composto (s) de interesse. Como o CO<sub>2</sub> é apolar, ele extrai preferencialmente compostos apolares. Desta maneira é importante o uso de co-solventes, empregados em baixas concentrações, se comparado às extrações convencionais com solventes orgânicos, junto à extração supercrítica para aumentar o número de compostos extraídos. Na ESC o volume de co-solvente utilizado é aproximadamente 15 vezes inferior ao volume de solvente orgânico utilizado na extração convencional. Os co-solventes são solventes orgânicos com polaridade intermediária entre o soluto e o CO<sub>2</sub> e atuam aumentando o rendimento do processo e alterando a sua seletividade pela mudança das características do solvente como a polaridade e interações específicas como pontes de hidrogênio, produzindo mudanças significativas na densidade e compressibilidade do CO<sub>2</sub> puro. Os co-solventes são também chamados de modificadores ou enriquecedores. A adição de modificadores orgânicos pode aumentar a eficiência da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico pelo aumento da solubilidade de algumas substâncias, reduzindo sua interação com a matriz sólida ou alterando esta de alguma maneira, o que facilita a remoção dos compostos de interesse da matriz vegetal (LÓPEZ et al., 2004; CATCHPOLE et al., 2004; CAO & ITO, 2003).

Vários são os relatos da importância do uso de co-solventes na ESC, alguns exemplos são descritos a seguir:

TSUDA et al. (1995): estudaram a extração de compostos antioxidantes de tamarindo (3-flavonol) em mistura de etanol e CO<sub>2</sub> supercrítico. Eles utilizaram 10% em volume de etanol e concluíram que tanto o rendimento da extração como a atividade antioxidante do extrato de tamarindo aumentaram com a utilização de etanol como co-solvente.

CAO & ITO (2003): obtiveram um aumento de 4% no rendimento da extração de óleo de semente de uva utilizando 10% de etanol como co-solvente.

LÓPEZ et al. (2004): realizaram a extração de carotenóides de crustáceos com etanol e CO<sub>2</sub> supercrítico. Eles utilizaram etanol como co-solvente nas concentrações de 5, 10, 15 e 20% em massa e verificaram que a máxima eficiência da extração foi obtida empregando 15% de etanol como co-solvente na ESC.

ZANCAN et al. (2002): estudaram a extração de oleoresina de gengibre utilizando CO<sub>2</sub> e etanol e álcool isopropílico como co-solvente, na concentração de 1,17% em massa. Eles verificaram que o rendimento e a velocidade da extração diminuiu com o uso de etanol e álcool isopropílico como cosolvente porém na análise cromatogramática verificaram um aumento da extração de alguns compostos de interesse como os gingerols que possuem atividade antioxidante. Os autores conseguiram uma atividade antioxidante de até 90% com o uso de etanol como co-solvente. Desde modo concluíram que o uso de co-solvente pode ser indicado dependendo das propriedades requeridas para o extrato.

BERNA et al. (2001): relataram que a extração do resveratrol somente com CO<sub>2</sub> supercrítico não é possível. Obtêm-se somente traços do produto, pois este é de natureza polar. Desta maneira é necessário o uso de co-solvente, como o etanol. Sendo assim, BERNA et al. (2001) estudaram a solubilidade do resveratrol em uma mistura de etanol (5 a 15%) e CO<sub>2</sub> supercrítico, como um passo preliminar para o estudo da viabilidade do uso da extração supercrítica para a obtenção de resveratrol a partir de casca de uva e constatou que é necessário o uso de etanol como co-solvente para aumentar a solubilidade do resveratrol no CO<sub>2</sub> supercrítico. Um aumento na concentração de co-solvente de 5 para 7,5% triplicou o valor da solubilidade do resveratrol no CO<sub>2</sub> supercrítico.

Inúmeros solventes orgânicos como etanol, acetato de etila, diclorometano, butanol, entre outros, podem ser empregados como co-solventes em operações de extração a alta pressão. O etanol é o solvente mais utilizado, pois atende as tolerâncias legais permitidas para o uso de solventes orgânicos em insumos para a indústria de alimentos (BERNA et al., 2001; RUIZ, 1999).

### 3.5. COMPOSIÇÃO DO EXTRATO

A composição do soluto obtido em processos de extração, tanto convencional a baixa pressão como com fluido supercrítico, depende de inúmeros parâmetros de processo. Dentre estes

citamos o tipo de solvente utilizado, as condições de operação, como temperatura e pressão de extração, a granulometria e a umidade da matéria-prima utilizada e o tempo de duração da extração. De acordo com o tipo de solvente utilizado na extração obtém-se um extrato rico em compostos polares ou apolares. A qualidade e origem da matéria-prima e sua composição (folhas, talos, sementes, etc) também vão influenciar na composição do extrato obtido.

Outro fator importante e que afeta diretamente a composição do extrato é a condição e armazenamento da matéria-prima e os pré-tratamentos a que ela é submetida. Deste modo, a qualidade do extrato é função da sua composição. A composição do extrato deve garantir resultados satisfatórios para uso em alimentos, cosméticos ou farmacêuticos.

De acordo com BERNA et al. (2001) a concentração de resveratrol em vinhos e casca das uvas é influenciada diretamente pela origem geográfica, variedade da planta, forma de cultivo e o método de fabricação do vinho.

Segundo PASCUAL-MARTY et al. (2001) a determinação do resveratrol tem sido feita por HPLC utilizando detecção UV, detecção fluorimétrica ou detecção eletroquímica. Porém, pode-se também utilizar a cromatografia de camada delgada, a cromatografia gasosa, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e a eletroforese por capilaridade. PASCUAL-MARTY et al. (2001) determinaram a quantidade de resveratrol presente em cascas de uva pelo método de HPLC com detecção UV e constataram que a variedade da uva é um fator importante que afeta no conteúdo de resveratrol.

### 3.6. MODELAGEM MATEMÁTICA

A cinética de extração de solutos a partir de produtos naturais como plantas, sementes, flores, raízes, folhas e outros materiais, consiste na retirada do soluto dos poros ou da matriz celular para a fase solvente (fluido supercrítico) através de mecanismos de transferência de massa. O soluto está ligado à matriz sólida por forças químicas ou físicas, e passa para a fase solvente por dissolução ou dessorção. Então, a mistura soluto/solvente se difunde para a superfície do sólido e se move através de um filme estagnado ao redor da partícula para a fase fluida (GOTO et al., 1998).

Projetos e otimização de processos a alta pressão requerem o conhecimento de parâmetros como solubilidade e coeficiente de transferência de massa, bem como a dependência desses



parâmetros com a densidade do solvente empregado. Para isso necessita-se de informações sobre a termodinâmica do sistema e de informações sobre os aspectos cinéticos do processo. Do ponto de vista termodinâmico é preciso relacionar a concentração de soluto na fase supercrítica como uma função da densidade do solvente e da composição do extrato. Por outro lado, os aspectos cinéticos estão relacionados com a taxa de transferência de soluto das partículas sólidas para a fase supercrítica (SOVOVÁ et al., 2001; DÖKER et al., 2004). A determinação desses parâmetros de processo são de suma importância para a otimização de projetos, pois a análise de uma curva de extração para um determinado processo pode ajudar a definir o volume do extrator, a vazão requerida de solvente para a taxa de extração desejada, a duração da extração para determinada condição de operação, entre outros (MARTÍNEZ, 2002).

Existem dois métodos de extração com fluido supercrítico: o método dinâmico e o método estático. No método dinâmico o solvente escoia continuamente através de um leito de partículas, geralmente sólidos formando um leito fixo, onde o soluto encontra-se presente. O solvente saturado deixa o extrator (célula de equilíbrio) sendo despressurizado à pressão ambiente por uma válvula micrométrica aquecida. À pressão atmosférica o soluto condensa e é coletado. A coleta do soluto pode ser feita no final de um certo tempo ou em intervalos de tempo pré-determinados (DANIELSKI, 2002; McHUGH & KRUKONIS, 1986). A partir do método dinâmico pode-se obter as curvas de extração. O método estático caracteriza-se pelo carregamento simultâneo do soluto e do fluido supercrítico na célula de equilíbrio, permanecendo em contato até que o equilíbrio seja estabelecido (GUIGARD et al., 2001). A mistura presente na célula é preparada previamente, tendo sua composição conhecida. A célula de equilíbrio apresenta janelas para visualização e, para a determinação do equilíbrio, pode-se variar a temperatura mantendo-se a pressão constante ou vice-versa (DANIELSKI, 2002).

As curvas de extração obtidas através do método dinâmico são determinadas pela massa total de óleo extraído como função do tempo de extração ou pela massa total de óleo extraído em função da massa de solvente utilizada ou ainda pela razão mássica da massa de soluto pela massa de sólidos totais versus a razão mássica da massa de solvente utilizada pela massa de sólidos totais (BRUNNER, 1994). A curva de extração pode ser utilizada para determinar parâmetros de processo como: tempo total de extração, caracterização das diferentes etapas da extração (conforme descrito no item 3.6.1) que serão posteriormente empregadas para a determinação do

rendimento global de extração ( $X_0$ ), determinação da solubilidade experimental ( $Y^*$ ) e modelagem da transferência de massa do sistema (SILVA, 2004).

Existem diversos modelos matemáticos na literatura que descrevem as curvas de extração (massa soluto/massa sólido versus massa  $\text{CO}_2$ /massa sólido) obtidas na extração com fluido supercrítico. Esses modelos são baseados na integração do balanço de massa e inúmeros autores fazem considerações para a aplicação dos modelos, como segue (FERREIRA & MEIRELES, 2002; KIRIAMITI et al., 2002; REVERCHON & MARRONE, 2001; CORRÊA et al., 2001; FERREIRA et al., 1999; SOVOVÁ, 1994):

- A temperatura e a pressão de processo são constantes;
- O solvente está livre de soluto na entrada do extrator;
- As propriedades físicas e morfológicas do sólido são constantes ao longo do leito, como porosidade, diâmetro das partículas, conteúdo inicial de óleo, comprimento do leito, e a unidade de extração é considerada cilíndrica com o leito fixo formado pelo sólido pré-tratado;
- A composição do soluto é uniforme durante toda a extração;
- A taxa de fluxo do solvente tem velocidade uniformemente distribuída ao longo de todo o extrator;
- O escoamento é empistonado;
- Existe uma relação de equilíbrio linear entre o sólido e a fase fluida: uma relação linear pode ser usada para definir a concentração de óleo na fase fluida como uma função da concentração de óleo na matriz sólida;
- O transporte intraparticular é descrito por um processo difusional.

Cinco modelos de transferência de massa foram utilizados neste trabalho para modelar as curvas de extração de óleo de bagaço de uva, obtidas na extração com fluido supercrítico. O modelo de Sovová, proposto por SOVOVÁ (1994); o modelo logístico, apresentado por MARTINEZ et al. (2003) e o modelo de dessorção, proposto por TAN & LIOU (1989), são baseados em equações diferenciais de balanço de massa. E dois modelos difusivos: o modelo difusivo de placa (SSP), apresentado por GASPAR et al. (2003) e o modelo de difusão, proposto por Cranck e apresentado por REVERCHON (1997).

Os modelos de transferência de massa avaliados neste trabalho para a descrição das curvas de extração de bagaço de uva são apresentados a seguir.

### 3.6.1. Modelo de Sovová

O modelo de Sovová tem sido muito utilizado para relacionar as curvas de extração de produtos naturais com CO<sub>2</sub> supercrítico, como a extração de oleoresina de camomila (POVH et al., 2001) e a extração de glicosídeos de estévia reubadiana bertonii (YODA et al., 2003), onde o coeficiente de transferência de massa na fase sólida ( $k_{Xa}$ ) foi usado para descrever as curvas de extração. FERREIRA & MEIRELES (2002) utilizaram o modelo de Sovová para ajustar os dados de extração de óleo de pimenta do reino e KIRIAMITI et al. (2002) modelaram os dados da extração de óleo de semente de girassol. Os quatro trabalhos citados acima apresentaram um bom ajuste entre os dados experimentais e os valores correlacionados.

O modelo de Sovová (SOVOVÁ, 1994) relaciona o tempo da extração com fluido supercrítico através das curvas de extração, sendo esta dividida em três etapas (SOVOVÁ 1994; FERREIRA & MEIRELES, 2002; FERREIRA et al., 1993):

- Etapa de taxa constante de extração (CER), onde a superfície externa das partículas está completamente coberta de óleo. Esta etapa é controlada pela convecção, estando na fase solvente a resistência à transferência de massa;
- Etapa de taxa decrescente de extração (FER), onde aparecem falhas na camada superficial de óleo (soluto) que cobre as partículas. Nesta etapa ambos os mecanismos de transferência de massa são importantes, convecção e difusão;
- Período difusional, controlado pela resistência à transferência de massa na fase sólida.

O modelo apresentado por SOVOVÁ (1994) é baseado em balanços de massa que consideram o escoamento axial do solvente com velocidade superficial  $U$  através de um leito fixo de seção transversal cilíndrica. Este modelo assume que o conteúdo de óleo extraível ( $x_0$ ) é dividido em duas partes: óleo de fácil acesso ( $x_p$ ) e óleo de difícil acesso ( $x_k$ ), ou seja, quando a matéria-prima passa pelo pré-tratamento de trituração, algumas células se rompem expondo o óleo que está em seu interior. No entanto, algumas células permanecem intactas, ficando em seu interior um conteúdo de óleo que é difícil de ser extraído, necessitando para tal a difusão do solvente para o interior das células intactas de modo a solubilizar o óleo de difícil acesso. Desta maneira, a primeira etapa de extração é caracterizada pelo coeficiente de transferência de massa na fase fluida e a etapa onde o óleo está dentro das células intactas é caracterizada pelo coeficiente de transferência de massa da fase sólida e a característica do modelo é exatamente

computar as contribuições de cada etapa em termos de quantidade de óleo (CAMPOS et al., 2005; MICHELIN, 2002; MARTÍNEZ, 2002).

Desta maneira, as equações do balanço de massa, propostas pelo modelo de SOVOVÁ (1994) são as seguintes:

Fase sólida:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{-J(x, y)}{\rho_s(1 - \varepsilon)} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Fase fluida:

$$U \frac{\partial y}{\partial h} = \frac{J(x, y)}{\rho_f} \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde  $x$  ( $\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{sólido}}$ ) e  $y$  ( $\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{solvente}}$ ) são as razões mássicas de soluto (concentração) nas fases sólida e fluida respectivamente,  $t$  é o tempo (s),  $h$  é a coordenada axial (m),  $U$  é a velocidade superficial do solvente (m/s),  $\rho_s$  ( $\text{kg}_{\text{sólido}}/\text{m}^3$ ) e  $\rho_f$  ( $\text{kg}_{\text{solvente}}/\text{m}^3$ ) são as densidades da fase sólida e fluida respectivamente,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito e  $J(x, y)$  é a taxa de transferência de massa interfacial ( $\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ).

Como descrito anteriormente, a quantidade de óleo extraível, ou seja, o teor inicial de óleo no sólido (O) é dividido em óleo de fácil acesso (P), que se concentra na superfície do sólido, e óleo de difícil acesso (K), que se encontra no interior das células. A concentração de soluto na fase sólida é descrita através do teor de sólidos totais livre de soluto, ou sólido inerte (N), através das relações:

$$x_0 = \frac{O}{N}; \quad x_K = \frac{K}{N}; \quad x_P = \frac{P}{N} \quad \text{Eq. 3.3}$$

As condições iniciais e de contorno para as equações diferenciais do balanço de massa para as fases sólida e fluida são:

$$x(h, t = 0) = x_0 \quad (\text{C.I. 1}) \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$y(h, t = 0) = 0 \quad (\text{C.I. 2}) \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$y(h = 0, t) = 0 \quad (\text{C.C.}) \quad \text{Eq. 3.6}$$

onde  $x_0$  é a razão mássica inicial de soluto na fase sólida (g/g).

SOVOVÁ (1994) definiu quatro variáveis adimensionais para a solução das equações diferenciais e descrição das curvas de extração, apresentadas como segue:

$$z = \frac{k_{Ya}}{U} h \quad \text{Eq. 3.7}$$

$$\tau = \frac{k_{Ya} \cdot \rho_f \cdot Y^*}{(1 - \epsilon) \cdot \rho_s \cdot x_k} t \quad \text{Eq. 3.8}$$

$$r = \frac{x}{x_k} \quad \text{Eq. 3.9}$$

$$Y = 1 - \frac{y}{Y^*} \quad \text{Eq. 3.10}$$

onde  $z$  é uma coordenada adimensional,  $\tau$  é o adimensional do tempo,  $k_{Ya}$  é o coeficiente de transferência de massa na fase fluida em  $s^{-1}$ ,  $r$  é a concentração adimensional na fase sólida,  $Y^*$  é a concentração de equilíbrio em g/g,  $x_k$  é a razão mássica de soluto de difícil acesso em g/g,  $Y$  é a concentração normalizada de soluto na fase solvente.

A solução da equação 3.2 foi expressa por SOVOVÁ (1994) empregando o modelo de Lack. Este modelo considera três equações para representar a concentração de soluto na fase solvente. Cada equação representa uma etapa do processo, desde a etapa CER até a etapa

difusional. O perfil normalizado de concentração de soluto na fase fluida (Equação 3.2) pode ser expresso pelas seguintes equações, para as três diferentes etapas de extração:

Para  $\tau < \tau_{CER}$

$$Y = \exp(-z) \quad \text{Eq. 3.11}$$

Para  $\tau_{CER} \leq \tau < \tau_{FER}$  e  $z > z_w$

$$Y = \frac{\tau_{CER} \exp(z_w - z)}{\{r_0 - \exp[k(\tau_{CER} - \tau)]\}} \quad \text{Eq. 3.12}$$

Para  $\tau_{CER} \leq \tau < \tau_{FER}$ ,  $z \leq z_w$  e para  $\tau \geq \tau_{FER}$

$$Y = \frac{r_0 \exp[k(\tau - \tau_{CER})]}{\{\exp(r_0 \cdot k \cdot z) + r_0 \exp[k(\tau - \tau_{CER}) - 1]\}} \quad \text{Eq. 3.13}$$

onde  $z$  é uma coordenada adimensional, o subscrito  $w$  indica a coordenada adimensional da posição entre extração rápida e extração lenta;  $r_0$  é a concentração na fase sólida considerando o teor inicial de óleo;  $\tau$  é o adimensional do tempo; e  $k$  é o parâmetro do modelo de Lack proposto por SOVOVÁ (1994), que representa uma constante entre 0 e 1, e indica o fator de extração.

A solução das Equações 3.1 e 3.2, pode ser representada pelas seguintes equações, que descrevem as curvas de extração para as três etapas do processo:

Para  $t < t_{CER}$ : período de taxa constante de extração (CER)

$$m_{ext} = Y^* [1 - \exp(-Z)] Q_{CO_2} \cdot t \quad \text{Eq. 3.14}$$

Para  $t_{CER} \leq t < t_{FER}$ : período de taxa decrescente de extração (FER)

$$m_{\text{ext}} = Y^* [t - t_{\text{CER}} \cdot \exp(z_w - Z)] Q_{\text{CO}_2} \quad \text{Eq. 3.15}$$

Para  $t \geq t_{\text{FER}}$ : período controlado pela difusão:

$$m_{\text{ext}} = N \left\langle x_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left\{ 1 + \left[ \exp \left( \frac{W x_0}{Y^*} \right) - 1 \right] \exp \left[ \left( \frac{W \cdot Q_{\text{CO}_2}}{N} \right) (t_{\text{CER}} - t) \right] \frac{x_k}{x_0} \right\} \right\rangle \quad \text{Eq. 3.16}$$

onde  $m_{\text{extr}}$  é a massa de extrato (g),  $t_{\text{CER}}$  é a duração da etapa constante de extração (s),  $t_{\text{FER}}$  é o período de taxa decrescente de extração (s),  $N$  é a massa de matéria-prima livre de soluto (g),  $Y^*$  é a solubilidade (g/g),  $Q_{\text{CO}_2}$  é a vazão média do solvente (kg/s),  $x_0$  é a razão mássica inicial de soluto na fase sólida,  $x_k$  é a razão mássica de soluto no interior de células intactas e  $W$  é um parâmetro para o período de taxa de extração lenta.

Nas equações do modelo de Sovová pode-se dizer que a quantidade  $Z$  é um parâmetro para o período CER porque esta quantidade ( $Z$ ) é diretamente proporcional ao coeficiente de transferência de massa na fase fluida ( $k_{Y_a}$ ) e este coeficiente controla a taxa de extração no período CER:

$$Z = \frac{N \cdot k_{Y_a} \cdot \rho_{\text{CO}_2}}{Q_{\text{CO}_2} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s} \quad \text{Eq. 3.17}$$

Para a solução do modelo de sovová, é necessário o conhecimento dos seguintes parâmetros (CAMPOS et al., 2005; YODA et al., 2003; MICHIELIN, 2002; POVH et al., 2001):  $M_{\text{CER}}$  que é a taxa de extração na etapa CER (kg/s),  $Y_{\text{CER}}$  que é a razão mássica do soluto na fase supercrítica na saída da coluna na etapa CER ( $\text{kg}_{\text{extrato}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ ) e  $t_{\text{CER}}$  que é a duração da etapa CER (s).

Esses parâmetros podem ser obtidos pelo ajuste simultâneo de duas retas sob a curva de extração (massa de óleo acumulada versus tempo de extração) com o auxílio do pacote estatístico SAS. O parâmetro  $M_{\text{CER}}$  é o valor da tangente ao período CER e a partir do mesmo obtêm-se o valor de  $Y_{\text{CER}}$  através da equação:

$$Y_{CER} = \frac{M_{CER}}{Q_{CO_2}} \quad \text{Eq. 3.18}$$

A Figura 2 apresenta uma curva típica de extração com fluido supercrítico com as três etapas distintas da extração conforme apresentado anteriormente. As duas retas necessárias para a determinação dos parâmetros  $M_{CER}$ ,  $t_{CER}$  e  $Y_{CER}$  também estão representadas na Figura 2.



Figura 2 – Curva típica de extração (BRUNNER, 1994).

As demais restrições e definições são descritas a seguir:

$$t_{CER} = \frac{x_0 - x_k}{Y^* Z} \frac{N}{Q_{CO_2}} \quad \text{Eq. 3.19}$$

$$\frac{z_W}{Z} = \frac{Y^*}{W \cdot x_0} \ln \left\{ \frac{x_0 \cdot \exp\left[\left(\frac{W \cdot Q_{CO_2}}{N}\right)(t - t_{CER})\right] - x_k}{x_0 - x_k} \right\} \quad \text{Eq. 3.20}$$

$$W = \frac{N \cdot k_{xa}}{Q_{CO_2} \cdot (1 - \epsilon)} = k \frac{Z \cdot Y^*}{x_k} \quad \text{Eq. 3.21}$$



$$t_{\text{FER}} = t_{\text{CER}} + \frac{N}{Q_{\text{CO}_2} \cdot W} \ln \left[ \frac{x_k + (x_0 - x_k) \cdot \exp(W \cdot x_0 / Y^*)}{x_0} \right] \quad \text{Eq. 3.22}$$

FERREIRA (1996) modelou o processo de extração de óleo essencial de pimenta-do-reino utilizando o modelo de SOVOVÁ (1994) considerando apenas o processo convectivo à transferência de massa, sendo necessário o ajuste de um parâmetro  $k$  para a avaliação da influência da resistência interna à transferência de massa, pois o coeficiente de transferência de massa foi representado pelo coeficiente da fase solvente para descrever todo o processo de extração, inclusive a etapa difusiva. Este procedimento foi adotado pois, segundo DEAN & KANE (1993), FERREIRA et al, (1999) e MONTEIRO (1999), as duas primeiras etapas do processo de extração representam mais de 70% do processo, sendo que aproximadamente 50% da eficiência do processo é devida à etapa de taxa constante de extração, ou seja, para se obter 99% de recuperação de soluto da matriz sólida, o tempo de extração requerido é aproximadamente 10 vezes maior do que o necessário para uma recuperação de 50% do soluto.

O parâmetro  $k_{Y_a}$  que é o coeficiente de transferência de massa na fase fluida pode ser definido pela seguinte equação (FERREIRA et al., 2002) :

$$k_{Y_a} = \frac{M_{\text{CER}}}{\rho_{\text{CO}_2} \cdot S \cdot H \cdot \Delta \bar{Y}} \quad \text{Eq. 3.23}$$

Sendo:

$$\Delta \bar{Y} = \frac{Y_{\text{CER}}}{\ln \left[ Y^* / (Y^* - Y_{\text{CER}}) \right]} \quad \text{Eq. 3.24}$$

onde  $\Delta \bar{Y}$  é a concentração média logarítmica na fase fluida, (g/g),  $S$  é a área de seção transversal do leito ( $\text{m}^2$ ),  $H$  é o comprimento do leito (m)

POVH et al. (2001) modelaram o processo de extração de oleoresina de camomila, fazendo uma modificação no modelo de Sovová. POVH et al. (2001) definiram o coeficiente de

transferência de massa na fase sólida ( $k_{Xa}$ ) segundo a Equação 3.25, tornando, desta maneira, o modelo capaz de descrever toda a curva de extração sem a necessidade do emprego de um parâmetro ajustável. MICHIELIN (2002) e CAMPOS et al., (2004) também utilizaram a definição proposta por POVH et al. (2001) para modelar as curvas de extração de oleoresina de cavalinha e oleoresina de calêndula, respectivamente. Neste trabalho, para descrever a cinética de extração do óleo de bagaço de uva, também foi utilizada esta definição. Assim:

$$k_{Xa} = \frac{k_{Ya} \cdot \rho_{CO_2} \cdot \overline{\Delta Y}}{\rho_s \cdot \Delta X} \quad \text{Eq. 3.25}$$

Sendo:

$$\Delta X = \frac{(x_p + x_K)}{2} \quad \text{Eq. 3.26}$$

onde  $\Delta X$  é a concentração média na fase sólida (g/g).

### 3.6.2. Modelo Logístico (LM)

Assim como alguns modelos presentes na literatura: modelo de Sovová (SOVOVÁ, 1994), modelo proposto por FRANÇA & MEIRELES (2000) entre outros, o modelo LM se baseia no balanço de massa no leito de extração, considerando um leito cilíndrico com comprimento  $H$  muito maior que o diâmetro, no qual o solvente escoar na direção axial com velocidade  $U$ ; a matéria-prima está distribuída uniformemente ao longo do leito e a temperatura, a pressão e as propriedades físicas de ambas as fases são mantidas constantes durante toda a extração. O acúmulo e a dispersão na fase fluida são negligenciados porque esses fenômenos não têm influência significativa no processo quando comparados aos efeitos de convecção. Deste modo, o balanço de massa no leito de extração, na fase fluida, pode ser simplificado e apresenta-se da seguinte forma:

$$U \frac{\partial y}{\partial h} = \frac{J(x, y)}{\rho_f} \quad \text{Eq. 3.27}$$

onde  $x$  ( $\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{sólido}}$ ) e  $y$  ( $\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{solvente}}$ ) são as razões mássicas de soluto (concentração) nas fases sólida e fluida respectivamente,  $t$  é o tempo (s),  $h$  é a coordenada axial (m),  $U$  é a velocidade superficial do solvente (m/s),  $\rho_f$  ( $\text{kg}_{\text{solvente}}/\text{m}^3$ ) é a densidade da fase fluida e  $J(x,y)$  é a taxa de transferência de massa interfacial ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ).

A condição de contorno é dada pela seguinte equação:

$$y(h = 0, t) = 0 \quad \text{Eq. 3.28}$$

O termo de transferência de massa interfacial  $J(x,y)$  é representado pela equação 3.32:

$$J(x, y) = S = \sum_{i=1}^n S_i \quad \text{Eq. 3.29}$$

Sendo:

$$S_i(t) = \frac{A_i b_i \exp[b_i(t_{mi} - t)]}{\{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]\}^2} \quad \text{Eq. 3.30}$$

onde  $A$ ,  $b$  e  $t_m$  são parâmetros do modelo e o subscrito  $i$  corresponde a um único composto do soluto ou grupo de compostos com características semelhantes.

A elaboração do Modelo Logístico (LM) teve como motivação a necessidade de se tratar o soluto como uma mistura de substâncias, e não mais como um único pseudocomposto como acontece na maioria dos modelos presentes na literatura. Este modelo apresentou uma nova opção de ajuste para a função  $S_i(t)$  presente no modelo de FRANÇA & MEIRELES (2000). Tanto no modelo LM como no modelo de FRANÇA & MEIRELES (2000) a taxa de transferência de

massa interfacial  $J(x,y)$  foi definida como uma função  $S$  que depende da composição do extrato ao longo do processo (MARTÍNEZ at al., 2003).

Integrando a equação 3.27 e utilizando a condição de contorno dada pela equação 3.28, tem-se para a saída do extrator:

$$y(h = H, t) = \frac{H}{u\varepsilon} \sum_{i=1}^n S_i \quad \text{Eq. 3.31}$$

onde  $H$  é o comprimento total do leito de extração,  $u$  é a velocidade intersticial do solvente ( $m^3/s$ ) e  $\varepsilon$  é a porosidade total do leito de extração.

A curva de extração total, representando a massa de óleo em função do tempo, pode ser obtida pela integração da equação 3.31, com a condição inicial da equação 3.32:

$$m(h, t = 0) = 0 \quad \text{Eq. 3.32}$$

$$m(h = H, t) = \int_0^t y Q_{CO_2} dt = \frac{Q_{CO_2} H}{u\varepsilon} \sum_{i=1}^n \int_0^t S_i dt \quad \text{Eq. 3.33}$$

A curva obtida pela resolução da equação 3.33 é a soma das curvas de extração de cada grupo de compostos, que pode ser representada pela seguinte equação:

$$m_i(h = H, t) = \frac{Q_{CO_2} H A_i}{u\varepsilon} \left\{ \frac{1}{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]} - \frac{1}{1 + \exp(b_i t_{mi})} \right\} \quad \text{Eq. 3.34}$$

A princípio o modelo LM possui, para cada grupo de compostos, três parâmetros ajustáveis:  $A_i$ ,  $b_i$  e  $t_{mi}$ . Se a composição do óleo tiver sido determinada experimentalmente, é possível obter o valor aproximado da massa total de cada grupo de compostos:

$$m_{\text{totali}} = \frac{\%m_t}{100} = x_{0i} m_t \quad \text{Eq. 3.35}$$

onde  $m_t$  é a massa total de sólidos na coluna de extração,  $x_0$  é a razão mássica inicial de soluto extraível e  $m_{\text{totali}}$  é a massa total de cada grupo de composto.

Desta forma, o modelo pode ser reduzido a dois parâmetros ajustáveis,  $b$  e  $t_m$ , e a massa de cada grupo de compostos representada pela equação 3.36:

$$m_i (h = H, t) = \frac{x_{0i} m_t}{\exp(b_i t_{mi})} \left\{ \frac{1 + \exp(b_i t_{mi})}{1 + \exp[b_i (t_{mi} - t)]} - 1 \right\} \quad \text{Eq. 3.36}$$

Quando o soluto é considerado como um pseudocomponente, a massa de soluto pode ser descrita como:

$$m_{\text{ext}} (h = H, t) = \frac{m_0}{\exp(bt_m)} \left\{ \frac{1 + \exp(bt_m)}{1 + \exp[b(t_m - t)]} - 1 \right\} \quad \text{Eq. 3.37}$$

Sendo:  $m_0 = x_0 m_t$

onde  $m_{\text{ext}}$  é a massa de óleo extraída (g),  $m_0$  é massa inicial total de óleo (soluto) no leito de extração(g),  $t$  é o tempo de extração (s),  $b$  e  $t_m$  são parâmetros ajustáveis do modelo LM expressos em ( $s^{-1}$ ) e (s), respectivamente. O parâmetro  $t_m$  corresponde ao instante em que a taxa de extração de cada grupo de compostos ou um único pseudocomposto alcançou um máximo (MARTÍNEZ et al., 2003).

Deste modo, embora o modelo LM tenha sido elaborado tendo em vista o extrato como uma mistura de compostos ou grupos de compostos com estrutura química similar, o modelo proposto pode ser aplicado a quaisquer dados experimentais, considerando o óleo como um único pseudocomponente.

MARTÍNEZ et al. (2003) correlacionaram os dados das curvas de extração de gengibre utilizando o modelo logístico (LM). Os autores aplicaram o modelo logístico considerando o soluto como um único componente e também como uma mistura complexa de compostos. Neste caso, a melhor correlação entre as curvas experimentais e as modeladas foi obtida utilizando o modelo LM considerando o soluto como um único pseudocomponente.

CAMPOS et al. (2005) utilizaram o modelo LM para um único grupo de compostos para a modelagem das curvas de extração da oleoresina de calêndula obtendo um bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

### 3.6.3. Modelo de Dessorção

O modelo de dessorção apresentado por TAN & LIOU (1989) é descrito por um modelo convectivo sem o termo de dispersão. Este modelo considera a transferência de massa interfacial como um modelo cinético de primeira ordem, ou seja, a taxa de extração é proporcional à concentração de soluto na fase sólida, sendo a transferência de massa interfacial representada pela constante de dessorção ( $k_d$ ). Este fenômeno pode ser interpretado como um processo de transporte com equilíbrio instantâneo, baseado na variação da concentração de soluto na matriz vegetal e uma pequena resistência à transferência de massa (CHASSAGNEZ-MÉNDEZ et al., 2000). O modelo de dessorção, assim como o de SOVOVÁ (1994), considera a unidade de extração como um leito cilíndrico no qual o sólido, devidamente pré-tratado (seco e moído), é acomodado. O solvente, com pressão e temperatura fixas flui axialmente através do leito, retirando do sólido os compostos de interesse. Desta forma, na saída do leito tem-se o extrato, formado pelos compostos solubilizados no CO<sub>2</sub> supercrítico (MARTÍNEZ, 2002).

O balanço de massa no leito de extração pode ser escrito da seguinte maneira:

Fase sólida:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -k_d x \quad \text{Eq. 3.38}$$

Fase fluida:

$$\epsilon \rho_f \frac{\partial y}{\partial t} + U \rho_f \frac{\partial y}{\partial h} = -(1 - \epsilon) \rho_s \frac{\partial x}{\partial t} \quad \text{Eq. 3.39}$$

onde  $k_d$  é a constante de dessorção ( $\text{min}^{-1}$ ), que é um parâmetro ajustável do modelo.

As condições iniciais e de contorno para a resolução das Equações 3.38 e 3.39 são as mesmas apresentadas nas Equações 3.4 a 3.6.

Com as condições de contorno e inicial, resolvemos as Equações 3.38 e 3.39 obtendo uma expressão para a razão mássica de óleo na fase solvente na saída do extrator, em função do tempo:

$$y(h = H, t) = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} x_0 \frac{\rho_s}{\rho_f} \left[ \exp\left(\frac{k_d \varepsilon H}{U}\right) - 1 \right] \exp(-k_d t) \quad \text{Eq. 3.40}$$

A massa de extrato na saída do extrator em função do tempo de extração pode ser obtida resolvendo a seguinte integral:

$$m_{\text{ext}}(h = H, t) = \int_0^t y(h = H, t) Q_{\text{CO}_2} dt \quad \text{Eq. 3.41}$$

Substituindo a Equação 3.40 na Equação 3.41 e integrando, obtemos:

$$m_{\text{ext}}(h = H, t) = \frac{A}{k_d} [1 - \exp(k_d B)] [\exp(-k_d t) - 1] \quad \text{Eq. 3.42}$$

Sendo:

$$A = Q_{\text{CO}_2} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} x_0 \frac{\rho_s}{\rho} \quad \text{Eq. 3.43}$$

$$B = \frac{\varepsilon H}{u} = \frac{\varepsilon H S \rho_f}{Q_{\text{CO}_2}} \quad \text{Eq. 3.44}$$

onde  $k_d$  é a constante de dessorção,  $H$  é o comprimento do leito (m),  $S$  é a área da seção transversal ( $m^2$ ),  $\rho_s$  é a densidade do sólido ( $kg/m^3$ ),  $\rho_f$  é a densidade da fase fluida,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito.

CHASSAGNEZ-MÉNDEZ et al. (2000) utilizaram o modelo de dessorção para descrever a extração com  $CO_2$  supercrítico de óleo de *Curcuma longa L.*, obtendo um bom ajuste entre os dados experimentais e os modelados. Os autores observaram que o valor da constante de dessorção ( $k_d$ ) é proporcional ao valor do rendimento da extração, ou seja, o valor de  $k_d$  aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura, para as faixas de  $T$  e  $P$  estudadas. ARAÚJO et al. (2000) aplicaram o modelo de dessorção aos dados experimentais da ESC de óleo de pupunha e verificaram que o modelo se ajustou bem a algumas curvas de extração. ARAÚJO et al. (2000) observaram que a constante de dessorção ( $k_d$ ) é dependente da solubilidade do óleo no solvente, da temperatura do processo e do pré-tratamento da matéria-prima. SOUSA et al., 2004 estudaram a extração de “canela de Cunhã”, nome popular dado à uma vegetação indígena (*Croton zehntneri Pax et Ho*) presente no nordeste brasileiro e que cresce junto à caatinga, com  $CO_2$  supercrítico e modelaram as curvas de extração utilizando o modelo de dessorção proposto por TAN & LIOU (1989) e compararam os resultados com outros modelos presentes na literatura como o modelo de Sovová (SOVOVÁ, 1994) e o modelo LM apresentado por MARTÍNEZ et al. (2003) e constaram que o modelo de dessorção apresentou os piores ajustes entre os dados modelados e os dados experimentais. Os autores observaram que o modelo de dessorção superestimou os dados experimentais, ou seja, a massa de óleo extraída atingiu valores superiores aos valores da massa de óleo total existente na matriz sólida.

#### **3.6.4. Modelo de Difusão**

O modelo de difusão apresentado por REVERCHON (1997) considera a transferência de massa como uma analogia à transferência de calor, considerando-se cada partícula sólida como um corpo quente que perde calor com o tempo para o meio, e supondo que as substâncias a serem extraídas encontram-se uniformemente distribuídas na partícula sólida. Neste caso, a partícula sólida esférica é o sólido que contém o óleo a ser extraído e o meio é o solvente supercrítico (MARTÍNEZ, 2002; RUIZ, 1999; REVERCHON, 1997). No entanto, este modelo pode ser chamado de modelo difusional, pois considera que a transferência de massa se dá unicamente



devido à difusão do soluto, que está contido no interior das partículas sólidas, para a fase supercrítica.

As condições inicial e de contorno são dadas pelas equações 3.45 e 3.46 respectivamente:

$$x(h, t = 0) = x_0 \quad \text{Eq. 3.45}$$

$$x(r = R, t) = 0 \quad \text{Eq. 3.46}$$

De acordo com a segunda Lei de Fick, restrita para o caso de difusão unicamente radial, com o coeficiente de difusão constante, a equação da conservação de soluto na fase sólida é dada por:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 x = D_{AB} \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \quad \text{Eq. 3.47}$$

A Equação 3.48 é análoga à equação de transferência de calor dada por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad \text{Eq. 3.48}$$

onde  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusão pseudo binário do soluto no sólido (coeficiente de difusão Fickiano) em  $m^2/\text{min}$ ,  $r$  é a direção radial em  $m$  e  $\alpha$  é a difusividade térmica em  $^\circ\text{C}^2/\text{min}$ .

Aplicando a segunda Lei de Fick para a difusão e resolvendo analiticamente o balanço de massa na superfície da partícula, tem-se a seguinte equação que representa a massa de uma substância que se difunde através de uma partícula esférica. É considerado que o que ocorre com uma partícula ocorre igualmente com todas as partículas do leito de extração:

$$m_{\text{ext}} = m_0 \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D \cdot t}{r^2}\right) \right] \quad \text{Eq. 3.49}$$

onde  $m_{\text{ext}}$  é a massa de extrato (g),  $m_0$  é a massa total inicial de soluto na coluna de extração (g),  $D$  é o coeficiente de difusão, um parâmetro ajustável do modelo,  $r$  é o raio da partícula sólida e  $n$  é um número inteiro.

SUBRA et al. (1998) utilizaram o modelo da difusão para correlacionar a extração com fluido supercrítico de  $\beta$ -caroteno de cenoura. Os resultados indicaram um bom ajuste entre os dados experimentais e os modelados. MARTÍNEZ (2002) modelou os dados de extração supercrítica de gengibre utilizando o modelo de difusão e concluiu que este modelo não proporcionou um bom ajuste, o que o levou a crer que o processo de ESC de gengibre não é controlado pela difusão em todo o período.

### 3.6.5. Modelo Difusivo de Placa (SSP)

O modelo de placa, proposto por GASPAR et al. (2003) também considera a transferência de massa como uma analogia à transferência de calor como o modelo da difusão (item 3.6.4) e também é um modelo difusional. A diferença entre esses dois modelos é que no modelo SSP as partículas sólidas são consideradas como placa enquanto que no modelo de difusão as partículas são consideradas esféricas.

O modelo de placa (GASPAR et al., 2003) assume que:

- (a) As partículas sólidas são consideradas como placas;
- (b) A concentração de soluto na fase fluida é negligenciável quando comparada à concentração na fase sólida;
- (c) A resistência à transferência de massa na fase fluida é negligenciada (coeficiente de TM na fase fluida é considerado infinito);
- (d) O balanço de massa na fase fluida é negligenciado

As condições iniciais e de contorno são as mesmas apresentadas nas Equações 3.45 e 3.46.

Aplicando a segunda Lei de Fick para a difusão, e resolvendo analiticamente o balanço de massa na superfície da partícula, a massa de extrato obtida com o tempo é representada pela

seguinte equação (GASPAR et al., 2003) com a modificação apresentada por CAMPOS et al. (2005):

$$m_{\text{ext}} = m_0 \left[ 1 - \sum_0^{\infty} \frac{0.8}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D_m (2n+1)^2 \pi^2 t}{\delta^2}\right) \right] \quad \text{Eq. 3.50}$$

onde  $m_{\text{ext}}$  é a massa de óleo extraída (g),  $m_0$  é o conteúdo inicial de óleo na fase sólida (g),  $D_m$  representa a difusividade na matriz sólida ( $\text{m}^2/\text{min}$ ),  $\delta$  é a espessura das partículas (placas) (m) e  $n$  é um número inteiro.

GASPAR et al. (2003) utilizaram o modelo SSP para descrever a extração com fluido supercrítico de óleo essencial de orégano. Os autores compararam o modelo SSP com outros dois modelos propostos: o modelo SP, que inclui no balanço de massa da fase sólida uma resistência no filme ao redor da partícula e o modelo FP/SSP que não considera o filme mas combina ao balanço de massa na fase sólida um balanço de massa na fase fluida. Os autores concluíram que o modelo que melhor representa a transferência de massa para a extração de óleo de orégano é o modelo FP/SSP, ficando clara a influência da resistência à transferência de massa na fase fluida (convecção), no entanto os modelos SP e SSP também se ajustaram bem às curvas de extração de óleo essencial de orégano.

CAMPOS et al. (2005) modelaram a ESC de oleoresina de calêndula utilizando o modelo SSP e verificaram que o modelo não se ajustou bem aos pontos experimentais provavelmente porque os diferentes mecanismos de transferência de massa (convecção e difusão) são representados simultaneamente pelo único parâmetro ajustável do modelo, a difusividade na matriz sólida ( $D_m$ ).

A cinética da extração de solutos de produtos naturais pode ser descrita através de diferentes mecanismos de transferência de massa ou de equilíbrio. Estes mecanismos podem se apresentar como difusão na fase sólida, difusão e convecção na fase fluida e/ou relação na interface entre a fase sólida e a fase fluida. Dependendo da espécie da matriz vegetal os mecanismos de transferência de massa vão ser diferentes pois o extrato pode estar contido no interior ou na superfície das células e os sólidos que formam a matriz vegetal podem apresentar

diferentes tamanhos e formas. Além disso, outro fator que também vai influenciar no curso da extração é a geometria do leito de extração. O leito de extração pode apresentar diferentes geometrias ou essas geometrias podem mudar durante o processo. Deste modo a modelagem matemática da extração de solutos de matrizes vegetais com CO<sub>2</sub> supercrítico torna-se bastante complexa, pois podem ser assumidas diferentes hipóteses dependendo das condições de operação e da matriz sólida utilizada.

Dos cinco modelos de transferência de massa utilizados neste trabalho, três são baseados na integração do balanço de massa diferencial com um balanço de massa para a fase fluida e um para a fase sólida: modelo de SOVOVÁ, modelo LM e modelo de dessorção e dois modelos difusivos, onde o balanço de massa é feito somente no sólido: modelo de difusão e modelo SSP.

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho está em agregar valor a um resíduo industrial (bagaço de uva), o qual possui compostos com atividade terapêutica de interesse para as indústrias farmacológicas e de alimentos, pois hoje estes resíduos estão sendo mal aproveitados e pouco explorados. Assim, é importante o estudo das condições ótimas de extração além de uma comparação entre os extratos obtidos com as diferentes técnicas de extração (ESC, ESC + CS e extração com solventes orgânicos) em termos de rendimento de processo e composição dos extratos de modo a obter um óleo rico nos compostos de interesse.

Além disso, é importante a avaliação da influência dos diferentes mecanismos de transferência de massa na extração do óleo de bagaço de uva através da modelagem das curvas de extração para a efetivação e otimização de projetos.

A seguir são apresentados os materiais e métodos utilizados na elaboração deste trabalho.

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados e descritos os materiais e métodos utilizados para a determinação das condições ótimas de processo para a obtenção do óleo de bagaço de uva (Cabernet Sauvignon – *Vitis vinífera*) rico em substâncias com atividade fitoterápica e para a modelagem dos dados experimentais, além dos materiais e métodos utilizados para a obtenção dos cromatogramas dos extratos de óleo de bagaço de uva.

Todos os experimentos de extração de óleo de uva foram realizados no Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC), localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

#### 4.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

##### 4.1.1. Unidades de extração

No LATESC encontram-se disponíveis dois equipamentos de extração supercrítica: Equipamento 1, que opera até uma pressão máxima de 250 bar e baixas vazões de solvente (de 0,5 g/min a 5 g/min) e Equipamento 2, que opera até uma pressão máxima de 500 bar e altas vazões de solvente (de 1,6 g/min a 41,6 g/min).

Utilizou-se o Equipamento 1 para a realização de testes preliminares de extração, para avaliação e determinação do pré-tratamento da matéria-prima utilizada (foram testadas diferentes umidades do bagaço de uva antes da extração do óleo), para a especificação dos experimentos de solubilidade, que requerem baixas vazões de solvente e para o estudo da utilização de co-solvente junto a ESC. Para a obtenção das curvas de extração necessárias para a modelagem matemática, para a obtenção do rendimento global de extração ( $X_0$ ) e para o estudo das condições ótimas de operação, a fim de se obter um extrato rico nos compostos de interesse, utilizou-se o Equipamento 2. Para a obtenção dos extratos utilizados no estudo da composição do óleo de bagaço de uva também foi utilizado o Equipamento 2. A seguir é apresentada a descrição detalhada das unidades de extração de alta pressão empregadas neste estudo.

#### 4.1.1.1. Equipamento 1

O Equipamento 1 constitui-se de um cilindro de CO<sub>2</sub> com tubo pescador (R) e com um manômetro (PI1) acoplado para monitoramento da pressão, fornecido pela White Martins Ltda, o qual alimenta um tanque pulmão (P) de aço inox de 200 cm<sup>3</sup> (Suprilab, Campinas, SP) através de uma válvula de três vias (Hoke, modelo 7165G4Y, Cresskill, NJ, EUA) com o dispositivo de segurança. Este tanque é resfriado através de um banho termostático (TC) (Microquímica, modelo MQBTZ99-20, Florianópolis) cuja temperatura é programada para 1°C e é provido de uma camisa de PVC para mantê-lo resfriado, garantindo deste modo o estado líquido do solvente antes do seu bombeamento e evitando a cavitação da bomba (B) utilizada (Thermo Separation Products, modelo 3200 P/F, Fremont, CA, EUA). O tanque pulmão ainda possui um manômetro (PI2) para o controle da pressão com precisão de 0,5% (IOPE, modelo 01221-40-2, São Paulo, SP). Através de uma válvula globo (Whitey, modelo SS-43S4, Solon, OH, EUA) é possível a passagem do solvente para bomba que opera no modo de pressão constante fornecendo uma vazão de solvente adequada, normalmente entre 1 e 6 ml/min. A tubulação que liga a bomba ao extrator é mantida submersa em um banho termostático (TC) (Microquímica, modelo MQBTZ99-20, Florianópolis, SC) programado para manter constante a temperatura de operação do sistema. Este banho também é responsável por manter constante a temperatura do extrator (E). Na entrada do extrator encontra-se acoplado um manômetro (PI3) (Header, modelo H-11, São Paulo, SP), onde a pressão de extração é monitorada. O extrator (Suprilab, Campinas, SP) constitui-se de um cilindro de aço inoxidável encamisado de 40 cm de comprimento, 2,1 cm de diâmetro interno, volume de 138,5 ml e extremidades rosqueadas, onde é formado o leito fixo de partículas. Na saída do extrator é conectada uma válvula agulha micrométrica (VM) (Swagelok, modelo SS-31RS4, Solon, OH, EUA), onde ocorre a despressurização da mistura soluto/solvente, e sua conseqüente separação. A VM é aquecida com uma fita de aquecimento (Fisatom, modelo 5, São Paulo, SP), sendo que o seu controle de temperatura é feito através de um potenciômetro (Quimis Aparelhos Científicos Ltda., modelo Q-323.2, Diadema, SP). Este aquecimento é necessário de modo a evitar o congelamento da VM devido a despressurização da mistura soluto/solvente (com a conseqüente mudança de estado do CO<sub>2</sub>) e também para garantir que os compostos extraídos da matriz vegetal não se acumulem na linha de extração. Após a válvula micrométrica o extrato obtido é coletado em frascos de vidro âmbar (C) e, após o ponto de coleta,

encontra-se conectado um bolhômetro (BL) onde são realizadas as leituras de vazão de solvente (LATESC, UFSC), mediante o deslocamento de coluna de líquido, conforme descrito por JOCHMANN, 2000. A Figura 3 mostra a foto do Equipamento 1 e a Figura 4 mostra o esquema referente à unidade de extração 1.



Figura 3 – Foto da unidade de extração 1 (LATESC).

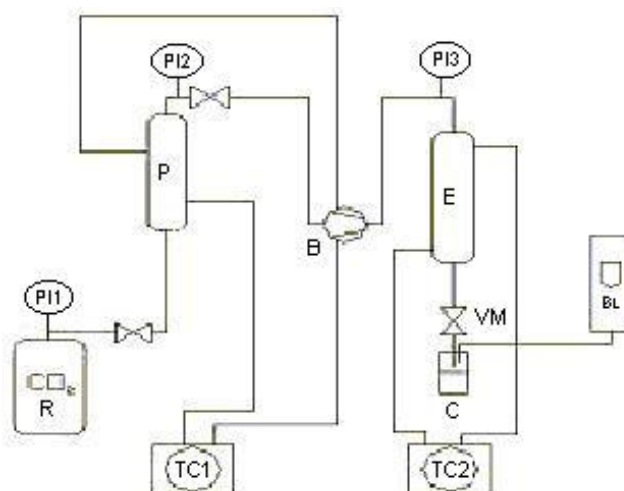


Figura 4 – Esquema da unidade de extração1 (LATESC).

onde:

R – Reservatório de CO<sub>2</sub>

P –Tanque pulmão

B – Bomba

E – Extrator

C – Fraco de vidro âmbar

BL – Bolhometro

TC1 – Banho termostático 1

TC2 – Banho termostático 2

PI1 – Manômetro de controle do cilindro de CO<sub>2</sub>

PI2 – Manômetro de controle do tanque pulmão

PI3 – Manômetro de controle do extrator

#### 4.1.1.2. Equipamento 2

O Equipamento 2 constitui-se de um cilindro de CO<sub>2</sub> (reservatório) com 99.9% de pureza (White Martins, Brasil) equipado com vara pescadora que alimenta diretamente a linha de extração. A válvula globo (V1) é utilizada para regular a pressão de operação. Uma solução de etileno glicol proveniente de um banho termostático (BT1) (Thermo Haake, C10-K10), com temperatura programada para 0°C, circula em uma mangueira. Para garantir que o CO<sub>2</sub> entre líquido na bomba a mangueira com a solução de etileno glicol envolve a bomba (3), de modo a



resfriá-la. A tubulação que liga a bomba ao extrator é mantida submersa em um banho termostático (BT2) (Microquímica, modelo MQBTZ99-20, Florianópolis) programado para manter a temperatura constante em 60°C, de modo a evitar o congelamento da válvula micrométrica (V4) quando ocorre a separação da mistura soluto/solvente e conseqüente mudança de fase do CO<sub>2</sub>. Após a pressurização do solvente a válvula V2 é aberta para permitir a passagem do CO<sub>2</sub> para o extrator. O extrator (5) constitui-se de um cilindro de aço inox encamisado de 33,5 cm de comprimento, 10,21 mm de raio, volume de 100 ml e extremidades rosqueadas. A temperatura do extrator é mantida constante na temperatura de extração desejada através de um banho termostático (BT3) (Thermo Haake, DC30-B30). Na saída do extrator é conectada uma válvula micrométrica (V4) para coleta de amostra. A válvula V3 também conectada na saída do extrator serve para auxiliar na despressurização do solvente. O rotâmetro (7) (medidor de vazão) (ABB Automation Products 10 A 61) permite o controle do fluxo de solvente de 0,1 a 2,5 kg/h. O soluto é coletado em frascos âmbar (6) conectados após a V4. A Figura 5 mostra a foto do Equipamento 2 e a Figura 6 mostra o esquema referente a unidade de extração 2.



Figura 5 - Foto da unidade de extração 2 (LATESC).

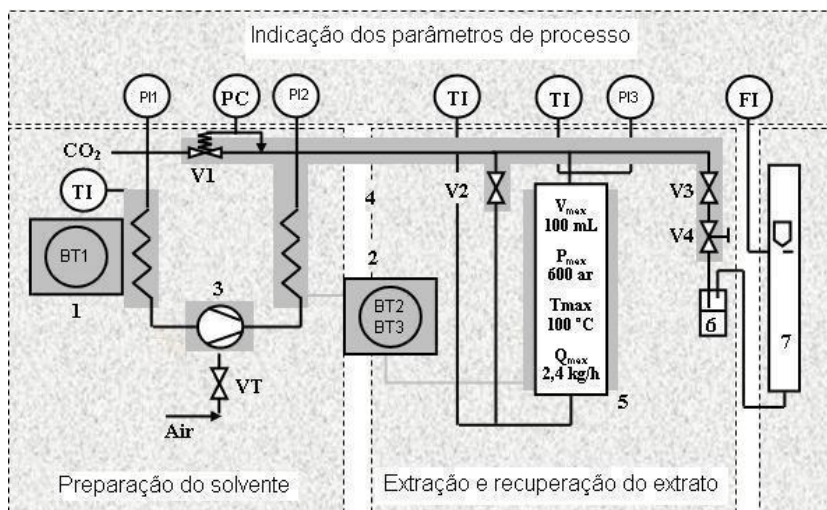


Figura 6 - Esquema da unidade de extração 2 (LATESC).

onde:

VT – válvula de controle da frequência da bomba

V1 – Válvula reguladora de pressão

V2 – Válvula da entrada do extrator (Autoclave valve 10V2071 Maximator Cat N<sub>0</sub> 3710.0104)

V3 – Válvula da saída do extrator (Sitec Shutoff valve 710.3010)

V4 – Válvula micrométrica (controla a velocidade de escoamento) (Sitec Microvalve 710.3012)

PI1 – Manômetro de controle do cilindro (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)

PI2 – Manômetro de controle da bomba (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)

PI3 – Manômetro de controle do extrator (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)

TI – Controladores de temperatura

## 4.2. MATRIZ VEGETAL

A matéria-prima utilizada neste trabalho é o resíduo obtido do processo de fabricação de vinhos (bagaço de uva). O bagaço é proveniente da fabricação do vinho tinto Cabernet Sauvignon – *Vitis vinífera* e foi cedido pela vinícola Miolo Ltda de Bento Gonçalves - RS. Foram utilizados os bagaços das vindimas de 2002 e 2003. O bagaço foi fornecido em caixas de papelão de 8 kg para a vindima de 2002 e em baldes de 15kg para a vindima de 2003. As amostras foram acondicionadas em freezer doméstico a -18°C. O bagaço proveniente da vindima de 2002 apresentou uma umidade inicial de 50% em base úmida (BU) e o bagaço da vindima de 2003 apresentou uma umidade inicial de 63% BU. A umidade inicial das amostras foi calculada

segundo as normas descritas pelo Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). A época de colheita das uvas (diferentes vindimas) influencia diretamente na composição e qualidade do bagaço, sendo a umidade inicial a principal diferença entre as amostras.

A Figura 7 mostra uma foto do bagaço de uva congelado (antes da secagem) utilizado neste trabalho.



Figura 7 – Bagaço de uva congelado (antes da secagem).

### 4.2.1. Preparação do leite

Para os testes preliminares foram empregadas as amostras da vindima 2002 com umidade inicial de 50% em base úmida (BU). As amostras úmidas foram secas em estufa à 40°C por aproximadamente 13 horas até uma umidade final de 40% BU. Durante a realização dos testes preliminares houve uma certa dificuldade em manusear as amostras devido à alta umidade da matéria-prima. Deste modo, quando se começou a utilizar as amostras da vindima de 2003 (umidade inicial de 63% BU), primeiramente aumentou-se o tempo de secagem para aproximadamente 16 horas, obtendo-se um bagaço com umidade de 27,80% BU. Da mesma maneira, a secagem não foi suficiente o que dificultava o manuseio das amostras. Então o tempo de secagem foi elevado para aproximadamente 24 horas, obtendo-se um bagaço com umidade final de 9,75% BU. Assim, ficou definido como condição de operação a secagem em estufa a 40°C por 24 horas para todos os outros experimentos.

Com a finalidade de proporcionar um maior contato soluto/solvente, aumentando assim a transferência de massa, as amostras secas foram moídas em liquidificador doméstico (Walita) e classificadas com o auxílio de separadores de peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda., Caieiras, SP) para padronização do diâmetro de partícula. Para todos os experimentos utilizou-se a fração intermediária de tamanho de partículas, ou seja, as partículas classificadas entre as peneiras de mesh 20 e 32 (mesh -20/+32).

### **4.3. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULAS**

A caracterização do leito de partículas é importante para a avaliação das propriedades de transporte, como a porosidade do leito e a densidade do sólido, utilizadas em alguns modelos de transferência de massa, como o modelo de Sovová, proposto por SOVOVÁ (1994) e o modelo de dessorção, proposto por TAN & LIOU (1989), na modelagem matemática das curvas de extração. Para isto, é necessária a determinação das características físicas das partículas e do leito de sólidos, como diâmetro e altura do leito, obtidos conforme descrito a seguir:

#### **4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para se obter o diâmetro médio das partículas do bagaço de uva seco e moído, conforme descrito no item 4.2.1. (vindima 2003 e umidade de 9,75%).

A análise foi realizada no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura (modelo PHILIPS, modelo XL 30).

A análise consiste em depositar a amostra em um suporte para posteriormente ser recoberta com ouro em uma célula de vácuo. Após esse procedimento a amostra é então colocada no microscópio onde sofre a incidência de um feixe de elétrons de intensidade variada fazendo com que a amostra tenha sua superfície micrografada (JOCHMANN, 2000).

O diâmetro médio das partículas da amostra analisada na MEV foi determinado utilizando uma função do próprio microscópio eletrônico. Através deste programa são medidas duas dimensões da partícula (x e y). Como as partículas utilizadas assemelham-se a retângulos, com os

valores médios de  $x$  e  $y$ , calcula-se a área do retângulo correspondente (Equação 4.1). Considerou-se esta área como sendo igual à de um círculo equivalente e através da Equação 4.2 calculou-se o seu diâmetro médio:

$$A_P = x \cdot y \quad \text{Eq. 4.1}$$

$$A_P = A_E = \frac{\pi \cdot dp^2}{4} \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde  $x$  e  $y$  são as coordenadas axial e longitudinal do paralelepípedo correspondente,  $A_P$  e  $A_E$  correspondem às áreas de um paralelepípedo e de uma esfera, respectivamente, e  $dp$  equivalente corresponde ao diâmetro médio das partículas.

#### 4.3.2. Densidade real e densidade aparente

A densidade real do bagaço de uva seco e moído ( $d_r$ ) foi determinada usando picnometria com gás Hélio, através do equipamento Ultracycrometer 1000 da Quantachrome. Esta foi realizada pelo Laboratório de Materiais Particulados da Universidade de São Carlos – UFScar (São Carlos, São Paulo).

Na medida da densidade real do leito o gás hélio penetra nos poros das partículas sólidas enquanto que na medida da densidade aparente os poros não são considerados.

A densidade aparente ( $d_a$ ) do leito de partículas foi calculada através da massa de bagaço utilizada nas extrações em relação ao volume da célula extratora ocupada pelo sólido em  $\text{g/cm}^3$ .

#### 4.3.3. Porosidade do leito fixo de partículas

Para formar o leito fixo de partículas foi utilizado bagaço de uva seco e moído (mesh entre 20 e 32) na quantidade de 70g, quando utilizada a unidade de extração 1 (equipamento 1) e 56g quando utilizada a unidade de extração 2 (equipamento 2). A diferença na massa das amostras se deve à diferença no volume interno dos extratores dos dois equipamentos utilizados, conforme descrito nos itens 4.1.1.1 e 4.1.1.2. A porosidade do leito ( $\epsilon$ ) foi calculada usando a densidade real das partículas e a densidade aparente do leito, conforme a Equação 4.3.

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad \text{Eq. 4.3}$$

onde  $d_r$  é a densidade real das partículas e  $d_a$  é a densidade aparente do leito em ( $\text{kg/m}^3$ ).

#### 4.4. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE (dados preliminares)

A solubilidade preliminar do óleo de bagaço de uva no solvente supercrítico foi determinada experimentalmente através do ajuste simultâneo de duas retas às curvas de extração ( $m_{\text{sólido}}/m_{\text{sólido}}$  versus  $m_{\text{CO}_2}/m_{\text{sólido}}$ ) utilizando o pacote estatístico SAS for Windows – versão 8.5 (SAS Institute Inc., Cary, NC, EUA). Foi determinada a inclinação da reta ajustada no período de taxa constante de extração (CER), onde a massa de soluto obtido é constante com o tempo. Se a vazão de  $\text{CO}_2$  é adequada, esta inclinação corresponde ao valor de  $Y_{\text{CER}}$  e é equivalente ao valor de  $Y^*$ , para a condição de temperatura e pressão específica quando o solvente está saturado com o soluto. A vazão utilizada para determinação da solubilidade experimental preliminar foi baseada no estudo feito por Danielski (2002), que definiu a faixa de 0,9  $\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{min}$  à 1,2  $\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{min}$  como adequada para a determinação da solubilidade de oleoresinas em  $\text{CO}_2$  supercrítico, garantindo assim o tempo de contato entre as fases necessário para alcançar o equilíbrio. Nesta faixa de vazão DANIELSKI (2002) obteve os maiores valores de  $Y_{\text{CER}}$ . Deste modo podemos considerar que  $Y_{\text{CER}} = Y^*$  para a faixa de vazão estudada. Os dados obtidos com este procedimento são valores aproximados, uma vez que existe variação da composição do extrato com o tempo de extração. Estes dados aproximados foram considerados apenas para a aplicação do modelo de SOVOVÁ (1994).

#### 4.5. EXTRAÇÃO COM SOLVENTES ORGÂNICOS

A extração do óleo de bagaço de uva foi comparada com a extração com solventes orgânicos em termos de rendimento, perfil de composição dos extratos e atividade antioxidante. Foram utilizadas a extração sólido-líquido como maceração em etanol seguida do fracionamento com solventes orgânicos e a extração soxhlet, que serão descritas a seguir. As extrações com solventes orgânicos foram realizadas em triplicata.

#### **4.5.1. Extração sólido-líquido com maceração em etanol seguida do fracionamento com solventes orgânicos (ESL)**

Para a extração sólido-líquido com maceração em etanol seguida do fracionamento com solventes orgânicos (ESL) foram utilizados os seguintes solventes orgânicos: hexano, diclorometano, butanol e acetato de etila em ordem crescente de polaridade:  $0,0 < 3,4 < 3,9 < 4,3$  (CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS. Acesso em 14/06/04) para o fracionamento do extrato bruto que foi obtido a partir da maceração em etanol (polaridade de 5,2). Estes solventes foram escolhidos por serem os mais indicados para a extração de óleo de matrizes vegetais. As características do solvente, como polaridade e afinidade pelo soluto vão definir a seletividade do processo, propriedade fundamental para o estudo da eficiência das extrações. A Figura 8 mostra o fluxograma do processo de extração com solventes orgânicos, realizado mediante a maceração a frio e a Figura 9 mostra uma foto do rotaevaporador (Fisatom, modelo 802) utilizado, acoplado à bomba de vácuo. Esta extração também foi realizada no Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC).

O bagaço de uva, preparado conforme item 4.2.1. foi colocado para macerar em etanol por 5 dias. A massa de etanol utilizada foi 3 vezes (300 g) a massa da matéria prima, (100 g). Após os 5 dias a mistura foi filtrada com o auxílio de papel filtro e funil de vidro e o etanol foi evaporado até 10% do volume inicial com o auxílio de um rotaevaporador. Adicionou-se 20ml de água e evaporou-se o restante do etanol. O banho quente do rotaevaporador foi mantido a aproximadamente 50°C e o banho frio (solução de etileno glicol) a mais ou menos 11°C. O banho frio tem a finalidade de resfriar o condensador, para a eliminação do solvente. Evaporado o restante do etanol, adicionou-se 20ml de hexano e colocou-se a mistura em um funil de separação. A fase orgânica (menos densa) foi retirada do funil e à fase aquosa foi adicionada mais 20ml de hexano. Novamente a fase orgânica (mais densa) foi removida e a esta fase foi adicionado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a fim de eliminar a água remanescente (depois a mistura foi filtrada para retirar o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). A fase aquosa foi colocada novamente no rota evaporador para eliminar o hexano. Depois foi adicionado no funil de separação 20ml de diclorometano no que restou da extração anterior. A fase orgânica (mais densa) foi separada, o procedimento foi repetido e a fase orgânica foi secada com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e filtrada em seguida. A fase aquosa foi colocada novamente no rotaevaporador a fim de evaporar o diclometano. Volta ao funil de separação e é adicionado 20ml

de butanol. A fase orgânica (menos densa) é retirada. O procedimento é repetido e a fase orgânica secada com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e filtrada. Volta ao funil de separação novamente e é adicionado 20ml de acetato de etila. A fase orgânica (menos densa) é retirada. O procedimento é repetido e a fase orgânica secada com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e filtrada (SIMÕES et al., 2000). No final da extração o rendimento obtido com os diferentes solventes é determinado. A comparação entre os rendimentos e a composição dos extratos obtidos nas diferentes frações de solventes orgânicos encontra-se no item 5.

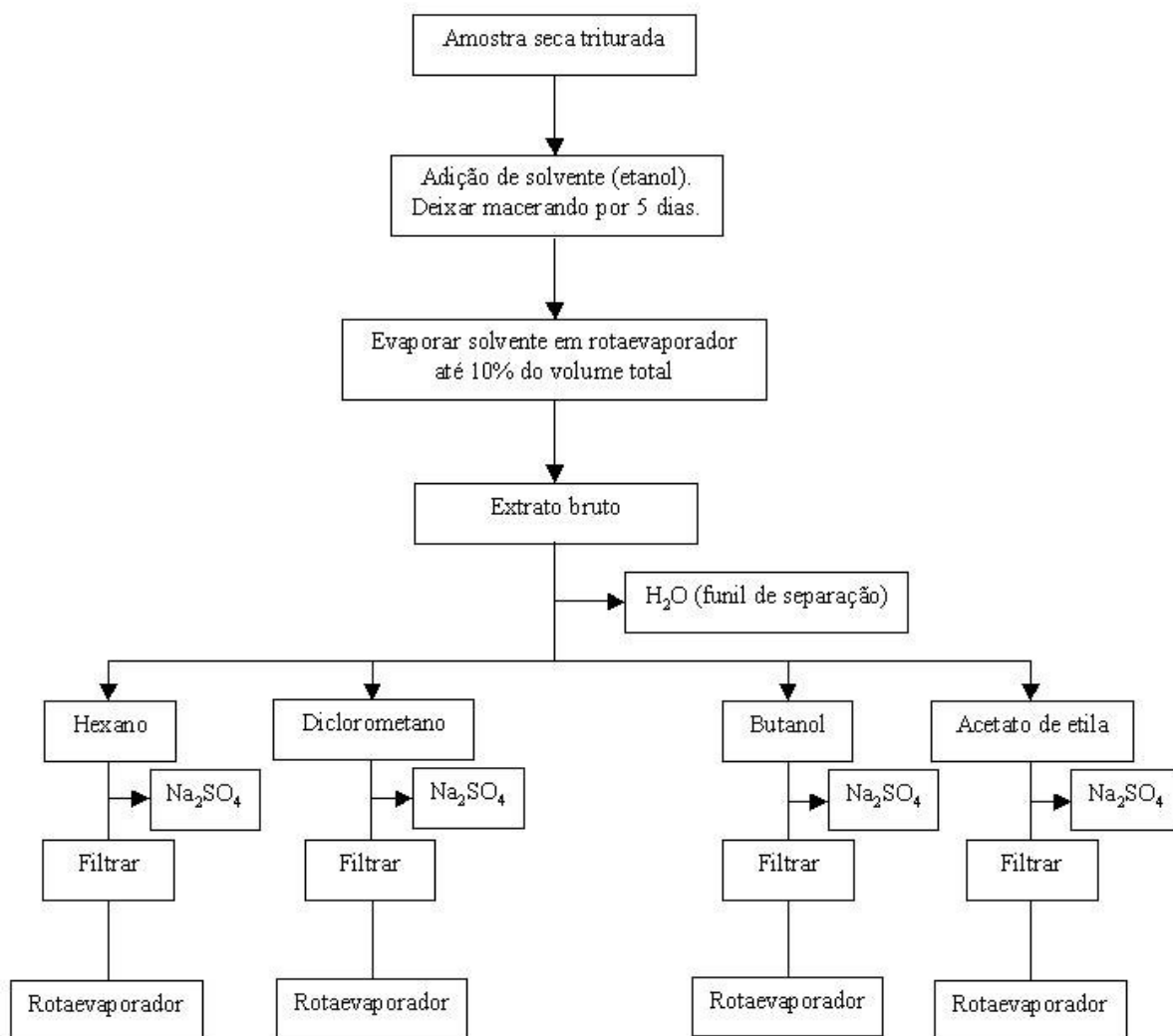


Figura 8 – Fluxograma da extração sólido-líquido com maceração em etanol seguida do fracionamento com solventes orgânicos de óleo de bagaço de uva.





Figura 9 – Foto do rotaevaporador utilizado na ESL de óleo de bagaço de uva.

#### 4.5.2. Extração Soxhlet

A extração consiste em colocar a amostra (5g), com umidade de 9,75% BU totalmente envolta em papel filtro (cartucho para extração). Este cartucho é colocado no aparelho soxhlet. O aparelho soxhlet consiste de um tubo extrator, balão de vidro de fundo redondo e um condensador (Figura 10). O tubo extrator é conectado a um balão que contém o solvente selecionado para a extração e que está em ebulição. O balão é aquecido através de uma manta de aquecimento e o solvente é colocado até completar 2/3 do balão (150 ml). O solvente evapora-se e sobe pelo braço do tubo extrator, condensando-se no condensador e gotejando sobre o cartucho de papel de filtro. O tubo extrator possui um pequeno braço retorcido (sifão), que retorna ao balão. Ao encher o recipiente até a altura da dobra do sifão, o solvente, contendo parte da substância dissolvida, volta ao balão completamente através do sifão. O solvente evapora-se novamente, deixando a substância dissolvida no balão. O processo se repete até que todo o material (soluto presente na matéria-prima) tenha sido extraído. (DETERMINAÇÃO DE LIPÍDEOS – SOXHLET. Acesso em 10/03/04; SIMÕES et al., 2000). O tempo total de cada extração foi de 6 horas. Foram utilizados os seguintes solventes: hexano, diclorometano, butanol, acetato de etila e etanol. A Figura 10 mostra um esquema do equipamento soxhlet utilizado.

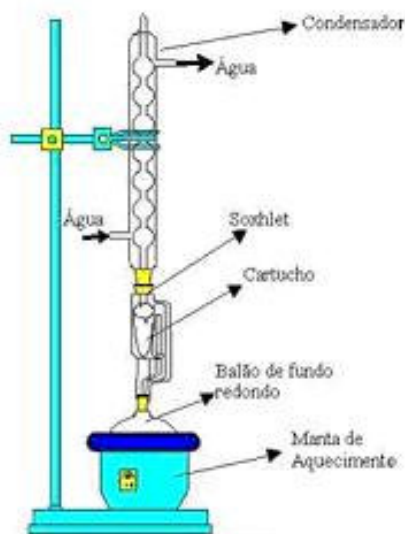


Figura 10 – Esquema do equipamento Soxhlet utilizado na extração de óleo de bagaço de uva.

#### 4.6. EMPREGO DE CO-SOLVENTE

Para a adição de co-solvente junto à extração supercrítica, uma bomba de co-solvente (BCS) foi acoplada ao Equipamento de ESC 1, como mostram as Figuras 11 e 12. Uma válvula de retenção (VR) foi colocada após a bomba de co-solvente para evitar que o solvente orgânico retorne para a bomba de CS se houver um aumento na pressão da bomba de CO<sub>2</sub> durante o experimento. A bomba de CS trabalha numa faixa de vazão de solvente de 0,1 a 10 ml/min. O solvente utilizado foi o álcool etílico (etanol P.A.) em concentrações de 10, 15 e 20% em massa. Este solvente foi escolhido com base nos resultados de rendimento (item 5.5), atividade antioxidante (item 5.7) e dados da literatura que relatam o uso de etanol como co-solvente (DUARTE et al., 2003). Todos os experimentos com co-solvente foram realizados na condição de 150 bar, 40°C, vazão média de CO<sub>2</sub> de 0,67 g/min, 6 horas de extração e 1 hora de tempo estático. Estas condições de operação foram selecionadas por apresentarem um melhor rendimento na extração supercrítica sem a utilização de co-solvente.

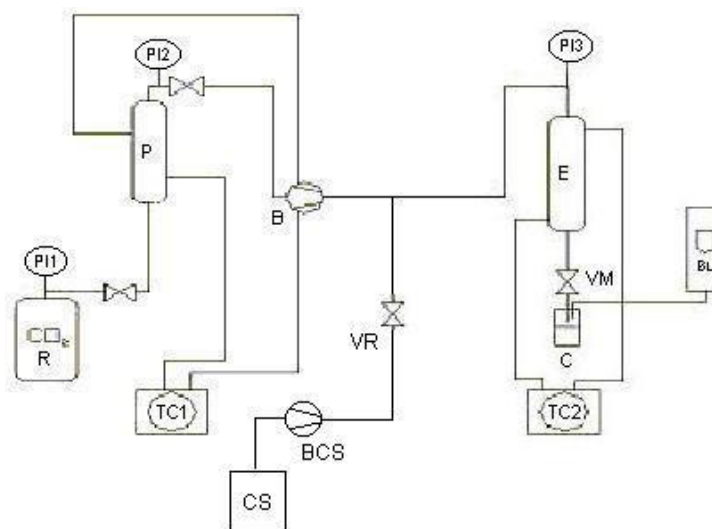


Figura 11 – Esquema da unidade de extração 1 com a bomba de CS acoplada utilizada para a extração de óleo de bagaço de uva.

onde

CS – Reservatório com o co-solvente;

BCS – Bomba de co-solvente;

VR – Válvula de retenção.

A quantidade de solvente necessária para obtermos a concentração desejada foi calculada com base na vazão de  $\text{CO}_2$  e no tempo total de extração, da seguinte maneira: com a vazão de  $\text{CO}_2$  em g/min calcula-se a quantidade total de  $\text{CO}_2$  que será utilizada em 6 horas de extração e utilizando uma regra de três calcula-se a massa de co-solvente necessária para a porcentagem de massa desejada (10, 15 ou 20%) considerando que a massa de  $\text{CO}_2$  corresponde a 100%.

O extrato obtido no final da extração foi levado ao rotaevaporador a fim de evaporarmos todo o etanol contido na amostra. A temperatura do rotaevaporador foi de  $70^\circ\text{C}$ , que é uma temperatura próxima à temperatura de ebulição do etanol ( $78,3^\circ\text{C}$ ).



Figura 12 – Foto da bomba de co-solvente acoplada ao equipamento de ESC 1 (detalhe).

#### 4.7. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS EXTRATOS (CG e CG-EM)

Os principais constituintes do óleo de bagaço de uva obtidos mediante extração supercrítica com e sem co-solvente e extração convencional, foram quantificados e identificados através de cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). As análises de CG-EM foram realizadas em um cromatógrafo gasoso (CG) Agilent modelo 6890, com detector de massa Agilent modelo 5973, a separação foi feita com uma coluna HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m) e foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. As análises de CG foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu CS-17A e foram feitas no Laboratório de Estruturas e Atividade do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os cromatogramas obtidos são apresentados no item 5.8.

Para as análises CG-EM foram utilizadas duas condições de operação (condição 1 e condição 2) e para as análises de CG as condições do equipamento foram as mesmas da condição 1. Os extratos foram diluídos em diclorometano e injetados no volume de 1 $\mu$ l para as duas condições. Estas condições são descritas a seguir:

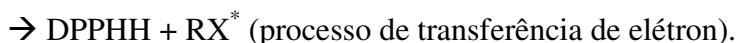
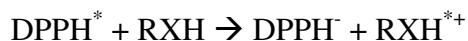
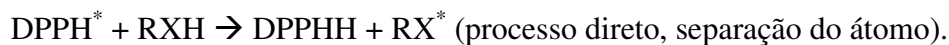
- Condição 1: temperatura inicial de 50°C por 2 min, com aquecimento a uma taxa de 5°C/min até 250°C. A temperatura do injetor foi de 290°C em modo split (taxa de 1/20). O gás carregador foi o hélio 99,99% de pureza a fluxo constante. O detector de massas opera em modo de ionização de impacto de elétron, com temperatura de transferência de 295°C e energia do elétron de 70 eV. A faixa de massa scaneada foi de 40 a 300 m/z. Os compostos foram identificados por tentativa pela comparação do espectro de massas gerado pelo sistema, com o espectro de massas da biblioteca NIST.
- Condição 2: temperatura inicial de 70°C por 2 min, com aquecimento a uma taxa de 5°C/min até 290°C ficando 5 min nesta temperatura. O restante do procedimento foi igual ao da condição 1.

Utilizaram-se duas condições de operação no equipamento de CG-EM porque não foi possível separar os compostos das amostras dos extratos obtidos na extração convencional quando utilizada a condição 1.

Para as análises de CG, metil éster (99%) foi injetado como padrão interno na concentração de 49,5µg possibilitando a quantificação dos compostos por comparação da área deste padrão.

#### 4.8. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

A atividade antioxidante foi determinada no Laboratório de Bioquímica Experimental, no Departamento de Química da UFSC e no LATESC, no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Foi utilizado o método do DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil). O radical DPPH é considerado um radical estável e tem sua absorção máxima em 517 nm. Quando este composto recebe um elétron ou um radical hidrogênio para se tornar um composto mais estável, sua absorção diminui. Este processo pode se dar de duas maneiras: processo direto ou processo de transferência de elétron:



No processo direto o antioxidante (RXH) doa um hidrogênio para o radical DPPH\* tornando-o estável. O radical  $RX^*$  é relativamente estável e não reage com lipídeos. No processo de transferência de elétron primeiramente um elétron é cedido para o radical DPPH\* pela molécula do antioxidante e em seguida é cedido o hidrogênio estabilizando o radical DPPH e formando o radical estável  $RX^*$ .

A técnica da determinação da atividade antioxidante pelo método do radical DPPH constitui na incubação por 30 minutos a 37°C do composto em análise (extrato de bagaço de uva) em uma solução etanólica de DPPH na concentração de 0,3nM, com posterior leitura da absorbância em 517 nm. A solução estoque da amostra (1,0 mg/ml) foi diluída em concentrações de 250, 125, 50, 25, 10 e 5  $\mu\text{g/ml}$  (MENSOR *et al.*, 2001). Os espectrofotômetros utilizados foram das marcas Spectrofotometro Hitachi U-2000 e 8500 II Spectrofometer Techcomp, no Departamento de Química da UFSC e o espectrofotômetro da marca Spectrofotometro Spectronic Unicam, modelo Genesys 10 VIS, Rochester, NY, USA no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. O esquema do processo para a determinação da atividade antioxidante dos extratos de bagaço de uva é apresentado na Figura 13.

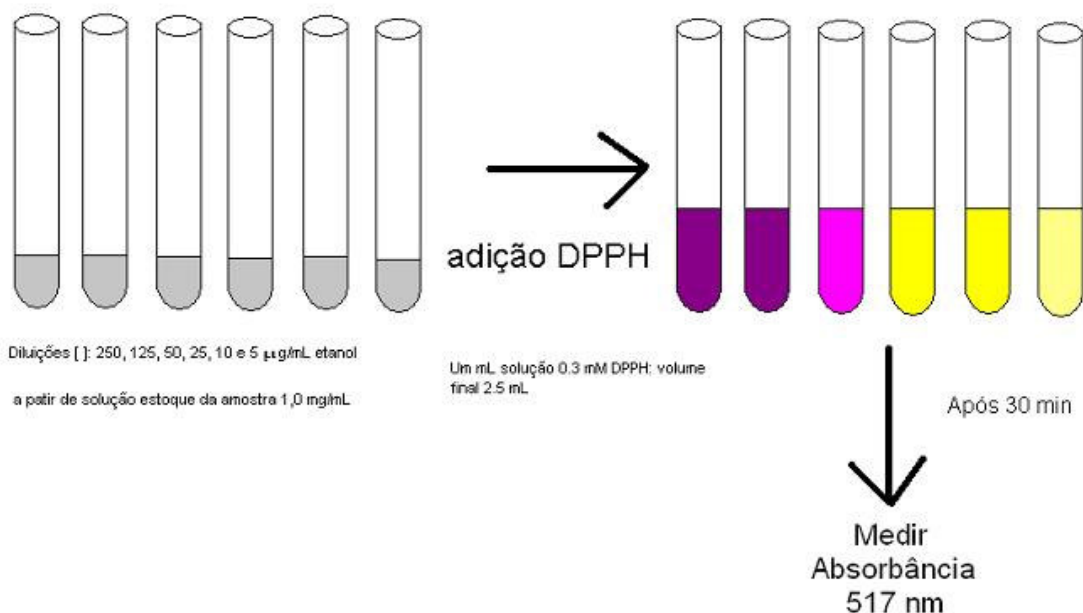


Figura 13 – Esquema do processo para a determinação da atividade antioxidante do óleo de bagaço de uva.

Quanto maior a atividade antioxidante da amostra testada, mais estável o radical DPPH vai se tornar, provocando a descoloração da solução (DPPH e extrato) e diminuindo a absorvância. Deste modo, o percentual de inibição das amostras testadas sobre os radicais DPPH foi calculado, convertendo em porcentagem de atividade antioxidante (AA%) usando a seguinte fórmula:

$$AA\% = 100 - \left\{ \left[ (Abs_{amostra} - Abs_{branco}) \times 100 \right] / Abs_{DPPH} \right\} \quad \text{Eq. 4.5}$$

Foram testadas as amostras obtidas com as diferentes técnicas de extração: ESL, extração soxhlet e extração supercrítica com e sem co-solvente.

#### 4.9 MODELAGEM MATEMÁTICA

Foram realizados experimentos de extração supercrítica para avaliar o comportamento das curvas de extração, em função de diferentes condições experimentais (T, P e  $Q_{CO_2}$ ). Como a fase supercrítica é tratada como uma solução infinitamente diluída, a densidade do sistema (extrato de bagaço de uva/ $CO_2$ ) foi considerada como a densidade do solvente puro. A Tabela 9 do item 5.9 apresenta as condições de extração (temperatura, pressão e vazão de solvente) e a densidade do  $CO_2$  (valores obtidos de acordo com ANGUS, 1976). Estes dados são necessários para a modelagem dos dados experimentais, onde foram utilizados três modelos baseados no balanço de massa diferencial: Modelo de Sovová, proposto por SOVOVÁ (1994); Modelo logístico, apresentado por MARTÍNEZ et al. (2003) e o modelo de dessorção, proposto por TAN & LIOU (1989); e dois modelos difusivos: O modelo difusivo de placa (SSP), apresentado por GASPAR et al. (2003) e o modelo de difusão, proposto por Crank e apresentado por REVERCHON (1997).

Os programas para a modelagem das curvas de extração utilizando os cinco modelos descritos acima foram elaborados no LATESC com o software MATLAB R12 (CAMPOS et al., 2005) e utilizou-se também o programa SAS, para a obtenção de alguns parâmetros necessários para o modelo de Sovová. O programa SAS foi utilizado para realizar o ajuste simultâneo de duas retas tangentes à curva de extração (massa acumulada de soluto versus tempo de extração), obtendo-se no ponto de interseção das duas retas o valor de  $t_{CER}$  que é o tempo de duração da etapa de taxa constante de extração. O parâmetro  $M_{CER}$ , taxa de extração na etapa CER, é obtido

pela tangente da reta ajustada na primeira etapa da curva de extração (etapa CER) e a partir do mesmo obtém-se o valor de  $Y_{CER}$  (concentração de soluto na fase solvente na etapa CER) a partir da Equação 3.18. O coeficiente de transferência de massa na fase fluida ( $k_{Ya}$ ) e o coeficiente de transferência de massa na fase sólida ( $k_{Xa}$ ) foram calculados de acordo com as Equações 3.23 e 3.25, respectivamente.

Para a modelagem das curvas de extração do óleo de bagaço de uva utilizando o modelo logístico (LM) considerou-se que o extrato seja representado por um único grupo de compostos (pseudocomponente) devido ao limite de informações sobre o perfil de composição do extrato com o tempo de processo e a dificuldade de identificar todos os compostos presentes no extrato.

Foram utilizadas para a modelagem das curvas de extração de óleo de bagaço de uva as Equações apresentadas no item 3.6. Foram modeladas as curvas de extração nas condições de 150 e 200 bar e 40, 50 e 60 °C e vazão de solvente de  $3,33 \times 10^{-3}$  kg/min e 150 bar e 40°C e vazão de solvente de  $11,67 \times 10^{-3}$  kg/min e os resultados são apresentados no item 5.9.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares foram realizados para a definição das condições de operação adequadas para a extração do óleo de bagaço de uva com CO<sub>2</sub> supercrítico. Para estes experimentos empregou-se o Equipamento 1 e a matéria-prima referente à vindima de 2002. Como a matéria-prima “in natura” é muito úmida e propícia à decomposição, um pré-tratamento, tornou-se necessário. Para isto utilizou-se a secagem em estufa conforme descrito no item 4.2.1.

Na formação do leito de partículas optou-se por fixar a granulometria das partículas empregando-se a matéria-prima separada entre mesh +20 e -32. Este procedimento permite a redução do número de variáveis do processo. Além disto, a fração +20 e -32 foi selecionada pela dificuldade de operação com as partículas menores (mesh +32/-48) pois, devido a umidade da matéria-prima ocorria a formação de grumos (DANIELSKI, 2002; MICHELIN 2002; JOCHMANN 2000).

Foi necessária a utilização do tempo estático para as extrações realizadas com o Equipamento 1. Durante este período a amostra fica em contato com o solvente de modo a permitir um maior tempo de contato entre as fases e conseqüentemente uma maior solubilização do soluto. Para as extrações realizadas com o Equipamento 2 não foi necessária a utilização do tempo estático pois, como foi observado nas curvas de extração, o soluto é extraído logo no início do processo. Isto pode ser justificado em função da alta vazão de solvente do Equipamento 2, que gera um alto gradiente de concentração entre as fases sólida e solvente fazendo com que a taxa de transferência de massa seja alta já no início da extração. Este comportamento indica então uma maior influência do efeito convectivo no processo de extração de óleo de bagaço de uva.

A Figura 14 mostra a influência do tempo estático na extração supercrítica do óleo de bagaço de uva com a utilização do Equipamento 1.

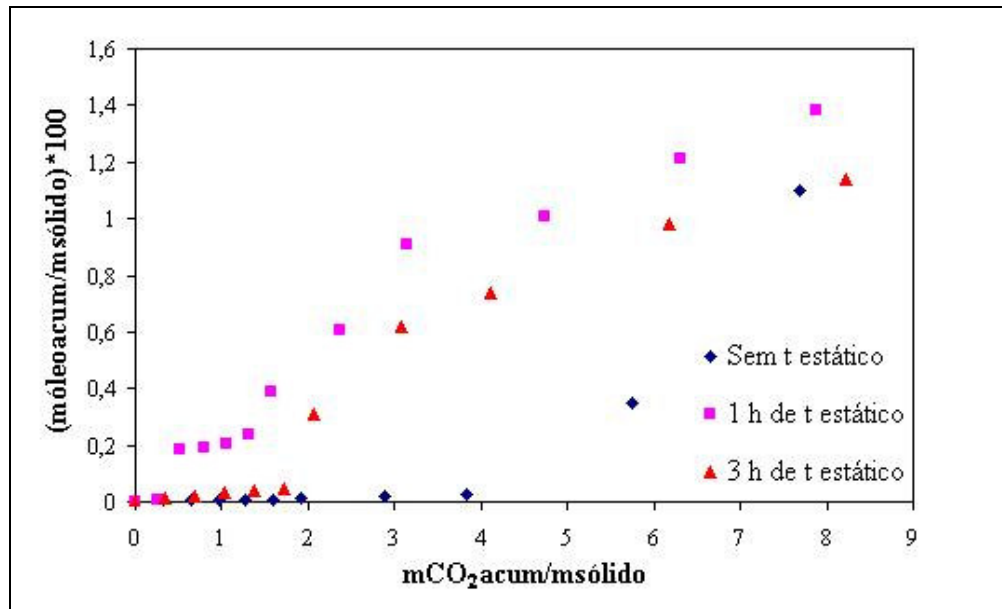


Figura 14 – Influência do tempo estático na ESC do óleo de bagaço de uva para a condição de 150 bar e 40°C.

Como se pode observar na Figura 14, a curva de extração realizada sem a utilização do tempo estático não se apresenta bem definida no início do processo de extração (etapa CER), pois não houve tempo suficiente de contato entre as fases para solubilizar o soluto. Em contrapartida, nas curvas de extração com a utilização do tempo estático, com 1 hora e com 3 horas, a etapa CER apresenta-se melhor definida, com a extração de soluto logo no início do processo (primeiros pontos das curvas). Assim, optou-se pela realização dos experimentos com o Equipamento 1 utilizando 1 hora de tempo estático. Este tempo permitiu a definição da etapa CER e um maior rendimento final de extração, de 1,38%, se comparado com os rendimentos de 1,12% e de 1,14% obtidos sem tempo estático e com 3 horas de tempo estático, respectivamente.

Foi realizada uma extração com a matéria-prima “in natura” (sem secar) – vindima 2002 e com ela seca em estufa a 40°C por 13 horas na condição de 40°C e 150 bar utilizando o equipamento 1. Obteve-se um rendimento de 0,80% para a amostra “in natura” e 0,84 % para a amostra seca, para um tempo total de extração de 6 horas e 1 hora de tempo estático. Deste modo, a utilização do bagaço seco (de acordo com o item 4.2.1), foi definida como condição de operação porque além de se obter um maior rendimento, permite maior facilidade no manuseio da matéria-prima.

A influência da pressão também foi analisada nos testes preliminares. Para a temperatura de 40°C foram feitas duas extrações, a 150 bar e 200 bar. O resultado obtido é apresentado na Figura 15.

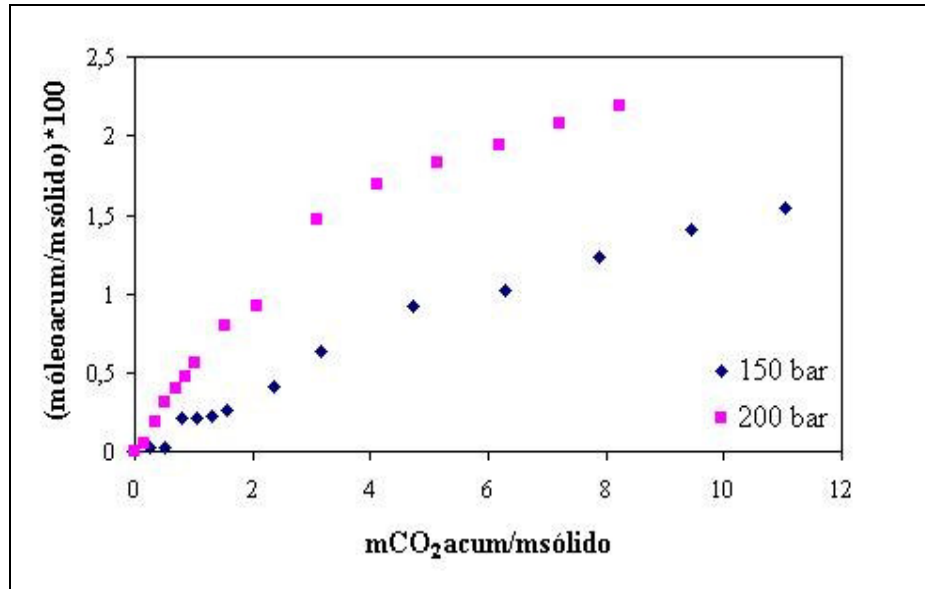


Figura 15 – Influência da pressão na ESC do óleo de bagaço de uva a 40°C.

Observando a Figura 15 é possível verificar a influência da pressão nas curvas de extração. Para uma maior pressão de operação (200 bar), a inclinação da reta na etapa CER é maior, indicando uma maior solubilização do soluto devido ao aumento da densidade do solvente. Além disso, um aumento na pressão de operação pode provocar a ruptura de algumas células da matriz vegetal, expondo parte do soluto que antes não estava disponível e conseqüentemente, aumentando a transferência de massa (ÖZKAL et al., 2005).

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Informações sobre o leito de sólidos (porosidade) e a caracterização da matéria-prima (diâmetro) são necessárias para a aplicação dos modelos de transferência de massa.

Para a determinação do diâmetro médio da partícula, preparou-se uma amostra de bagaço de uva seco e moído, conforme o item 4.2.1. Esta amostra foi analisada por microscopia eletrônica

de varredura e as Figuras 16 (a) e 16 (b) apresentam a micrografia da amostra ampliada 20 vezes e 60 vezes, respectivamente.

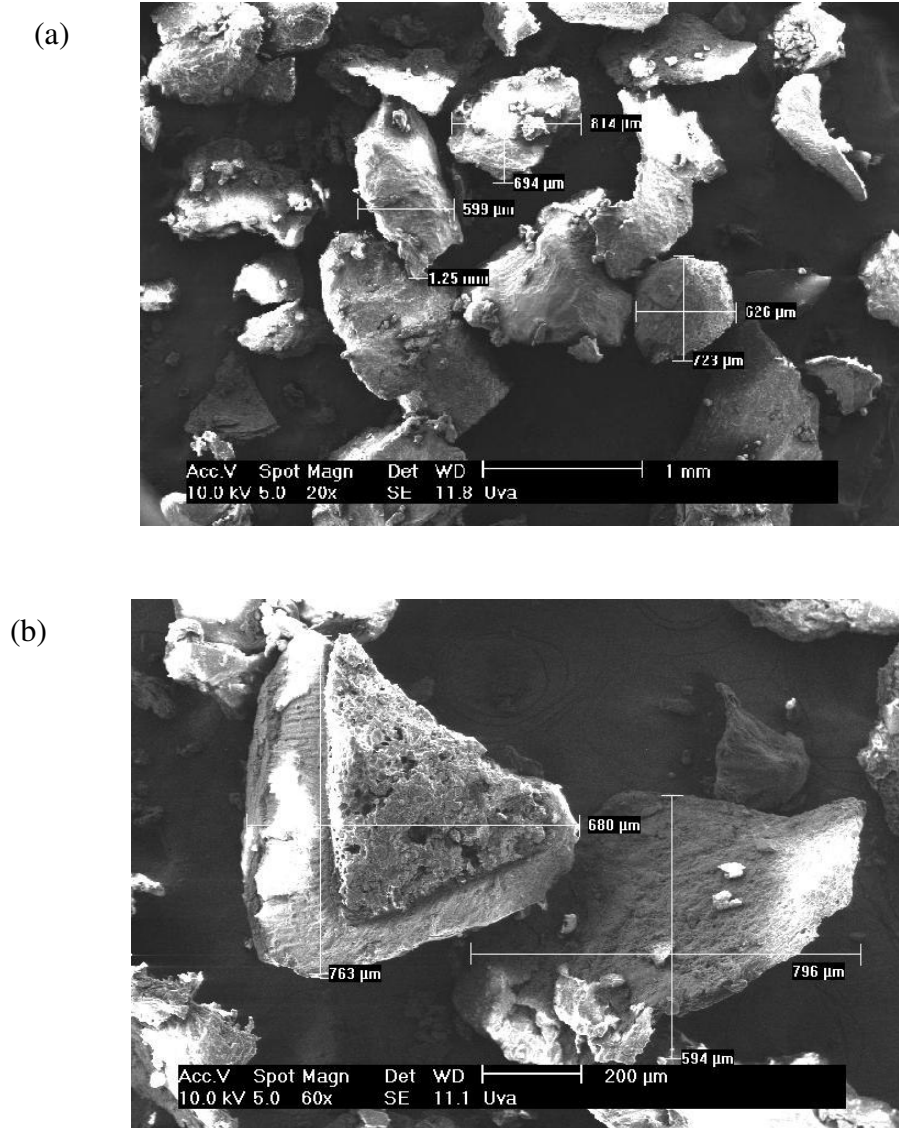


Figura 16 – Fotografia das partículas de bagaço de uva aumento de 20 vezes e (b) aumento de 60 vezes.

Para o cálculo do diâmetro médio das partículas, foi feita uma média de todas as medidas obtidas na microscopia eletrônica e calculou-se o diâmetro médio equivalente a uma esfera, conforme item 4.3.1.

Os valores de densidade real e aparente foram determinados conforme item 4.3.2 e os valores da porosidade do leito de acordo com o procedimento descrito no item 4.3.3.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para a caracterização do leito de partículas: o diâmetro médio, as densidades real e aparente e a porosidade do leito, para os dois equipamentos utilizados.

Tabela 2 – Características do sólido para a caracterização do leito de partículas.

	Diâmetro médio [cm]	Densidade real [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidade aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade do leito
Equipamento 1	0,091	1,36	0,51	0,63
Equipamento 2	0,091	1,36	0,56	0,59

Como pode ser observado na Tabela 2, a densidade aparente e a porosidade do leito são diferentes para os equipamentos 1 e 2. Isto aconteceu devido à forma de empacotar o leito, ou seja, procedeu-se com a formação de um leito fixo mais compacto no Equipamento 2. Como para a modelagem das curvas de extração foram empregados os resultados do Equipamento 2, foram utilizadas apenas as características do sólido correspondentes a este equipamento.

A caracterização da matéria-prima é de primordial importância para os estudos cinéticos e para a avaliação das taxas de transferência de massa do processo de extração de óleo de bagaço de uva com CO<sub>2</sub> supercrítico. Estes parâmetros são indispensáveis para a solução dos modelos de SOVOVÁ (1984) e o modelo de dessorção, proposto por TAN & LIOU (1983), conforme apresentado no item 3.6.

### 5.3. RENDIMENTO GLOBAL DA EXTRAÇÃO ( $X_0$ )

Para a modelagem dos dados experimentais da extração de óleo de bagaço de uva com CO<sub>2</sub> supercrítico são necessárias algumas informações como os valores de solubilidade preliminar ( $Y^*$ ) e de rendimento global ( $X_0$ ) do sistema. Para isto foram realizados nove experimentos com repetição, com o objetivo de obter essas informações.

O rendimento global da extração ( $X_0$ ) é definido como a fração de óleo presente na matriz sólida possível de ser extraída pelo solvente nas condições estabelecidas de temperatura e pressão. A avaliação dos resultados de  $X_0$ , obtidos para as diferentes condições de temperatura e pressão, indica o efeito do poder de solubilização do solvente sobre o rendimento do processo (SILVA, 2004).

O poder de solubilização do  $\text{CO}_2$  supercrítico depende da sua densidade. Na região supercrítica, a densidade aumenta com o aumento da pressão a temperatura constante e diminui com o aumento da temperatura a pressão constante. Embora se saiba que a densidade do  $\text{CO}_2$  depende da temperatura e da pressão de operação é necessário conhecer as interações entre o extrato de bagaço de uva e o  $\text{CO}_2$  para determinar a densidade do sistema. Estas interações podem ser descritas em termos de solubilidade do óleo de bagaço de uva no  $\text{CO}_2$  e pela determinação do rendimento global do extrato (CARVALHO-JUNIOR et al, 2003; SILVA, 2004).

Os valores médios de  $X_0$  foram obtidos para temperaturas de 40, 50 e 60°C e pressões de 150, 200 e 300 bar. Os experimentos foram realizados com uma vazão de solvente de 3,33 g/min por um tempo total de extração de 4 horas e os resultados de  $X_0$  são apresentados na Tabela 3, com os valores de T, P e densidade de solvente correspondentes. A vazão de solvente de 3,33 g/min foi fixada para todos os experimentos porque esta era a menor vazão possível de ser controlada no equipamento de ESC utilizado (Equipamento 2). Como pode ser observado na curva de extração de óleo de bagaço de uva obtida a 60°C e 300 bar e apresentado na Figura 17, para 4 horas de extração a curva já se apresenta estável com tendência à taxa de extração nula. Deste modo, o tempo total de extração de 4 horas foi definido para a determinação do valor de  $X_0$  para todas as condições de operação.

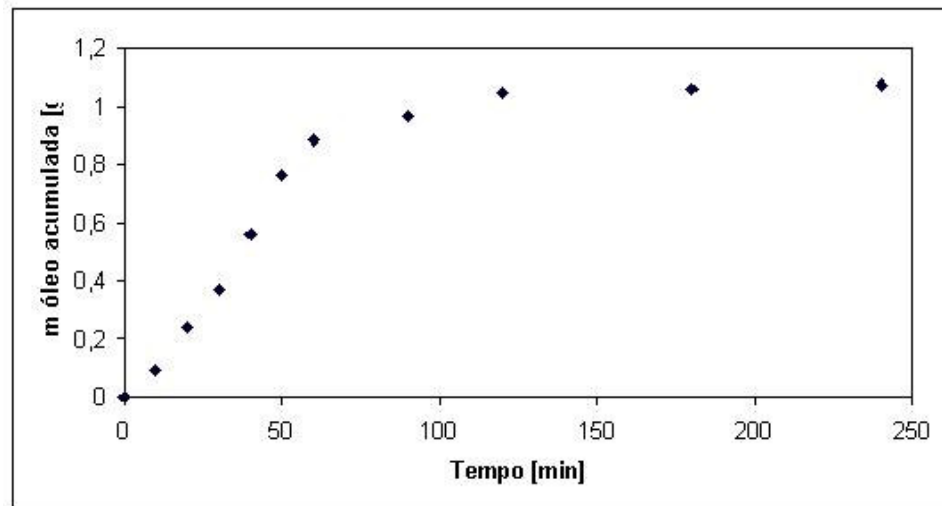


Figura 17 – Curva de extração do óleo de bagaço de uva para a condição de 300 bar e 60°C.

Os valores de  $X_0$  foram determinados através do cálculo do rendimento total da extração em relação à massa total inicial de sólidos utilizada para a formação do leito fixo de partículas para cada condição de T e P e para um tempo total de 4 horas de extração.

Tabela 3 – Valores de  $X_0$  obtidos com as respectivas condições experimentais para a ESC de óleo de bagaço de uva.

P [bar]	T [°C]	$\rho_{CO_2}$ [g/cm <sup>3</sup> ]*	$X_0$ [%]
150	40	0,781	2,7
150	50	0,701	1,6
150	60	0,606	1,1
200	40	0,841	3,4
200	50	0,785	3,6
200	60	0,724	3,7
300	40	0,911	3,4
300	50	0,871	4,1
300	60	0,830	4,2

\* ANGUS (1976)

A definição dos valores de  $X_0$  também é importante para a análise do comportamento do rendimento das extrações com as condições de operação (T e P). De acordo com a Tabela 3

notamos que o maior rendimento, de 4,2 %, é obtido para a condição de 300 bar e 60°C. Podemos observar também que para as três isotermas, maiores valores de rendimento são obtidos para maiores pressões, devido ao aumento da densidade do solvente. Este efeito também pode ser observado na Figura 18, para a condição de 60°C e pressões de 150, 250 e 300 bar, onde vemos uma diferença na inclinação da reta na etapa de taxa constante de extração.

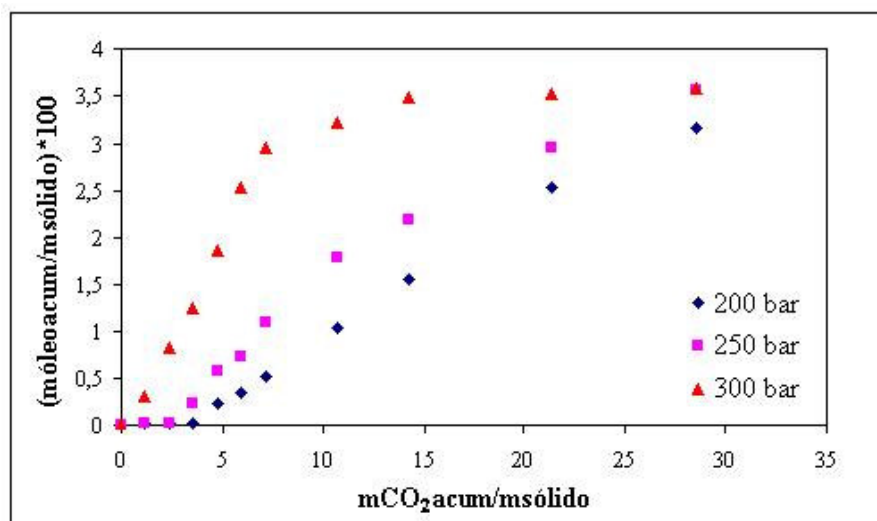


Figura 18- Efeito da pressão na ESC do óleo de bagaço de uva a 60°C.

O efeito da temperatura sobre o valor de  $X_0$  é mais complexo. Ainda observando a Tabela 3 notamos que o rendimento aumenta com a diminuição da temperatura de 60°C para 40°C para a pressão de 150 bar indicando predominância do efeito da densidade do solvente, que aumentou de 0,606 g/cm<sup>3</sup> (a 60°C) para 0,781 g/cm<sup>3</sup> (a 40°C). É perceptível também a maior inclinação da etapa de taxa constante de extração (início da curva de extração) para 40°C, em relação a 50 e 60°C, como pode ser observado na Figura 19. Porém, o mesmo comportamento não pode ser observado nas condições de 200 e 300 bar, na mesma vazão de solvente, onde se observa um aumento do rendimento da extração com o aumento da temperatura, justificado provavelmente pelo aumento da pressão de vapor do soluto e a conseqüente maior solubilização do óleo no CO<sub>2</sub> supercrítico, superando o efeito da redução da densidade do solvente com a temperatura. Este fenômeno é conhecido como fenômeno de retrogradação que representa a influência da pressão de vapor do soluto e da densidade do solvente na solubilidade do fluido supercrítico e no rendimento global da ESC (item 3.4.1). Os resultados para a pressão de 300 bar são apresentados na Figura 20.



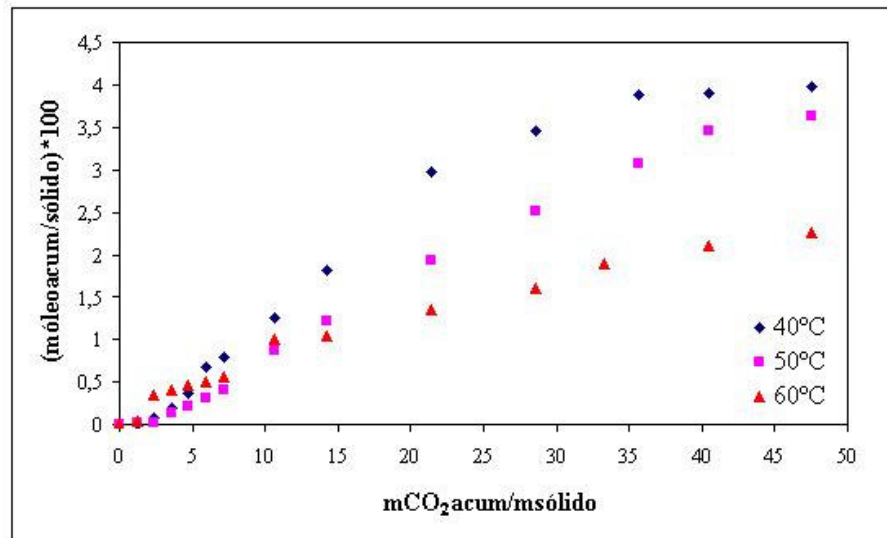


Figura 19 – Efeito da temperatura na ESC do óleo de bagaço de uva a 150 bar.

Na Figura 20 podemos notar a semelhança entre as curvas de extração, mas observamos a tendência do aumento do rendimento com o aumento da temperatura. Isto indica que o efeito da pressão de vapor do soluto é dominante sobre o efeito da densidade do solvente.

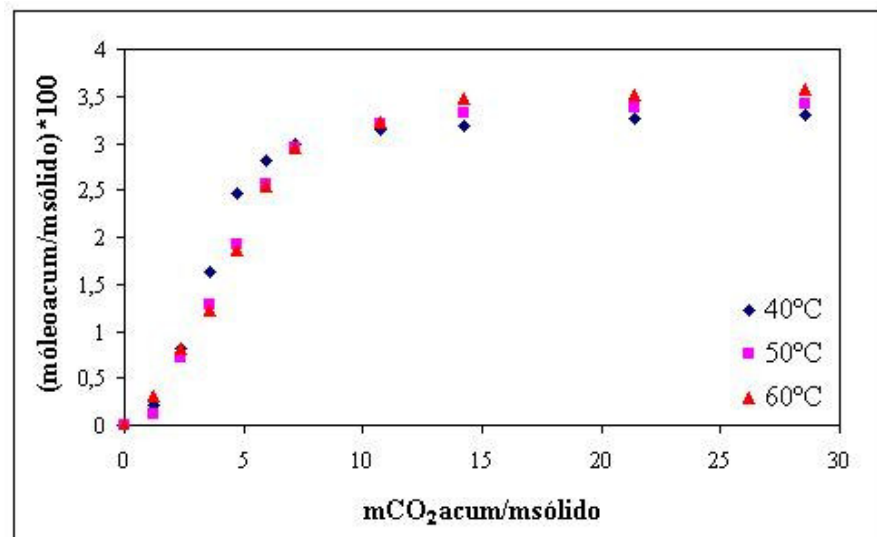


Figura 20 – Efeito da temperatura na ESC do óleo de bagaço de uva a 300 bar.

Na Figura 21 apresenta-se as isotermas de rendimento do óleo de bagaço de uva em função da pressão de operação, de acordo com os resultados da Tabela 3. O comportamento apresentado pelas isotermas sugere que, aproximadamente na faixa de pressão de 190 bar, ocorre

o ponto de inversão. Este fenômeno é chamado de retrogradação e representa a influência da pressão de vapor do soluto e do poder de solvatação do solvente no valor da solubilidade. A pressão de vapor do soluto aumenta com a temperatura, enquanto que o poder de solvatação diminui. Deste modo, como pode ser observado na Tabela 3 e na Figura 21, para pressões abaixo de 200 bar, o rendimento aumenta com a diminuição da temperatura devido ao aumento da densidade do solvente. A partir de 200 bar é o efeito da pressão de vapor do soluto que domina, fazendo com que o rendimento aumente com o aumento da temperatura. Este comportamento foi observado para as três isotermas estudadas (40, 50 e 60°C).

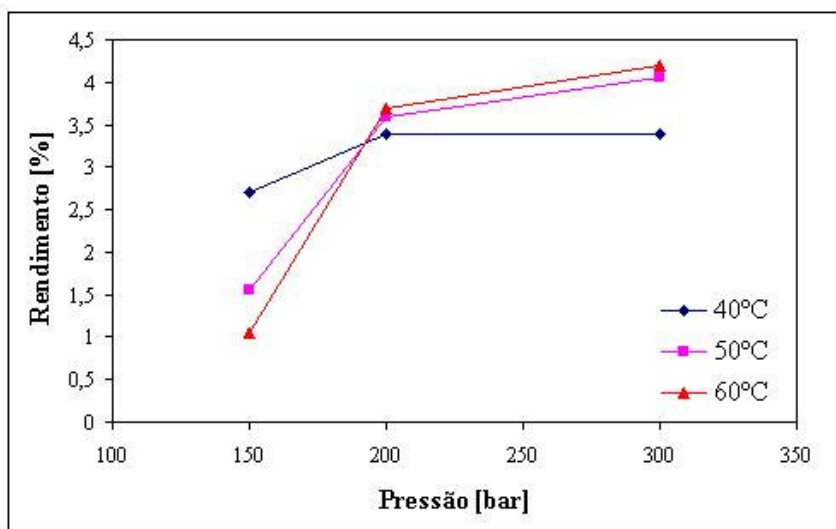


Figura 21 – Inversão das isotermas de rendimento para a ESC do óleo de bagaço de uva.

Este fenômeno também foi observado por vários autores. FERREIRA (1996) observou que a inversão das isotermas para o óleo de pimenta do reino (30 e 40°C) ocorreu em aproximadamente 170 bar. DANIELSKI (2002) e SILVA (2004) também observaram que a inversão das isotermas para as oleoresinas de cavalinha (20 e 30°C) e carqueja (30 e 40°C), respectivamente, ocorreu nesta mesma faixa de pressão. MICHIELIN et al. (2005) observaram que a inversão das isotermas (30 e 40°C) para a oleoresina de cavalinha ocorreu entre 120 e 150 bar. CARVALHO-JUNIOR et al. (2003) observaram que em 177 bar ocorre a inversão das isotermas para o extrato de alecrim.

#### 5.4. SOLUBILIDADE EXPERIMENTAL PRELIMINAR ( $Y^*$ )

Também, devido a necessidade de valores de solubilidade do óleo de bagaço de uva no  $\text{CO}_2$  supercrítico para a modelagem dos dados experimentais, mais especificamente para o modelo de Sovová, foram realizados experimentos à baixa vazão de solvente para a obtenção de dados de  $Y^*$  (Equipamento 1) conforme procedimento descrito no item 4.4.

A solubilidade é definida como a máxima concentração de óleo dissolvido na fase solvente, na saída do extrator, para uma certa condição de temperatura e pressão de operação. Para isto, a coluna de extração deve ser suficientemente longa ou a vazão de solvente suficientemente baixa, de modo a garantir um tempo de contato suficiente entre as fases, permitindo a saturação do solvente com o óleo na saída do extrator. DANIELSKI (2002), determinou a faixa de vazão de solvente adequada para a obtenção dos dados de solubilidade das oleoresinas de calêndula e cavalinha no  $\text{CO}_2$  supercrítico, que foi de 0,90 a 1,20  $\text{gCO}_2/\text{min}$ . Com base nesses resultados, fixamos uma vazão de solvente intermediária para determinarmos a solubilidade do óleo de bagaço de uva no  $\text{CO}_2$  supercrítico. Os valores de solubilidade encontrados foram definidos como solubilidade preliminar, pois seriam necessários mais experimentos, em outras vazões de solvente, e um estudo mais detalhado do comportamento dos valores de  $Y_{\text{CER}}$ . Além disto, este procedimento realizado pelo método dinâmico não leva em consideração a variação da composição do extrato com o tempo de extração nem as possíveis interferências da fase sólida no equilíbrio do sistema. Por estes motivos, os dados obtidos empregando-se o procedimento descrito no item 4.4 são considerados preliminares.

Os valores de  $Y_{\text{CER}}$  são obtidos a partir da inclinação da reta tangente à curva de extração ( $m_{\text{soluto}}/m_{\text{sólido}}$  versus  $m_{\text{CO}_2}/m_{\text{sólido}}$ ) na etapa de taxa constante de extração (etapa CER) e, se a vazão de solvente é adequada esta inclinação é considerada correspondente ao valor da solubilidade ( $Y^*$ ) para uma condição de temperatura e pressão específicas (ver item 4.4).

Como descrito no item 4.4, os valores de  $Y^*$  foram determinados com o auxílio do pacote estatístico SAS e a Figura 22 mostra um exemplo do gráfico fornecido pelo programa SAS, com duas retas ajustadas aos valores experimentais, para a condição de 50°C e 200 bar. A primeira reta representa a etapa de taxa constante de extração (CER) e a segunda representa a etapa de taxa decrescente de extração (FER).

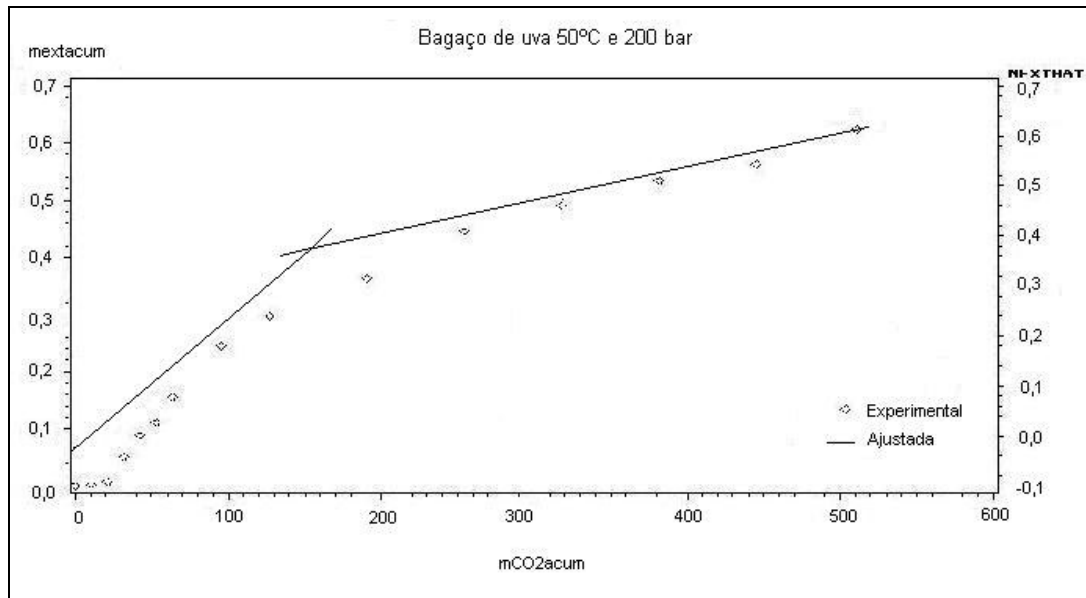


Figura 22 – Curva SAS para determinação da solubilidade preliminar do óleo de bagaço de uva para a condição de 200 bar e 50°C.

Os resultados obtidos para a solubilidade preliminar ( $Y^*$ ) do óleo de bagaço de uva no  $\text{CO}_2$  supercrítico nas diferentes condições de T e P são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de solubilidade preliminar para o óleo de bagaço de uva –  $Y^*$ .

P [bar]	T [°C]	$\rho_{\text{CO}_2}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$Y^*$ [kg <sub>óleo</sub> /kg <sub>CO<sub>2</sub></sub> ] x 10 <sup>4</sup>
150	40	781,170	19,40
150	60	605,590	5,50
200	40	841,610	22,10
200	50	785,120	26,10

De acordo com a Tabela 4 observamos que o maior valor de  $Y^*$  encontrado foi de  $26,10 \times 10^{-4}$  [g<sub>óleo</sub>/g<sub>CO<sub>2</sub></sub>] para a condição de 200 bar e 50°C. O valor de  $Y^*$  aumenta com o aumento da pressão devido ao aumento da densidade do solvente. Analisando o efeito da temperatura no valor de  $Y^*$  é possível identificar a região de retrogradação, pois para a pressão de 150 bar o valor da solubilidade preliminar diminui com o aumento da temperatura indicando o efeito da densidade do solvente e para a pressão de 200 bar a solubilidade preliminar aumenta com o aumento da temperatura indicando que o efeito da pressão de vapor é dominante nesta região

(item 3.4.1). O mesmo efeito foi observado na análise dos valores do rendimento global da extração ( $X_0$ ) discutido no 5.3.

Como os valores de solubilidade obtidos para o sistema óleo de bagaço de uva/ $\text{CO}_2$  supercrítico são valores preliminares, utilizou-se para a modelagem das curvas de extração o maior valor de  $Y^*$  encontrado.

### 5.5. EXTRAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO

Foram realizadas extrações com solventes orgânicos, a extração sólido-líquido com maceração em etanol (ESL) seguida do fracionamento do extrato bruto e a extração soxhlet, e os resultados foram comparados com a extração supercrítica, em termos de rendimento de processo, composição química e atividade antioxidante.

Os resultados de rendimento e atividade antioxidante, juntamente com informações da literatura, serviram de base para a escolha do co-solvente adequado a ser utilizado na ESC, que é apresentado no item 5.6.

#### 5.5.1. Rendimento

Na Tabela 5 são apresentados os rendimentos obtidos na ESC em diferentes condições de operação e os valores médios das extrações realizadas em triplicata dos rendimentos obtidos na extração sólido-líquido e na extração soxhlet, conforme descrito nos itens 4.5.1 e 4.5.2 respectivamente.

Os resultados obtidos na extração convencional e na ESC foram comparados de modo a avaliar a influência do solvente na extração. Na extração supercrítica, o rendimento obtido para todas as condições de operação foi superior aos rendimentos das frações da extração sólido-líquido, exceto para a fração hexano, que deu um resultado muito próximo ao da ESC a 300 bar e  $60^\circ\text{C}$ . No entanto, quando comparamos os resultados da ESC com os da extração soxhlet, notamos que um rendimento maior é obtido com todos os solventes orgânicos utilizados, principalmente o etanol, que é o mais polar e que teve um rendimento de 13,2 %. Isto se deve ao fato de haver na extração sólido-líquido um fracionamento do extrato bruto obtido inicialmente, podendo também ocorrer perdas durante o processo. Já na extração soxhlet um único solvente é

colocado em contato com a amostra por um tempo pré-estabelecido de 6 horas, o que pode acarretar na extração de substâncias que não são de interesse, como ceras e pigmentos, indicando que o extrato obtido com este procedimento é o extrato total. Os rendimentos das extrações com solventes orgânicos (ESL e soxhlet) foram calculados com base na massa total inicial de amostra utilizada (100g para a ESL e 5g para a soxhlet). Considerou-se a massa inicial da amostra correspondente a 100% e, utilizando uma regra de três, calculou-se a porcentagem da massa de óleo obtida.

Tabela 5 – Comparação dos rendimentos das extrações de óleo de bagaço de uva: ESC e extrações convencionais.

Extração Supercrítica		Extração sólido-líquido		Extração Soxhlet	
Condição [bar/°C]	Rendimento [%]	Solvente	Rendimento [%]	Solvente	Rendimento [%]
150/40	2,7	Hexano	4,94	Hexano	5,64
150/50	1,6	Diclorometano	0,47	Diclorometano	8,22
150/60	1,1	Butanol	0,99	Butanol	12,20
200/40	3,4	Acetato de etila	0,22	Acetato de etila	8,90
200/50	3,6	-	-	Etanol	13,20
200/60	3,7	-	-	-	-
300/40	3,4	-	-	-	-
300/50	4,1	-	-	-	-
300/60	4,2	-	-	-	-

Como os resultados de rendimento da extração soxhlet foram superiores aos da ESC podemos considerar a utilização de um solvente orgânico como co-solvente na extração supercrítica do óleo de bagaço de uva, a fim de melhorar o rendimento global de óleo, ampliando o espectro de compostos da matriz sólida solubilizados pelo solvente. O CO<sub>2</sub> por ser apolar extrai preferencialmente compostos apolares, deste modo a adição de um co-solvente com característica polar junto à ESC vai fazer com que compostos polares, que antes não eram extraídos somente com CO<sub>2</sub> supercrítico passem a ser solubilizados pelo solvente (CO<sub>2</sub> + CS) aumentando assim o rendimento da extração. CAO & ITO (2003) obtiveram um aumento de 4% no rendimento da

extração de óleo de semente de uva utilizando 10% de etanol como co-solvente e LÓPEZ et al. (2004) realizaram a extração de carotenóides de crustáceos utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol como solvente nas concentrações de 5 a 20%. O rendimento das extrações aumentou em 65% com o emprego 15% de etanol.

### 5.6. UTILIZAÇÃO DE CO-SOLVENTE (CS)

O solvente orgânico selecionado para ser empregado na ESC como CS foi o etanol, com base nos resultados de rendimento (item 5.5), atividade antioxidante (item 5.7) e dados da literatura. DUARTE et al. (2004) utilizaram uma mistura de etanol e água como CS para a separação de componentes antioxidantes de casca e semente de uva. BERNA et al. (2001) utilizaram etanol como CS nas concentrações de 5 a 15% para a extração de reveratrol com CO<sub>2</sub> supercrítico. Além disso, o etanol é um solvente orgânico permitido nas indústrias de alimentos.

Assim, etanol foi empregado como CS nas concentrações de 10, 15 e 20% em massa. As extrações com CS foram conduzidas no Equipamento 1 a 150 bar e 40°C, conforme descrito no item 4.6. A influência da concentração de CS no rendimento da ESC de bagaço de uva é mostrada na Figura 23.

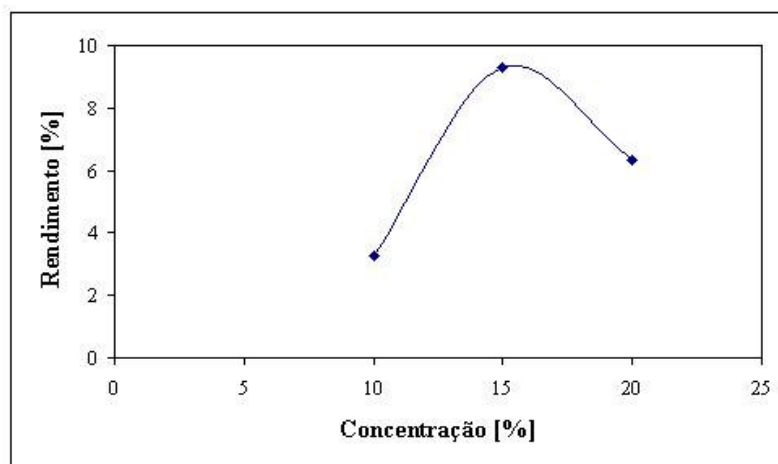


Figura 23 - Otimização da concentração de etanol utilizada como CS na ESC de óleo de bagaço de uva para a condição de 150 bar e 40°C.

Pode-se observar na Figura 23 que um aumento na porcentagem de etanol aumenta o rendimento da ESC devido ao aumento da solubilidade dos compostos no solvente. Isto ocorre

até um máximo, que é quando a concentração de CS é de 15%. Após esse máximo, aumentando-se a concentração de CS, o rendimento diminui. Este efeito também foi observado por LÓPEZ et al. (2004) na extração de astaxanthin de crustáceos. Isto ocorre provavelmente porque quando a porcentagem de CS utilizado é muito alta (acima de uma concentração ótima determinada experimentalmente) a extração de compostos apolares fica prejudicada, já que o etanol é polar e extrai preferencialmente compostos polares. Outra provável razão para que o rendimento da ESC com CS tenha diminuído com o aumento da porcentagem de CS utilizado é devido a formação de pontes de hidrogênio. O etanol possui em suas moléculas o grupo –OH o que as torna capazes de formar ligações de hidrogênio entre si. Por outro lado as moléculas dos compostos polares presentes no óleo de bagaço de uva também formam ligações de hidrogênio entre si. Então, para que o soluto seja solvatado pelo solvente é necessária a formação de novas ligações de hidrogênio, agora entre as moléculas de etanol e as moléculas dos compostos polares do óleo. A energia necessária para a formação dessas novas ligações é proveniente do rompimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas do soluto. No entanto, quando a quantidade de co-solvente (% etanol) é muito alta não haverá energia suficiente para romper as ligações entre as moléculas de etanol e conseqüentemente menos moléculas de soluto (compostos polares) serão solubilizadas pelo solvente (MORRISON & BOYD, 1996). Desta maneira o rendimento global da extração diminui.

A Tabela 6 apresenta a comparação do rendimento obtido com as diferentes técnicas de extração de óleo de bagaço de uva.

Tabela 6 – Comparação dos rendimentos obtidos com as diferentes técnicas de extração de óleo de bagaço de uva.

Extração	Rendimento [%]
ESC+15%CS (150 bar/40°C)	9,20
ESC (150 bar/40°C)	2,39
ESL hexano	4,99
ESL diclorometano	0,47
ESL acetato de etila	0,22
ESL butanol	0,99
Soxhlet Etanol	13,20



Podemos observar na Tabela 6 que o rendimento da ESC com o uso de etanol como CS foi maior do que da ESC sem CS. Isto se deve ao fato do etanol ser um solvente com característica polar, assim a sua adição fez com que aumentasse a extração de compostos polares, os quais não eram extraídos somente com o uso de CO<sub>2</sub> supercrítico, que é uma substância apolar. A utilização do CS gerou uma redução na interação do soluto (óleo) com a matriz sólida (bagaço de uva) pelo aumento da solubilidade do óleo no solvente (CO<sub>2</sub> supercrítico/etanol), facilitando a sua extração. Isto ocorreu porque a adição do CS fez com que substâncias polares passassem a ser solubilizadas pela mistura CO<sub>2</sub> supercrítico/etanol.

O rendimento da extração com CS é maior do que o rendimento obtido em todas as frações da extração ESL e também pode ser comparado ao rendimento da extração soxhlet utilizando etanol como solvente apesar da extração soxhlet ter apresentado um rendimento maior do que o rendimento da ESC com CS (13,9% para a soxhlet e 9,20% para a ESC com CS). Tanto a extração soxhlet como a ESC com CS foram realizadas por um tempo total de 6 horas e a quantidade de etanol utilizada na ESC com CS (15% de etanol) e na soxhlet foi de 45 ml e 150 ml respectivamente. A vantagem da utilização de etanol como CS na ESC em relação às duas técnicas convencionais de extração utilizadas (ESL e soxhlet) é que as técnicas de extração convencional empregam uma quantidade de solvente orgânico muito maior do que a quantidade utilizada na ESC com CS e além disso a ESL e a extração soxhlet utilizam uma alta temperatura de extração, o que pode acarretar na degradação de alguns compostos de interesse.

## **5.7. ATIVIDADE ANTIOXIDANTE**

Foi avaliada a atividade antioxidante (AA) dos extratos de bagaço de uva cabernet Sauvignon, espécie *Vitis vinífera*, pelo método do DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), conforme descrito no item 4.8. Foram comparadas as porcentagens de atividade antioxidantes (AA%) dos extratos obtidos pelas diferentes técnicas de extração empregadas: extração sólido-líquido com maceração em etanol, extração soxhlet e extração supercrítica com e sem co-solvente. Na presença de antioxidantes, o radical DPPH recebe um elétron (ou hidrogênio), tornando-se um composto mais estável. Assim sua absorvância diminui. Este processo pode ser notado visualmente pela descoloração da solução de DPPH com extrato e através da utilização de um espectrofotômetro (item 4.8).

Os valores das porcentagens de atividade antioxidante (AA%) máximas para os diferentes extratos analisados são comparados na Tabela 7, onde se observa a maior eficiência na obtenção de compostos antioxidantes com a ESL na fração acetato de etila (96,59%).

Tabela 7 - Comparação da atividade antioxidante máxima para os extratos de óleo bagaço de uva.

ESC + CS		ESL		Soxhlet	
Concentração	AA [%]	Solvente	AA [%]	Solvente	AA [%]
10 %	8,09	Acet. de etila	96,59	Etanol	93,90
15 %	23,08	Butanol	91,18	Acet. de etila	28,05
20 %	10,81	DCM	87,07	Butanol	94,73
-	-	Hexano	82,66	DCM	28,05
-	-	-	-	Hexano	3,63

Uma vez que o acetato de etila possui uma maior polaridade que o butanol, era esperado que na extração soxhlet sua AA % também fosse maior. Porém não foi o que ocorreu. Uma possível explicação para isto é que podem ter ocorrido problemas com a temperatura de evaporação na extração soxhlet com acetato de etila, degradando alguns compostos que possuem atividade antioxidante. Os compostos antioxidantes são termo sensíveis necessitando um controle muito rígido da temperatura de extração quando se deseja obter estes compostos.

A Figura 24 mostra as curvas de AA% (item 4.8) para as frações obtidas com a ESL para extratos com diferentes concentrações. A fração de acetato de etila possui a maior atividade antioxidante já no início da curva, para baixas concentrações de extrato, apresentando um máximo de AA% (96,6%) a partir de uma concentração de 125 µg/ml. As outras frações, butanol, diclorometano (DCM) e hexano, possuem o mesmo comportamento tendendo para uma AA% máxima mas inferior à AA% da fração acetato de etila, como pode ser observado na Tabela 7. Isto se deve provavelmente devido a polaridade do acetato de etila, que é maior do que a dos outros solventes, extraíndo mais compostos polares que possuem atividade antioxidante.

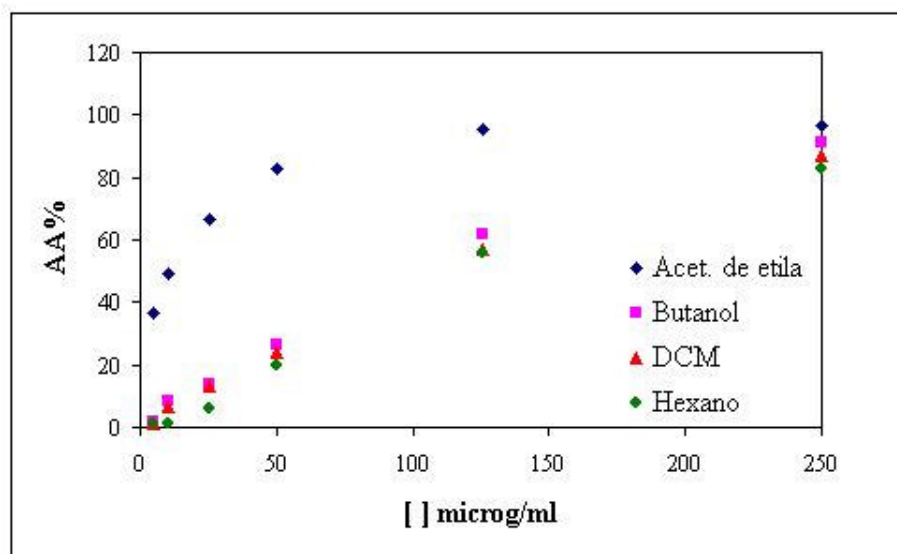


Figura 24 – Atividade antioxidante das frações da ESL em função da concentração de extrato para o extrato de óleo de bagaço de uva.

A Figura 25 mostra as curvas de AA% para as extrações soxhlet para diferentes concentrações de extrato. As extrações com butanol e etanol apresentaram os maiores valores de atividade antioxidante, de 94,73% e 93,9% respectivamente. Para o acetato de etila observa-se um discreto aumento da AA%, alcançando o valor de 28,05% para a concentração da solução de 250 µg/ml.

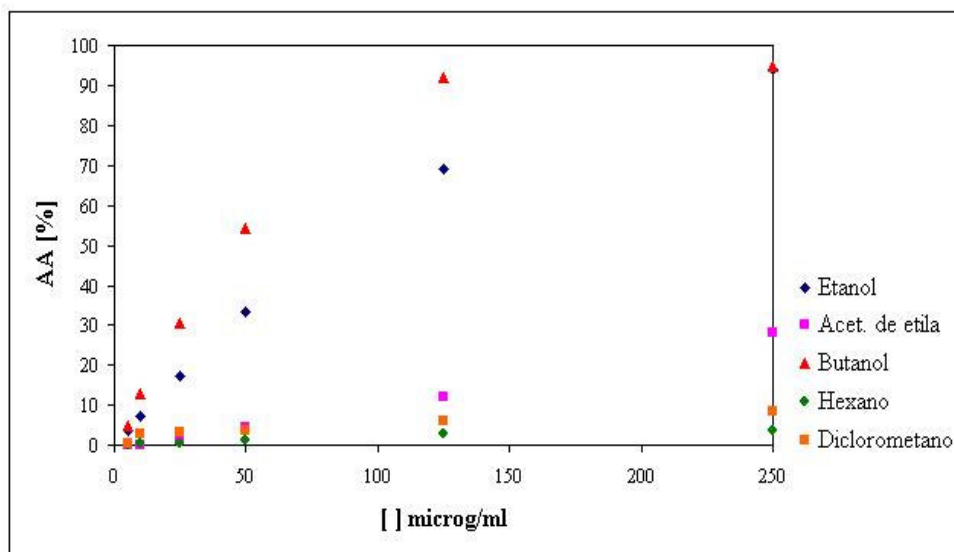


Figura 25 – Atividade antioxidante da extração soxhlet em função da concentração de extrato para o extrato de óleo de bagaço de uva.

Extratos obtidos com ESC sem o uso de CS, não apresentaram atividade antioxidante. Este comportamento é provavelmente devido à polaridade dos compostos antioxidantes, que não são extraídos pelo CO<sub>2</sub>.

A Figura 26 mostra as curvas de AA% para a ESC a 150bar e 40°C com o uso de etanol como CS. Assim como no rendimento, a maior absorbância obtida foi para a concentração de 15% de etanol que foi igual a 23,08%, ou seja, existe uma concentração ótima de CS a ser utilizada na ESC para obtermos um melhor rendimento e uma maior atividade antioxidante, pois acima desta concentração, que neste caso é de 15%, tanto o rendimento de extração como a AA% do extrato reduzem (com a utilização de 20% de etanol). Este resultado se deve provavelmente devido à formação das pontes de hidrogênio entre as moléculas de etanol e as moléculas do soluto (óleo de bagaço de uva), conforme discutido no item 5.6. Na concentração ótima de etanol (15%) mais compostos polares presentes inicialmente no bagaço de uva serão solubilizados pelo solvente (CO<sub>2</sub> + etanol) aumentando o rendimento da extração e a atividade antioxidante do extrato.

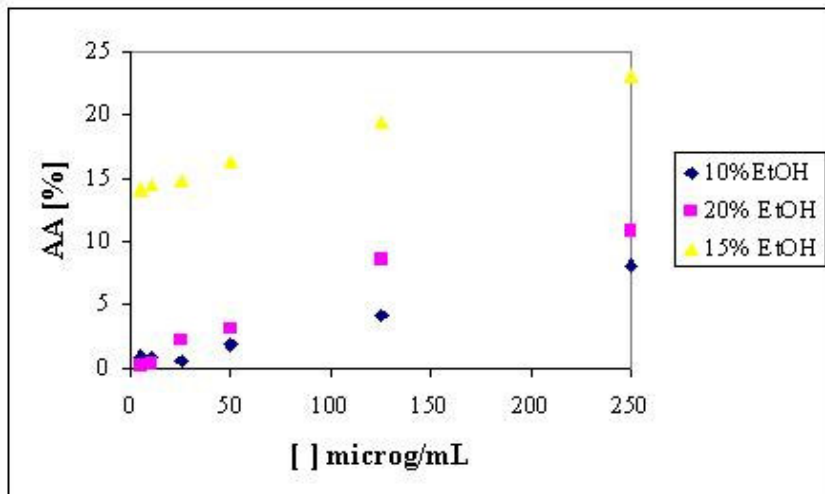


Figura 26 – Atividade antioxidante da ESC com CS em função da concentração de extrato para o extrato de óleo de bagaço de uva.

Testes mais específicos podem ser realizados para complementar o estudo da atividade antioxidante dos extratos obtidos. Dentre estes testes podemos citar o Método de Folin Denis, que se baseia na redução em meio alcalino do reagente Folin-Denis (ácido fosfomolibdico + tungstato de sódio) para molibdênio, pelos fenóis presentes na amostra, o que promove coloração azul, que

é medido a 760 nm. Este método determina a quantidade de fenólicos presentes na amostra (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC, 1980). No presente trabalho este teste não foi realizado.

## **5.8. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA**

A qualidade dos extratos de bagaço de uva obtidos com as diferentes técnicas de extração vai depender da sua composição, sendo esta uma importante informação para a definição das características do sistema estudado. Foram realizadas análises cromatográficas de 8 amostras obtidas com CO<sub>2</sub> supercrítico em diferentes condições de operação (T e P) para avaliar a influência da densidade do solvente na composição dos extratos, além de 3 amostras obtidas em e diferentes tempos de extração pois ao longo da extração a composição do extrato pode sofrer variações, ocorrendo ou não o esgotamento de componentes da mistura com o decorrer do processo. Também foram analisadas 3 amostras obtidas com os métodos de extração convencionais: 2 amostras obtidas na extração soxhlet (etanol e acetato de etila) e 1 amostra obtida na ESL (fração hexano), além de 1 amostra obtida com a utilização do etanol (15%) como co-solvente no processo de extração supercrítica.

### **5.8.1. Identificação dos compostos do óleo de bagaço de uva**

Foram realizadas 4 análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), conforme descrito no item 4.7, para a identificação dos compostos presentes nas amostras de óleo de bagaço de uva. As amostras analisadas foram obtidas nas seguintes condições de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico: 150bar/40°C, 300bar/40°C, 350bar/40°C e 200bar/60°C, vazão de 3,33g/min e 3 horas de extração. A Figura 27 mostra o CG-EM obtido para a condição de 350bar e 40°C. Os demais resultados do CG-EM para as amostras analisadas estão apresentados no Apêndice I (Figuras I, III e VIII).

A identificação dos picos dos cromatogramas foi realizada considerando-se a comparação com uma base de dados para produtos naturais (NIST - livreria de espectros de massas), sendo assim dizemos que os compostos foram “tentativamente identificados”.

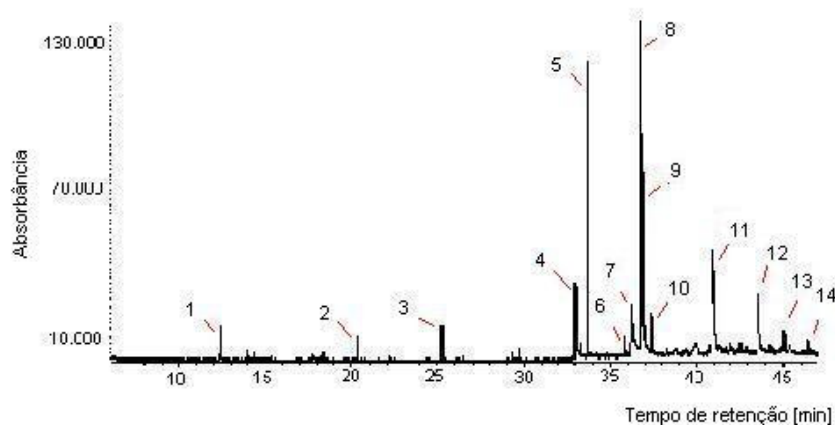


Figura 27 – CG-EM de amostra de óleo de bagaço de uva obtido a 350 bar, 40°C e 3,33g/min.

Na Tabela 8 são apresentados os componentes identificados do óleo de bagaço de uva com suas respectivas fórmulas, massas moleculares e porcentagem de área para os picos numerados da Figura 27. A estrutura química dos componentes identificados é apresentada no Apêndice II.

As Figuras II, V, VI e VII do Apêndice I apresentam também os compostos 15, 16 e 17, que foram integrados para estas amostras com tempo de análise de 53 min, mas não foram identificados nas análises de CG-EM pois utilizou-se um tempo de corrida das amostras menor (46 min).

Tabela 8 – Componentes identificados no óleo de bagaço de uva com seus respectivos tempo de retenção, fórmula molecular, peso molecular e porcentagem de área.

Pico	Componentes	Tempo de retenção [min]	Fórmula molecular	Mol [g/gmol]	Área [%]
1	Álcool etil fenil	12,403	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	142	1,92
2	Ácido cáprico	20,344	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	1,29
3	Ácido láurico	25,247	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	212	1,80
4	Ácido palmítico	33,012	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	4,36
5	Ácido tridecanóico	33,706	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242	15,35
6	Fitol	35,845	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> O	309	0,94
7	Ácido linoleico	36,320	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	0,83
8	Etil linoleato	36,778	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	15,90
9	Ácido oleico	36,898	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	9,77
10	Ácido octadecanóico	37,396	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	2,13
11	Não identificado	40,946	-	-	17,73
12	Nonacosanol	43,567	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub> O	468	10,72
13	Palmitaldeído	45,383	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> O	239	1,10
14	Álcool linear de cadeia longa	46,500	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH <sub>2</sub> OH	-	1,19

Dentre os compostos identificados no óleo de bagaço de uva podemos destacar as seguintes substâncias, em função de suas atividades terapêuticas e/ou comerciais (ANGELIS, 2005. Acesso em: 10 fev. 05; RAMÍREZ et al., 2005; RASOARAHONA et al., 2005; GÓMEZ, 2003):

- Ácido linoleico (composto 7): ácido 9-12-ocdecanóico. É um ácido graxo insaturado, essencial na dieta humana. É o maior constituinte de alguns óleos vegetais e possui indicações contra acne, aterosclerose, é anti-inflamatório, anti-istamínico, podendo ser utilizado na prevenção de câncer e também como emulsificante. Pode também ser adicionado em vitaminas, produtos farmacêuticos, alimentação animal, margarina e suplemento alimentar.
- Ácido cáprico (composto 2): ácido decanóico. É utilizado em emulsões cosméticas, cremes, condicionadores, formulações de shampoos, etc;

- Ácido palmítico (composto 4): ácido hexadecanóico. É utilizado na fabricação de sabão e como aditivos em alimentos e em cosméticos;
- Etil linoleato (composto 8): vitamina F. É um ácido graxo essencial e é bastante utilizado em produtos para o cuidado da pele, cabelo, lábios e unhas;
- Ácido oleico (composto 9): etil oleato. Usado como medicamento, transportador em vacinas, solvente, aditivo em base de sabões e sabonete, lubrificante, bronzeadores e atua na redução do colesterol ruim;
- Ácido octadecanóico (composto 10): etil estearato. É utilizado na indústria de borracha, velas, plastificante para óleo, lubrificante; estabilizador para polietileno e polipropileno, cosméticos (creme de barbear, loção e leite de colônia), surfactante, etc; Álcool etil fenil (composto 1): benzeno etanol. É um ótimo antimicrobiano, antisséptico, desinfectante, e também é utilizado como essência aromática e em indústria farmacêutica e perfumaria;
- Fitol (composto 6): é um álcool diterpênico acíclico. É um composto orgânico usado para sintetizar as vitaminas E e K1. Pode ser usado em fragâncias e também como corante (é parte da clorofila) em sabão, detergente e produtos de beleza.

### 5.8.2 – Influência da temperatura e da pressão na composição do óleo de bagaço de uva

As Figuras de I a VIII do Apêndice I apresentam o efeito da temperatura e pressão de extração na composição dos extratos de bagaço de uva. Os extratos foram obtidos nas seguintes condições: T de 40°C e P de 150, 250, 300 e 350 bar; T de 50°C e P de 150 e 300 bar; T de 60°C e P de 150 e 200 bar e 3 horas de extração, exceto para a condição de 300 bar e 50°C em que o tempo de extração foi de 1 hora e meia devido a problemas com o equipamento.

A integração das áreas dos compostos presentes nas Figuras de I a VIII são apresentadas na Tabela 9 em % de área de pico para cada condição de análise correspondente (condição 1 e condição 2) conforme item 4.6. A quantidade em µg para os compostos presentes nos cromatogramas das Figuras II, V, VI e VII são apresentadas na Tabela 10, pois para a obtenção desses cromatogramas foi utilizado um padrão, o metil estearato cuja fórmula molecular é  $C_{19}H_{38}O_2$  com peso molecular de 298,51 g/mol. Não temos as quantidades em µg para os compostos das Figuras de I, III, IV e VIII, pois estas análises foram realizadas para a obtenção do CG-EM e sem a aplicação de padrão. Foram utilizadas duas condições cromatográficas, como



descrito no item 4.7, na análise das amostras do óleo de bagaço de uva. Para possibilitar uma comparação em porcentagem em área de pico entre os cromatogramas da Tabela 9, foram comparadas somente amostras obtidas nas mesmas condições cromatográficas.

As Figuras I, III, IV e VIII apresentam os CG-EM para as condições de extração de 40°C e 150, 250, 300 e 350 bar respectivamente. A análise das Figuras I e III nos permite observar o efeito pressão de extração na composição do extrato de bagaço de uva. As duas Figuras apresentam o mesmo perfil de composição e os mesmos picos identificados. Podemos observar que na Figura IV, onde a pressão utilizada foi maior (350 bar), aparece o composto 12 que não está presente nas pressões mais baixas. Apesar do perfil de composição semelhante, observando a Tabela 9 notamos que, com o aumento da pressão e conseqüente elevação da densidade do solvente, aumenta a quantidade dos compostos extraídos e identificados nesta análise.

O efeito da pressão também pode ser visto na análise das Figuras V e VI, cuja condição de extração foi de 50°C/150 bar e 3 horas de extração e 50°C/300 bar e 1 hora e meia de extração. Como o tempo total das extrações foi diferente, devido a problemas com o equipamento, observamos que a uma pressão mais baixa (Figura V), a quantidade dos compostos extraídos foi maior, apesar da menor densidade do solvente, conforme os resultados da Tabela 9. As Figuras II e IV, nas condições de 40°C/250 bar e 40°C/350bar também apresentam um perfil de composição semelhante, porém alguns compostos só aparecem na pressão mais alta como os compostos 1, 6, 11 e 12. Existe também um aumento quantitativo das áreas dos compostos com a pressão de operação, conforme Tabela 9.

Tabela 9 - Composição do óleo de bagaço de uva e suas respectivas percentagens de área dos picos dos componentes identificados.

Picos		Área [%]							
		Condição 1					Condição 2		
		250/40	350/40	150/50	300/50	150/60	150/40	300/40	200/60
1		-	1,92	-	-	-	0,89	14,61	0,75
2		-	1,29	-	-	-	4,40	3,86	0,95
3		0,76	1,80	0,64	-	0,64	1,13	1,64	0,44
4		0,59	4,36	0,55	0,55	0,60	6,32	3,82	3,71
5		25,75	15,35	21,46	18,85	23,35	20,05	14,22	10,04
6		-	0,94	-	-	-	-	-	-
7		1,49	0,83	2,26	3,47	0,89	2,58	1,31	1,74
8		25,46	15,90	20,22	24,70	20,61	18,65	10,80	9,43
9		23,32	9,77	8,84	18,93	17,79	0,70	0,53	1,17
10		5,85	2,13	3,11	5,59	5,99	3,25	2,34	2,07
11	NI	-	17,73	-	-	-	-	-	-
12		-	10,72	-	-	-	-	-	-
13		2,63	1,10	4,13	3,02	4,33	2,05	1,85	2,81
14		-	1,19	-	-	-	1,95	0,53	1,00
15	NI	10,21	-	15,93	13,74	15,24	-	-	-
16	NI	4,26	-	7,22	6,33	7,08	-	-	-
17	NI	-	-	2,76	2,86	7,08	-	-	-

O efeito da temperatura de extração pode ser visto nas Figuras V e VII, cujas condições de extração são 150bar/50°C e 150bar/60°C respectivamente. O perfil de composição é praticamente o mesmo, o que nos mostra uma pequena influência da temperatura de extração. O que podemos observar é que com o aumento da temperatura, a quantidade extraída do composto 7 é reduzida (Tabela 9).

Na Tabela 10 são apresentadas as quantidades em µg dos compostos identificados na análise CG com injeção do padrão, para as amostras de óleo de bagaço de uva obtidas nas seguintes condições: 150bar/40°C, 150bar/60°C, 250bar/40°C e 300bar/50°C.

Tabela 10 - Composição do óleo de bagaço de uva e suas respectivas percentagens em µg dos componentes identificados (amostras das Figuras de II, V, VI e VII).

Pico	Quantidade em µg			
	150/50	150/60	250/40	300/50
1	-	-	-	-
2	-	-	-	-
3	95,78	80,48	59,32	-
4	82,68	76,36	46,34	41,13
5	3197,33	2949,26	2014,67	1407,03
6	-	-	-	-
7	337,47	112,35	116,27	259,14
8	3011,96	2603,78	1991,72	1843,84
9	1317,46	2246,86	1824,07	1412,91
10	462,75	756,80	436,87	437,23
11	-	-	-	-
12	-	-	-	-
13	615,48	547,29	196,09	236,44
14	-	-	-	-
15	2373,82	1925,21	762,15	1075,28
16	1075,76	894,84	318,39	495,03
17	411,08	386,24	-	224,10

As técnicas de análise empregadas para caracterização dos extratos de bagaço de uva (CG e CG-EM) não permitiram a identificação de todos os compostos presentes e os picos 11, 15, 16 e 17 não foram identificados. Apesar disto, para efeito de simplificação, estamos considerando a composição dos extratos como representada apenas pelos compostos separados e/ou identificados pelas técnicas empregadas.

### 5.8.3. Influência do tempo de extração na composição do óleo de bagaço de uva

Através da análise das curvas de extração foi possível identificar as diferentes etapas do processo, a etapa CER, a etapa FER e a etapa controlada pela difusão e assim selecionar uma amostra representativa de cada uma dessas etapas para a realização da análise cromatográfica.

Alguns compostos presentes na amostra podem se esgotar com o decorrer da extração, podendo também ocorrer a solubilização de outras substâncias presentes no sólido com o aumento do tempo de contato entre as fases. Para analisar a influência do tempo de extração na composição dos extratos de bagaço de uva, foi realizada uma extração na condição de 200 bar, 40°C e vazão de 3,33 g/min de CO<sub>2</sub> e foram coletadas amostras nos seguintes intervalos de tempo: 0-120 min, 120-240 min e 240-360 min. Os respectivos cromatogramas estão apresentados nas Figuras 28, 29 e 30, cujos números dos picos são referentes aos compostos apresentados na Tabela 8.

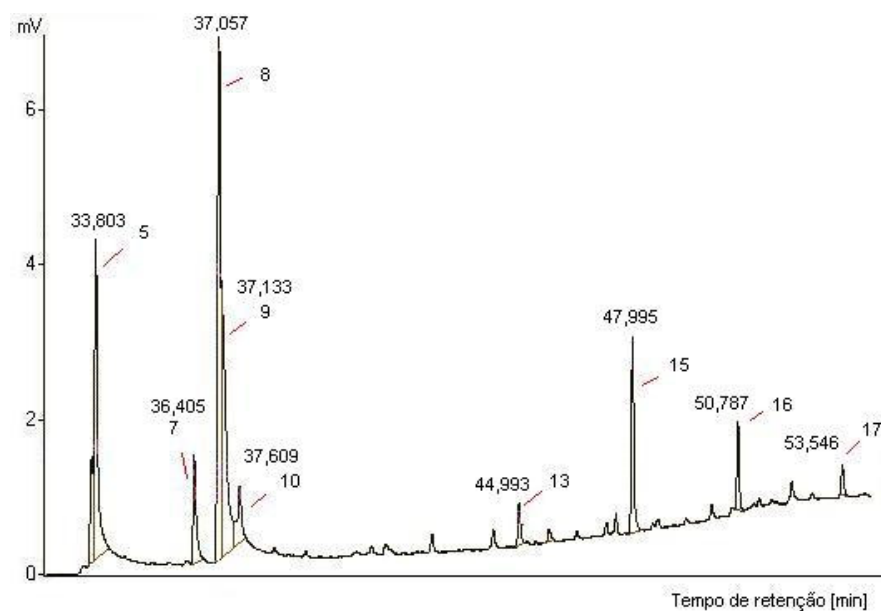


Figura 28 – CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido a 200 bar e 40°C 0-120 min de extração.

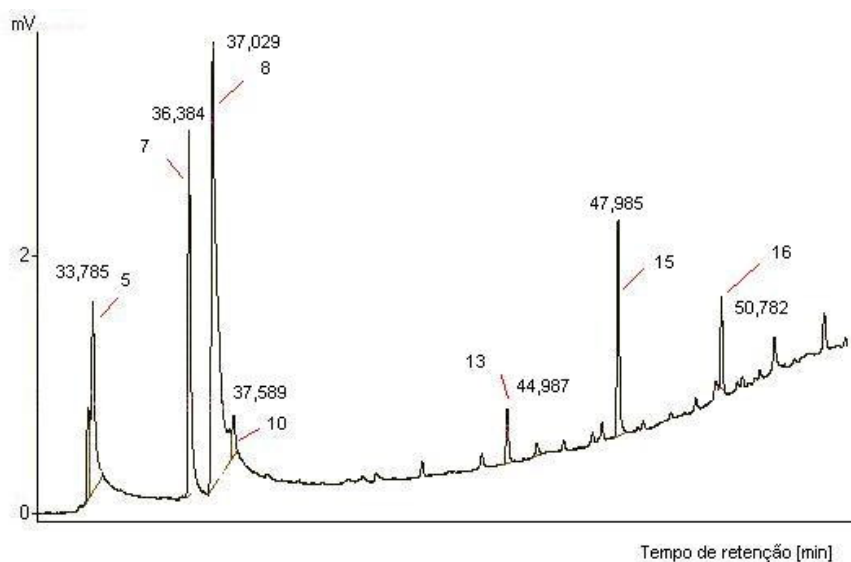


Figura 29 – CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido a 200 bar e 40°C  
120-240 min de extração.

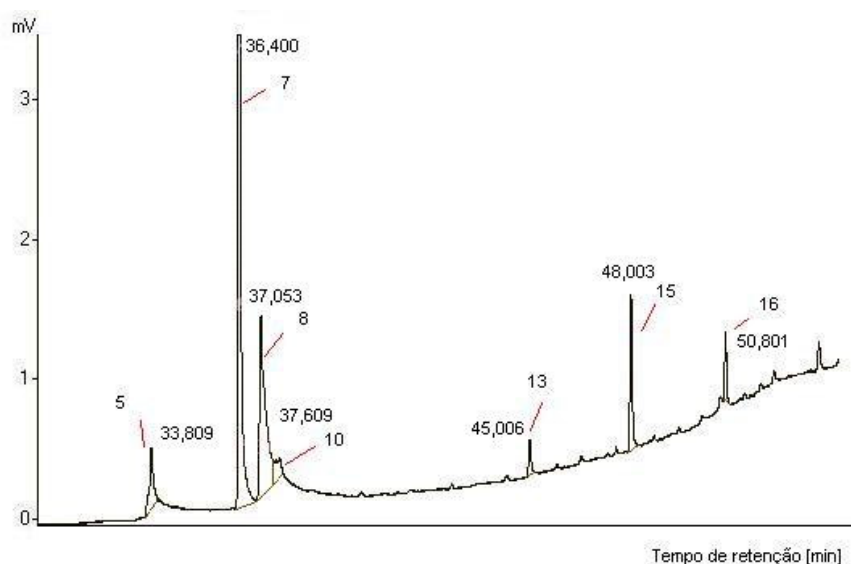


Figura 30 – CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido a 200 bar e 40°C  
240-360 min de extração.

Analisando os cromatogramas observa-se um comportamento global semelhante no perfil de composição dos extratos obtidos nas diferentes frações coletadas ao longo da extração. Porém, nota-se que a maioria dos compostos são extraídos na primeira fração (0-120 min). No segundo intervalo de tempo (120-240 min) o composto 9 se esgota e o composto 7 é extraído em maior

quantidade, aumentando ainda mais a partir de 240 min, conforme pode ser observado na Tabela 11.

A Tabela 11 apresenta a integração das áreas dos compostos identificados nas Figuras 28, 29 e 30 para a ESC do óleo de bagaço de uva.

Tabela 11 - Área dos picos dos componentes identificados nos diferentes tempos de extração para a condição de 200 bar e 40°C.

Picos	Área		
	0 – 120 min	120 – 240 min	240 – 360 min
5	18,60	12,57	5,47
7	5,64	18,35	52,78
8	28,34	46,00	24,85
9	21,38	-	-
10	4,54	2,27	3,50
13	1,90	2,45	2,09
15	8,90	9,35	8,22
16	3,59	3,49	3,10
17	1,39	-	-

A Figura 31 mostra o comportamento da porcentagem de área dos compostos (5) ácido tridecanóico, (7) ácido linoleico, (8) etil linoleato, (9) ácido oléico, (10) ácido octadecanóico e (13) palmitaldeído com o tempo da extração. Para o composto 10 a porcentagem de área diminui do início da extração até a fração intermediária (120-240 min) e aumenta na porção final da extração. O composto 5 diminui com o tempo de extração, o composto 9 se esgota totalmente a partir da segunda fração da extração e a porcentagem de área do composto 7 aumenta com o tempo de extração. O compostos 8 e 13 possuem um comportamento inverso ao composto 10, ou seja, a porcentagem de área desses compostos aumenta até 240 min e depois diminui devido provavelmente à exaustão dos compostos ou a um efeito sinérgico dos componentes remanescentes no óleo. A redução do composto 8 é bem mais acentuada do que a redução do composto 13 (Tabela 9).

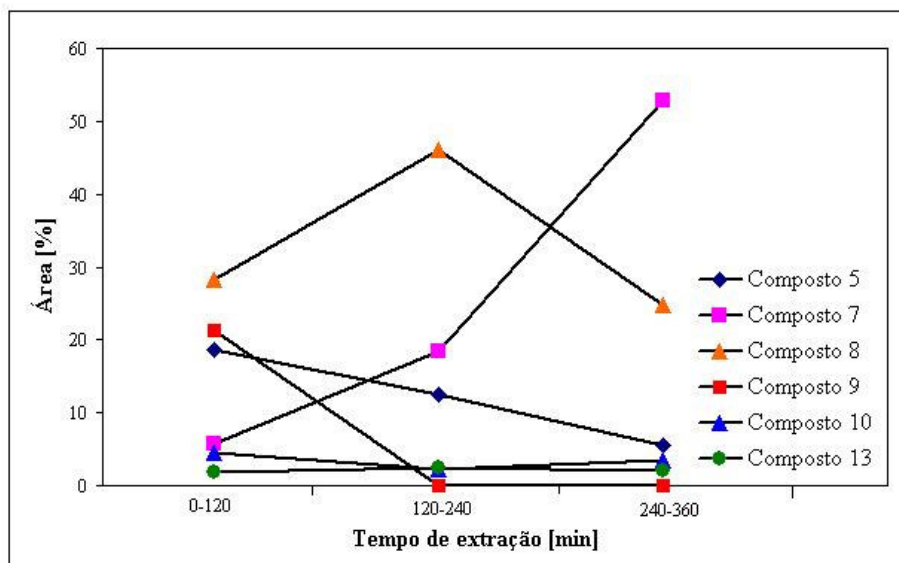


Figura 31 – Efeito do tempo de extração na composição do óleo de bagaço de uva (200 bar/40°C): (5) ácido tridecanóico, (7) ácido linoleico, (8) etil linoleato, (9) ácido oléico, (10) ácido octadecanóico e (13) palmitaldeído.

A maioria dos compostos do óleo de bagaço de uva se esgotam com o decorrer do tempo de extração, dos quais salientamos o composto 9, o único que se esgota totalmente a partir da segunda fração da curva de extração (120-240 min), sendo uma substância relevante farmacologicamente (RAMÍREZ et al., 2005; RASOARAHONA et al., 2005). O composto 7, um ácido graxo essencial na dieta humana, aumenta com o decorrer da extração. Assim verificamos a importância da avaliação do comportamento de compostos de interesse econômico, não somente com as condições de processo, mas também em função do tempo de extração. Além disto é importante levar em consideração os outros compostos não detectados nesta análise e que podem interferir na extração de compostos de interesse.

#### 5.8.4. Composição dos extratos obtidos pelos métodos de extração convencional

Os cromatogramas apresentados nas Figuras 32 e 33 foram obtidos na condição 1 e apresentam os perfis de composição para os extratos de bagaço de uva obtidos na extração sólido-líquido da fração hexano e na extração soxhlet com acetato de etila como solvente. O perfil de composição realizado na condição 2 para a amostra obtida na extração soxhlet utilizando etanol como solvente é apresentado na Figura IX do apêndice I.

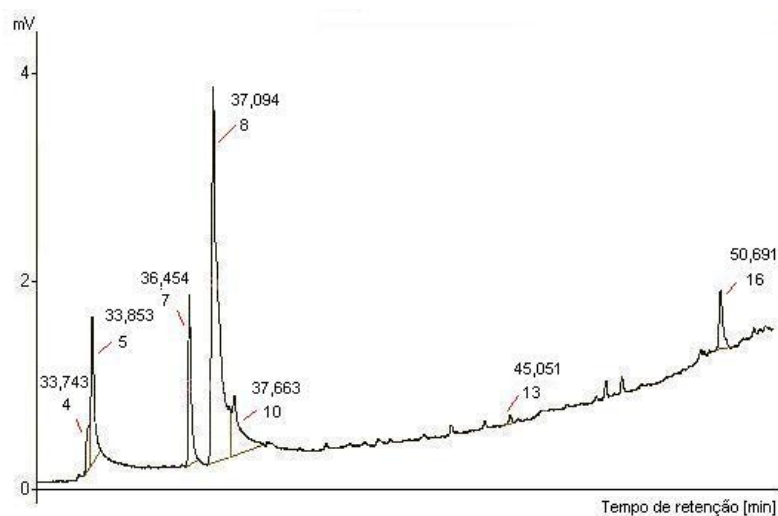


Figura 32 – CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido na ESL fração hexano.

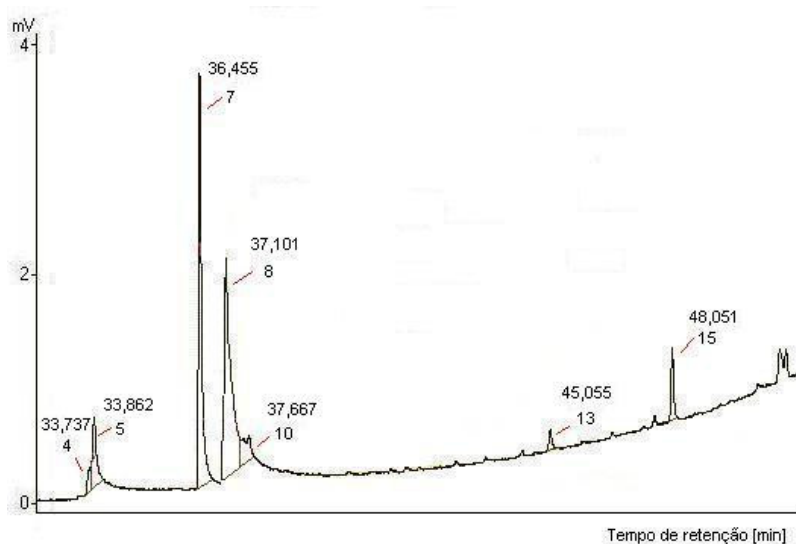


Figura 33 – CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido na extração soxhlet com acetato de etila.

Na Tabela 12 são apresentadas as porcentagens das áreas dos picos identificados nos cromatogramas das amostras de óleo de bagaço de uva obtidas com solventes orgânicos.

Na análise das Figuras 32 e 33 podemos observar que os mesmos compostos foram identificados, mas em diferentes porcentagens de área (Tabela 12). A Tabela 12 mostra que os compostos 4, 5, 8 e 10 aparecem em maior quantidade na fração hexano e os compostos 7 e 13 na extração soxhlet com acetato de etila. O composto 8 apareceu em maior quantidade representada



em porcentagem de área de pico tanto na fração hexano como na soxhlet acetato de etila (41,86 % e 56,63% respectivamente). Essa quantidade foi superior se comparada aos cromatogramas da condição 1 dos extratos de óleo de bagaço de uva obtidos na ESC onde a maior porcentagem de área do composto 8 foi de 25,46% para a ESC a 250 bar e 40°C (Tabela 10). O composto 9 não foi identificado nos cromatogramas dos extratos de óleo de bagaço de uva obtidos nas extrações convencionais.

Tabela 12 – Áreas dos picos dos componentes identificados nas extrações de óleo de bagaço de uva com solventes orgânicos.

Pico	Área (%)		
	Condição 1		Condição 2
	Soxhlet acetato de etila	Fração hexano	Soxhlet etanol
1	-	-	39,59
2	-	-	-
3	-	-	-
4	2,17	3,36	-
5	7,88	11,14	11,11
6	-	-	-
7	35,19	11,17	-
8	41,86	56,63	11,56
9	-	-	-
10	6,31	12,10	-
11	-	-	-
12	-	-	-
13	1,51	0,48	-
14	-	-	-
15	5,07	-	-
16	-	5,13	-
17	-	-	-

O cromatograma do extrato obtido na extração soxhlet com etanol (Figura IX do apêndice I) pode ser comparado ao cromatograma do extrato obtido na ESC utilizando etanol como co-solvente (item 5.8.5). Os compostos 5 e 8 aparecem nos dois cromatogramas enquanto que os compostos 7 e 10 só foram identificados na ESC utilizando etanol como co-solvente. O composto 1 não foi integrado na ESC com co-solvente. As porcentagens de área não puderam ser comparadas porque os cromatogramas foram obtidos em condições diferentes: o cromatograma do extrato soxhlet foi obtido na condição 2 e o cromatograma da ESC com co-solvente foi obtido na condição 1.

Todos os compostos identificados nos cromatogramas dos extratos de óleo de bagaço de uva obtidos nas extrações convencionais também foram identificados nos cromatogramas dos extratos obtidos na ESC. O composto 9 (ácido oléico), que é um ácido graxo insaturado que possui propriedades benéficas como auxiliar na redução do colesterol ruim, e o composto 6 (fitol), utilizado como corante em produtos de limpeza, só foram identificados nos extratos obtidos com a tecnologia supercrítica. Deste modo, podemos destacar algumas propriedades da ESC, como a seletividade e fracionamento. Estas propriedades evidenciam a importância do uso da tecnologia supercrítica na obtenção de extratos ricos em compostos de interesse, como aqueles que apresentam atividade terapêutica.

### **5.8.5. Composição do extrato obtido com a utilização de etanol como co-solvente na extração supercrítica.**

A influência do co-solvente na extração supercrítica também foi avaliada através do perfil de composição dos extratos. A Figura 34 mostra o cromatograma obtido para a extração com 15% de etanol como co-solvente nas condições de 150 bar e 40°C.

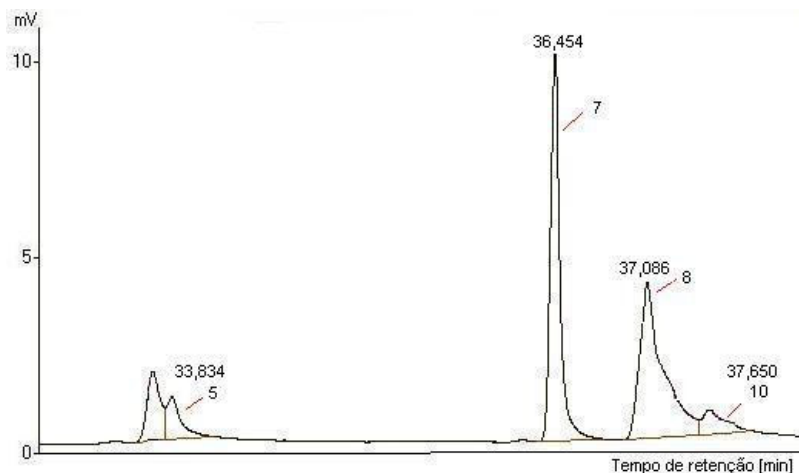


Figura 34 – CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido com a utilização de CS na ESC na condição de 150 bar e 40°C.

Observando a Figura 34, nota-se que poucos compostos foram identificados quando se utilizou etanol como co-solvente junto à ESC. Apenas os compostos 5, 7, 8 e 10 apareceram no cromatograma e em quantidades inferiores às outras condições (ESC). Porém, o uso do etanol como co-solvente fez com que o composto 7 fosse extraído em maior quantidade se comparado à ESC e à extração soxhlet com etanol.

A Tabela 13 apresenta os picos identificados para o extrato de bagaço de uva obtido com a utilização de etanol como co-solvente junto à ESC para a condição de 200bar e 40°C e as quantidades em µg correspondentes.

Tabela 13 – Composição do óleo de bagaço de uva, utilizando 15% de etanol como CS na ESC.

Pico	Área	Quantidade em µg
5	6,55	95,81
7	39,43	576,46
8	38,62	564,49
10	4,30	62,88

O fato de não ter aparecido nos cromatogramas os compostos polares esperados, principalmente o resveratrol, deve-se ao fato da metodologia empregada para a identificação dos mesmos, pois esses compostos são termo-degradáveis e a cromatografia gasosa utiliza altas

temperaturas de operação (ver item 4.7). O mais indicado para essas amostras é a análise de HPLC ou a cromatografia líquida com espectrometria de massa (LC-MS) que é a recomendada para a identificação de compostos aromáticos. Assim, pode ter ocorrido a degradação desses compostos termo sensíveis, formando os compostos que foram identificados. Essas análises não puderam ser realizadas porque são de alto custo. No entanto, foi válida a identificação de compostos com propriedades fitoterápicas, como apresentado na Tabela 8.

A qualidade do óleo de bagaço de uva obtido com as diferentes técnicas de extração pode ser analisada em termos da composição dos extratos. Apesar dos compostos fenólicos não terem sido identificados através das técnicas analíticas utilizadas (CG e CG-EM), dentre os compostos identificados, vários possuem atividade terapêutica comprovada (item 5.8,1), sendo também de interesse para as indústrias alimentícias e de cosméticos. Dentre eles citamos o ácido linoleico, que é um ácido graxo essencial indispensável para a dieta humana, o ácido oléico, que atua auxiliando na redução do colesterol ruim (LDL), e o fitol, um álcool diterpênico acicíclico bastante utilizado em fragâncias e também como corante em produtos de limpeza e em cosméticos, entre outros. Salientamos também que foi encontrada atividade antioxidante nos extratos obtidos com CS (item 5.7), o que indica a presença de substâncias polares, provavelmente não separadas com CG/CG-EM.

Observamos, portanto, que em termos de composição do óleo de bagaço de uva, a ESC produziu extratos de qualidade superior aos obtidos com as técnicas convencionais de extração. Isto porque, apesar de alguns compostos aparecerem em maior quantidade no óleo obtido com solventes orgânicos, outros compostos só foram identificados nos extratos da ESC, como os compostos 9 e 6, justificando assim o uso da ESC para a obtenção de compostos com atividade terapêutica.

### 5.9. MODELAGEM MATEMÁTICA

Para a modelagem das curvas de extração de óleo de bagaço de uva, obtidas em diferentes condições de operação, foram empregados três modelos de transferência de massa baseados na equação de balanço de massa diferencial: (1) o modelo de SOVOVÁ (1994); (2) o modelo logístico (LM) apresentado por MARTÍNEZ et al. (2003) e (3) o modelo de dessorção proposto

por TAN & LIOU (1989); e dois modelos baseados na analogia a transferência de calor: (4) o modelo difusivo de placa (SSP) apresentado por GASPAR et al. (2003) e (5) o modelo de difusão, proposto por Crank e apresentado por REVERCHON (1987).

A Tabela 14 apresenta as condições de extração (temperatura, pressão e vazão de solvente) e densidade do CO<sub>2</sub> necessárias para a modelagem das curvas de extração.

Para a aplicação dos modelos é necessário o conhecimento de algumas variáveis de processo, como densidade do solvente, densidade do sólido, diâmetro de partícula, porosidade do leito, altura e raio do extrator, solubilidade ( $Y^*$ ), fração de óleo extraível ( $x_0$ ), conteúdo total inicial de óleo presente na fase sólida ( $m_0$ ), teor total de óleo presente na matéria-prima (O) e massa total de sólidos presente no extrator ( $m_t$ ). Utilizou-se para a modelagem de todas as curvas de extração da Tabela 14 o valor de  $Y^*$  (item 5.4) de  $26,10 \times 10^{-4}$  [kg<sub>óleo</sub>/kg<sub>CO2</sub>] obtido para a condição de 200 bar e 50°C.

Tabela 14 – Condições experimentais para a ESC do óleo de bagaço de uva.

Ensaio	Pressão [bar]	Temperatura [°C]	$\rho_{CO_2}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$Q_{CO_2}$ [kg/min]x10 <sup>3</sup>
1	150	40	781,170	11,67
2	150	40	781,170	3,33
3	150	50	700,980	3,33
4	150	60	605,590	3,33
5	200	40	840,610	3,33
6	200	50	785,120	3,33
7	200	60	724,510	3,33

Para o cálculo do conteúdo de óleo extraível ( $x_0$ ) utilizado no modelo de Sovová para a modelagem das curvas de extração considerou-se, para cada experimento, os valores de rendimento global de extração ( $X_0$ ) apresentados na Tabela 3 como sendo correspondente a 90% do total de soluto presente na matriz sólida no início do processo. Esta consideração é baseada na observação das curvas de extração, que indicam que a etapa de taxa de extração nula foi praticamente alcançada (ver item 5.3). Assim, a partir dos valores da Tabela 3 encontrou-se o equivalente a 100% (O). O valor de  $x_0$  é obtido conforme equação 3.3, entretanto, para efeitos de

modelagem das curvas de extração foi considerado o  $(x_0)_{est}$ , ou seja, o valor estimado considerando a correção para 100% dos valores experimentais (Tabela 3).

Os parâmetros de processo (parâmetros cinéticos) para o modelo de Sovová foram obtidos a partir dos dados experimentais (item 4.9) e das equações listadas no capítulo 3, com o auxílio do software estatístico SAS 8.2 e os valores de  $M_{CER}$ ,  $Y_{CER}$ ,  $t_{CER}$ ,  $x_k$ ,  $k_{Ya}$  e  $k_{Xa}$  são apresentados na Tabela 15.

As equações dos modelos utilizados foram solucionadas através do programa MATLAB R12 (CAMPOS et al., 2005). Os parâmetros ajustáveis para o modelo LM (b e  $t_m$ ), o modelo de dessorção ( $k_d$ ), o modelo SSP ( $D_m$ ) e o modelo de difusão (D) são apresentados na Tabela 16.

Tabela 15 – Parâmetros ajustados para o modelo de Sovová na modelagem das curvas de extração do óleo de bagaço de uva.

Ensaio	P/T [bar/°C]	$t_{CER}$ [min]	$M_{CER} \times 10^5$ [kg/min]	$Y_{CER} \times 10^3$ [kg/kg]	$X_k \times 10^2$ [kg/kg]	$k_{Ya} \times 10^2$ [min <sup>-1</sup> ]	$k_{Xa}$ $\times 10^2$ [min <sup>-1</sup> ]
1	150/40	46,59	2,02	1,73	0,41	14,81	0,87
2	150/40	224,50	0,39	1,20	0,37	3,33	0,22
3	150/50	233,00	0,32	0,96	0,28	1,99	0,24
4	150/60	219,30	0,11	0,32	0,79	0,66	0,12
5	200/40	129,40	0,65	1,95	1,37	4,98	0,22
6	200/50	141,90	0,74	2,23	0,32	7,44	0,24
7	200/60	233,30	0,42	1,26	2,12	2,76	0,13

Tabela 16- Parâmetros ajustáveis: Modelo LM ( $b$ ;  $t_m$ ); Modelo de Dessorção ( $k_d$ ); Modelo SSP ( $D_m$ ) e modelo de Difusão ( $D$ ), para a ESC do óleo de bagaço de uva.

Ensaio	P/T [bar/°C]	$b \times 10^3$ [min <sup>-1</sup> ]	$t_m$ [min]	$k_d \times 10^3$ [min <sup>-1</sup> ]	$D_m \times 10^{13}$ [m <sup>2</sup> /min]	$D \times 10^{11}$ [m <sup>2</sup> /min]
1	150/40	24,54	-163,12	2,65	10,34	22,00
2	150/40	13,37	121,08	1,61	2,13	4,92
3	150/50	11,46	157,64	1,38	1,47	3,14
4	150/60	27,37	29,22	2,11	5,30	13,09
5	200/40	33,33	76,23	2,00	3,32	7,99
6	200/50	16,65	54,94	1,97	3,16	7,65
7	200/60	13,93	139,17	1,51	1,78	3,90

A Figura 35 e as Figuras de I a VI do Apêndice III mostram uma comparação entre as curvas experimentais e modeladas, utilizando os cinco modelos estudados e a Tabela 17 apresenta os erros médios quadráticos para os modelos avaliados, para as diferentes condições estudadas.

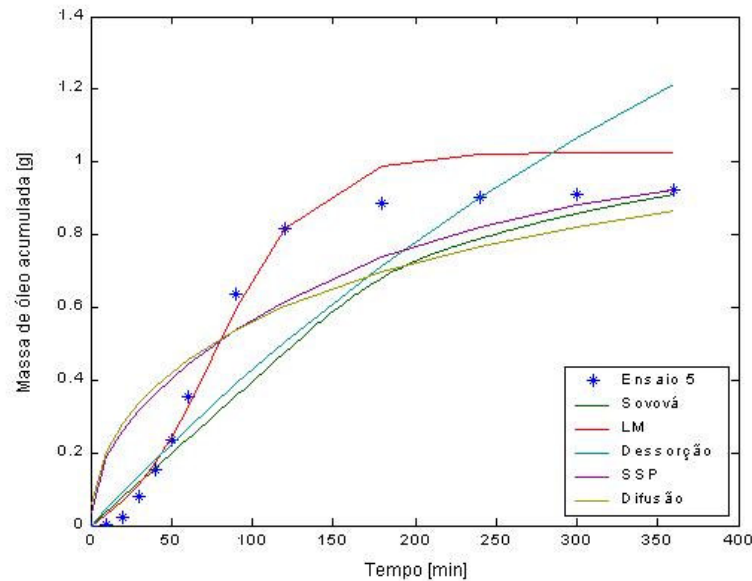


Figura 35 – Curvas de extração experimental e modeladas para o óleo de bagaço de uva para a condição de 200bar, 40°C e 3,33 gCO<sub>2</sub>/min.

As condições de contorno estabelecidas pelos autores dos modelos difusivos (modelo de difusão e modelo difusivo de placa) consideram que a transferência de massa é infinita na superfície da partícula, em qualquer tempo de extração. Analisando a Figura 35 percebemos que esta consideração (TM infinita) pode ser inadequada para descrever o sistema em estudo, pois no início da extração, existe um gradiente de concentração entre a superfície da partícula e a fase fluida e uma certa resistência à TM. Deste modo, talvez seja necessária a definição de uma nova condição de contorno para os modelos difusivos que descrevem a extração de óleo de bagaço de uva com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Tabela 17 – Erros médios quadráticos entre os resultados experimentais e modelados das curvas de extração do óleo de bagaço de uva.

Ensaio	P/T [bar/°C]	Sovová x10 <sup>2</sup>	LM x10 <sup>2</sup>	Dessorção x10 <sup>2</sup>	SSP x10 <sup>2</sup>	Difusão x10 <sup>2</sup>
1	150/40	4,38	0,72	13,74	1,07	1,19
2	150/40	1,22	0,08	0,38	2,87	3,49
3	150/50	5,50	0,04	0,26	2,75	3,34
4	150/60	12,81	0,87	6,76	1,79	2,17
5	200/40	2,47	0,49	2,85	2,81	3,56
6	200/50	0,90	0,35	1,98	2,31	2,68
7	200/60	3,56	0,12	0,48	3,28	3,95

De acordo com a Tabela 17 o menor erro médio quadrático para todos os ensaios foi obtido com a utilização do modelo LM, provavelmente porque este modelo possui dois parâmetros ajustáveis, b e tm, ao contrário do modelo de Sovová que não apresenta nenhum parâmetro ajustável e dos outros três modelos que possuem apenas um parâmetro ajustável. Os modelos baseados na analogia de transferência de calor, SSP e difusão, não apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais pois estes modelos consideram que o processo de extração é controlado unicamente pela difusão, enquanto que o modelo de Sovová considera as três etapas distintas da extração. Os erros médios quadráticos apresentados pelos modelos SSP e difusão foram superiores aos erros médios quadráticos apresentados pelo modelo de Sovová, apenas para 2 dos 7 ensaios realizados (ensaios 2, e 6). O modelo de Sovová apresentou um maior erro



(12,81) para o ensaio 4 (150bar e 60°C) provavelmente porque nesta condição as três etapas distintas da extração (etapa controlada pela convecção, etapa onde estão presentes a difusão e a convecção e a etapa controlada pela difusão) não estão bem definidas, como pode ser visto na Figura IV do Apêndice III. O modelo de dessorção apresentou um erro médio quadrático bastante alto (16,74) para o ensaio 1 (150bar/40°C/11,67 g<sub>CO2</sub>/min) se comparado aos erros obtidos nos outros ensaios.

Os parâmetros ajustados pelo modelo de Sovová podem ser analisados, observando a Tabela 15. Nota-se que o valor da constante  $k_{Y_a}$  aumenta significativamente com o aumento da vazão de solvente (ensaio 1), o que era de se esperar pois  $k_{Y_a}$  é definido como o coeficiente de transferência de massa na fase fluida, o qual é diretamente afetado pela velocidade de escoamento do fluido, que por sua vez aumenta com o aumento da vazão de solvente. Já o valor da constante  $k_{X_a}$  manteve-se praticamente constante (aumentou pouco em relação ao aumento do valor da constante  $k_{Y_a}$ ), já que o coeficiente de transferência de massa na fase sólida não sofre a influência da vazão do solvente. Para todos os ensaios realizados os valores do coeficiente de transferência de massa na fase sólida ( $k_{X_a}$ ) foram inferiores aos valores do coeficiente de transferência de massa na fase fluida ( $k_{Y_a}$ ) indicando uma maior influência do processo convectivo na extração do óleo de bagaço de uva. Como pode ser observado nas Figuras do Apêndice III e na Figura 36, o modelo de Sovová não se ajustou muito bem aos dados experimentais. Em todos os casos a inclinação desta reta ficou abaixo do valor de  $M_{CER}$ , que é a taxa de extração neste período. No entanto, para o ensaio 6 o erro médio quadrático foi inferior ao dos outros ensaios e a curva modelada nesta condição apresentou a etapa de taxa constante de extração mais próxima aos pontos experimentais devido ao valor da solubilidade utilizado que foi aquele obtido para na condição de extração de 250 bar e 50°C (ensaio 6). Este problema também foi observado por MARTÍNEZ (2002) quando utilizou o modelo de Sovová para modelar as curvas de extração de oleoresina de gengibre e óleo de cravo-da-índia.

No modelo LM, o parâmetro  $t_m$  corresponde ao instante em que a taxa de extração é máxima, porém em alguns casos, como no ensaio 1, este valor é negativo, perdendo o seu significado físico. Neste caso, a taxa de extração é decrescente e, portanto o seu valor máximo é atingido no instante inicial, ou seja, no tempo igual a zero (MARTÍNEZ, 2002).

A influência da vazão de solvente pode ser visualizada na Figura 36, onde os ensaios 1 e 2 foram plotados na mesma figura, utilizando os cinco modelos estudados.

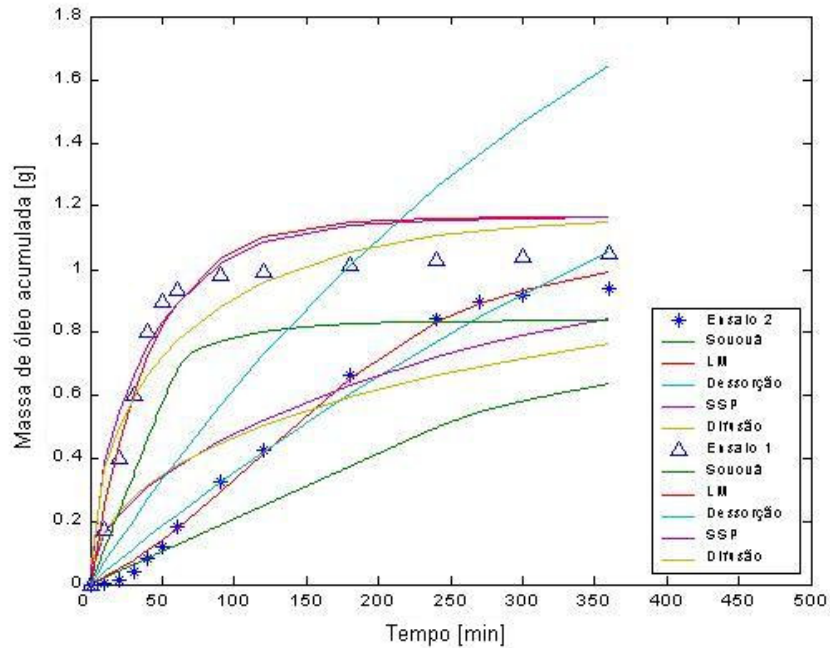


Figura 36 – Curvas de extração experimental e modeladas para o óleo de bagaço de uva para as condições de 150bar/40°C/3,33 gCO<sub>2</sub>/min e 150bar/40°C/11,67 gCO<sub>2</sub>/min.

Nota-se na Figura 36 que aumentando a vazão de solvente de 3,33gCO<sub>2</sub>/min para 11,67gCO<sub>2</sub>/min aumenta-se significativamente a taxa de extração, reduzindo o período CER como pode ser observado na Tabela 10, com o aumento de  $M_{CER}$  de 0,39 para 2,02 g/min e conseqüente diminuição do valor de  $t_{CER}$  de 224,5 para 46,59 minutos. Como a etapa de taxa constante de extração apresenta-se melhor definida quando se utiliza uma vazão de solvente mais alta, o modelo de Sovová se ajustou melhor aos dados experimentais nesta etapa da curva (CER) para o ensaio realizado a alta vazão. No entanto, tanto para baixa como para alta vazão de solvente o modelo de Sovová subestimou as etapas de taxa constante de extração (CER) e taxa decrescente de extração provavelmente devido ao valor  $Y^*$  utilizado (valor preliminar) e/ou ao valor de  $(x_0)_{est}$  que foi inferior ao valor de  $x_0$  obtido diretamente das curvas de extração  $[(x_0)_{exp}]$ . Os modelos SSP e difusão também se ajustaram melhor aos dados experimentais quando se utilizou uma maior vazão de solvente, ao contrário dos modelos LM e dessorção, que apresentaram um melhor ajuste para uma vazão de solvente mais baixa. Como a taxa de extração aumenta com o aumento da vazão, significa que a resistência à TM é externa, devido à moagem da matéria prima que proporcionou uma maior exposição do soluto presente na matriz sólida. Deste modo, era de se

esperar que os modelos difusivos fossem melhores para baixas vazões de solvente (menores taxas de extração). Provavelmente isto não ocorreu devido à condição de contorno utilizada na resolução destes dois modelos, que considera que na superfície das partículas a  $TM$  é infinita.

Para verificar a influência do parâmetro  $(x_0)$  na modelagem dos dados experimentais utilizou-se também o valor de  $x_0$  calculado a partir dos dados obtidos diretamente das curvas de extração para cada condição específica -  $(x_0)_{exp}$ . A Figura 37 mostra a curva modelada com o modelo de Sovová para a condição de 150 bar/40°C/11,67 gCO<sub>2</sub>/min (ensaio 1) utilizando os dois valores de  $x_0$ .

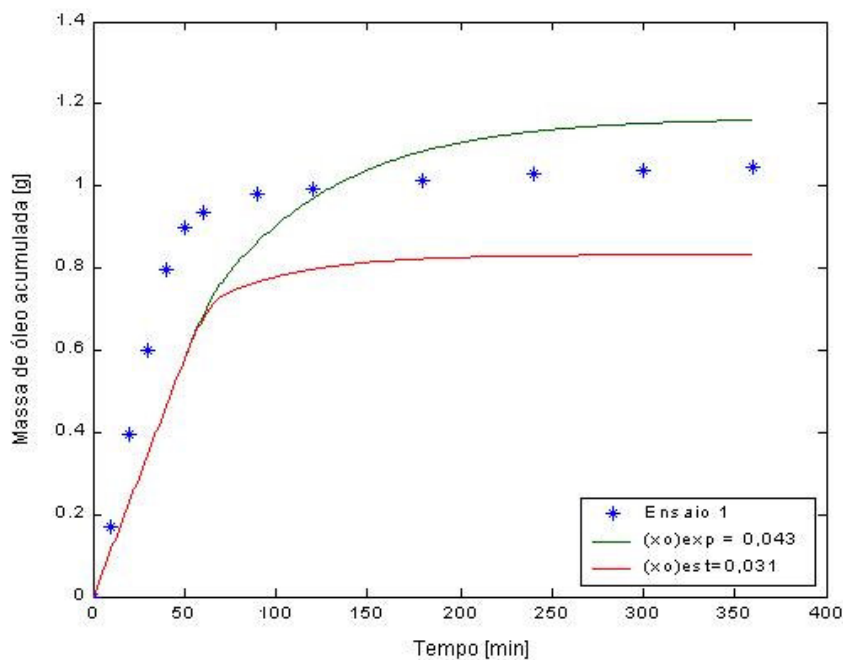


Figura 37 – Curva de extração experimental e modeladas para o óleo de bagaço de uva para a condição de 150bar/40°C/11,67 gCO<sub>2</sub>/min utilizando diferentes valores de  $x_0$ .

Como pode ser observado na Figura 37, o modelo de Sovová se ajustou melhor à curva de extração quando utilizado o valor de  $x_0$  calculado a partir dos dados experimentais -  $(x_0)_{exp}$ , o que evidencia a importância da definição correta deste parâmetro para a aplicação de modelos de transferência de massa e sua forte influência na resolução das equações do modelo matemático de Sovová. Os erros médios quadráticos obtidos para  $(x_0)_{exp}$  e  $(x_0)_{est}$  foram de  $3,02 \times 10^{-2}$  e  $4,38 \times 10^{-2}$  respectivamente. Porém o desvio ainda é grande, iniciando na etapa CER onde o ajuste do

modelo é função dos dados de  $Y^*$  empregados, o que indica que os valores experimentais obtidos subestimam o equilíbrio de fases do sistema.

O efeito da pressão na modelagem dos dados experimentais pode ser avaliado na Figura 38, para a temperatura de 50°C e pressões de 150 e 200 bar.

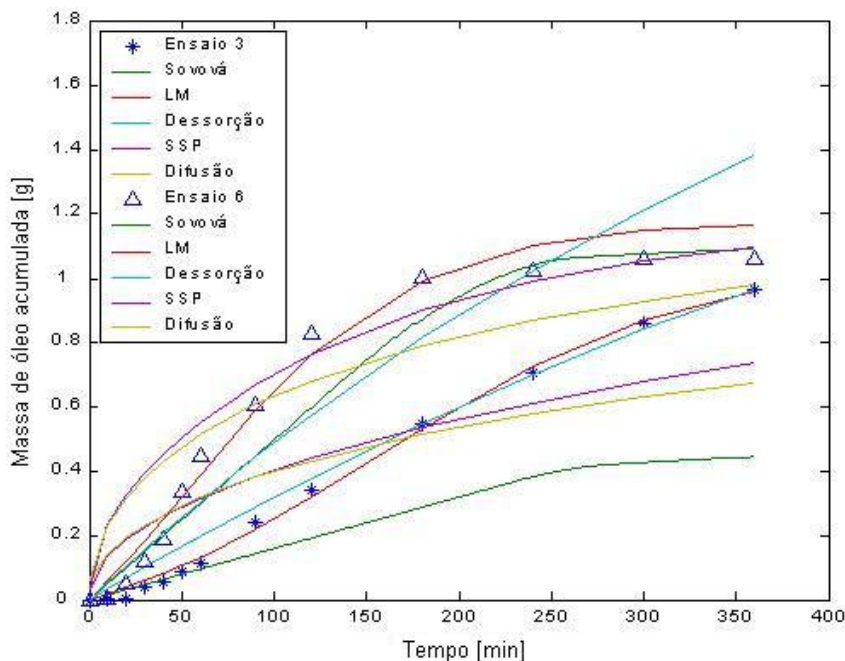


Figura 38 – Curvas de extração experimental e modeladas para o óleo de bagaço de uva para a condição de 150bar/50°C e 200bar/50°C.

Aumentando a pressão, o desvio entre os resultados experimentais e modelados aumenta significativamente para os modelos LM e dessorção (Tabela 17). Para o modelo de Sovová o melhor ajuste foi para a pressão de 200 bar e 50°C. Isto se deve ao fato de que o valor de solubilidade preliminar ( $Y^*$ ) utilizado na modelagem de todas as curvas de extração de óleo de bagaço de uva ( $26,10 \times 10^{-4} \text{ g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{CO}_2}$ ) foi aquele obtido para a condição de 200bar e 50°C (item 5.4), indicando que para esta densidade do solvente ( $785,120 \text{ kg}/\text{m}^3$ ) este valor deve ser adequado para representar esta condição. Os modelos baseados na analogia de transferência de calor não apresentaram diferença significativa nos erros médios quadráticos quando se aumentou a pressão de operação.

Para a condição de 150bar, os modelos LM e dessorção se ajustaram bem, pois estes não consideram o parâmetro solubilidade nas suas equações e, a transição entre as resistências à transferência de massa interna e externa é representada pelos parâmetros ajustáveis. O modelo de dessorção superestimou os dados experimentais para a pressão de 200 bar, apresentando assim maior erro médio quadrático do que para a pressão de 150 bar. Isto acontece com praticamente todas as curvas modeladas, para todas as condições estudadas (ver Apêndice III). A massa de óleo extraída vai aumentando com o tempo e em certo momento atinge valores muito superiores aos valores da massa de óleo total existente na matriz sólida, o que indica uma deficiência deste modelo. Esta deficiência pode estar ligada ao fato de que TAN & LIOU (1989) tratam a constante de dessorção ( $k_d$ ) como um parâmetro dependente apenas da temperatura do processo. Uma interpretação válida para esta constante seria atribuir a ela uma relação com alguns parâmetros de processo como a solubilidade ( $Y^*$ ) e as restrições à transferência de massa ( $k_{Ya}$  e  $k_{Xa}$ ). Este efeito é mais evidente no ensaio 1, quando a vazão de solvente utilizada é maior, o que pode ser visto na Figura I do Apêndice III e na Tabela 17, onde o erro apresentado para esta condição é muito superior aos erros dos outros ensaios. Porém, o valor da constante  $k_d$  (Tabela 16) é da mesma ordem de grandeza para todos os experimentos. A constante de dessorção representa a transferência de massa interfacial onde a taxa de extração é proporcional à concentração de soluto na fase sólida e das características do solvente. Assim, para os valores ajustados de  $k_d$  (Tabela 6) observa-se uma redução com a temperatura apenas para a pressão de 200 bar. Para a pressão de 150 bar, onde o efeito da densidade do solvente é fundamental na solubilização, o comportamento de  $k_d$  descrito apenas pela temperatura não é adequado para representar a transferência de massa do sistema, sendo necessária também a consideração do efeito da pressão de operação.

De uma maneira geral, pode-se concluir que o modelo LM foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais da extração de óleo de bagaço de uva com CO<sub>2</sub> supercrítico para todos os ensaios. Para a aplicação do modelo de Sovová alguns parâmetros de extração como  $Y^*$  e  $x_0$  devem estar muito bem definidos, pois eles influenciam diretamente na modelagem das curvas de extração e apesar deste modelo ser o que melhor descreve o processo de ESC por representar em suas equações os diferentes mecanismos de transferência de massa (convecção e difusão) se esses parâmetros não tiverem sido corretamente determinados a curva do modelo não vai se ajustar às curvas experimentais. O modelo de dessorção, SSP e difusão consideram os diferentes

mecanismos de transferência de massa através de somente um parâmetro ajustável:  $k_d$ ,  $D_m$  e  $D$  respectivamente. Este fato é um dos motivos que fez com que esses três modelos apresentassem maiores erros médios quadráticos em relação o modelo LM, que possui dois parâmetros ajustáveis ( $b$  e  $t_m$ ).

A modelagem das curvas de extração dos dados experimentais do óleo de bagaço de uva é importante para a otimização de projetos como a definição do volume do extrator e também para a predição do comportamento da extração ao longo do processo como o tempo total da extração para uma condição de operação específica ( $T$ ,  $P$  e  $Q_{CO_2}$ ). Além disso, a modelagem das curvas de extração fornece informações a respeito do sistema estudado e como a extração irá se comportar dependendo do fenômeno predominante na transferência de massa do sistema óleo de bagaço de uva/ $CO_2$  supercrítico (fenômenos convectivos e difusivos).

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado o estudo da extração de óleo de bagaço de uva Cabernet Sauvignon, onde diferentes técnicas de extração e diferentes solventes foram avaliados. Os resultados deste estudo foram observados em termos de rendimento e parâmetros de processo, para a modelagem dos dados experimentais, além da avaliação do efeito terapêutico do óleo, com análise de composição e atividade antioxidante. Com os resultados obtidos foi possível concluir que:

- A tecnologia supercrítica é adequada para a obtenção de um extrato rico em compostos com atividade farmacológica comprovada;
- O uso de etanol como CS junto a ESC pode aumentar a quantidade de compostos extraídos, porém a existe de uma concentração ótima de CS (15%) para a obtenção de um rendimento de extração máximo, provavelmente devido à formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de etanol;
- A vantagem em utilizar o etanol como CS na ESC está relacionada com o aumento da faixa de compostos extraídos, por aumentar a polaridade da mistura de solventes, e por conferir ao extrato maior atividade antioxidante do que o óleo obtido sem CS. Além disto, o CS é empregado em baixas concentrações se comparado com técnicas convencionais de extração. Assim, o uso de 15% de etanol como CS reduz os custos do processo, além de reduzir também os riscos à saúde do consumidor, pois o etanol é um solvente orgânico permitido pela legislação (em baixas concentrações).
- Com a metodologia empregada na identificação dos compostos do óleo de bagaço de uva (CG e CG-EM) não foi possível identificar algumas substâncias polares como o resveratrol (antioxidantes), que conferem ao extrato a atividade antioxidante encontrada. No entanto, foi válido o uso destas tecnologias para a análise dos extratos, pois outros compostos como o ácido linoleico, o ácido oléico e o fitol que também possuem propriedades de interesse para as indústrias farmacêuticas, alimentícias e de cosméticos, foram identificados;

- 
- As considerações adequadas para o sistema em estudo e o conhecimento do comportamento das curvas de extração ao longo do processo são de primordial importância para a escolha do modelo mais adequado para representar o processo;
  - O modelo que melhor descreveu o processo de extração do óleo de bagaço de uva foi o modelo LM. O que pode ter favorecido um melhor ajuste deste modelo aos dados experimentais é a existência de dois parâmetros ajustáveis ( $b$  e  $t_m$ ) enquanto os modelos de dessorção, difusão e SSP possuem apenas 1 parâmetro ajustável e o modelo de Sovová não apresenta nenhum;
  - O modelo de Sovová leva em consideração os diferentes mecanismos existentes no processo de ESC de matrizes vegetais: convecção e difusão. Para o sistema óleo de bagaço de uva/ $\text{CO}_2$  supercrítico o efeito convectivo é dominante, pois os valores apresentados pelo coeficiente de transferência de massa na fase fluida ( $k_{Y_a}$ ) foram superiores aos valores apresentados pelo coeficiente de transferência de massa na fase sólida ( $k_{x_a}$ );
  - Um aumento da vazão de solvente provoca um aumento na taxa de extração reduzindo a duração do período CER (período controlado pela convecção);
  - O modelo de Sovová subestimou as curvas de extração na etapa CER, devido ao valor de solubilidade utilizado, que foi um valor preliminar. Deste modo, é importante a determinação adequada deste parâmetro ( $Y^*$ ) de acordo com as condições de operação utilizadas para o sistema em estudo. Além disso, existe a dificuldade em encontrar dados de solubilidade na literatura;
  - Para a aplicação do modelo de Sovová também é necessária a determinação da massa de óleo extraível ( $x_0$ ) em função das condições de operação ( $T$  e  $P$ ) e um valor inadequado de  $x_0$  provoca desvio do modelo na etapa difusional;
  - O modelo de dessorção superestimou os dados experimentais provavelmente devido ao tratamento dado pelos autores do modelo à constante de dessorção ( $k_d$ ) como um parâmetro



dependente apenas da temperatura do processo. Uma interpretação válida para esta constante seria atribuir a ela uma relação com alguns parâmetros de processo como a solubilidade ( $Y^*$ ) e as restrições à transferência de massa ( $k_{Ya}$  e  $k_{Xa}$ );

- Os modelos baseados na analogia de transferência de calor, SSP e difusão, apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais apesar de considerarem que o processo de extração é controlado unicamente pela difusão.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACADEMIA DO VINHO. Disponível em: <http://www.academiadovinho.com.br>. Acesso em: 20 mar. 2003.

ANGELIS, R, C. Novos conceitos em nutrição. Reflexões a respeito do elo dieta e saúde. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ag/v38n4/14265.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2005.

AGRONEGÓCIO: Pesquisa indica uso de resíduo de uva. **Correio Riograndense**, Caxias do Sul, ano 96, ed. 4907, out. 2004. Disponível em: <http://www6.via-rs.com.br/esteditora/correio/4907/right.htm>. Acesso em 10 fev. 2005.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUCK, K.M. *Internacional Thermodynamic Tables of the Fluid State*. v.3. Carbon Dioxide. Pergamon Press, 1976.

ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L. F. F.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction of pupunha (*Guililema speciosa*) oil in a fixed bed using carbon dioxide. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v.17, n.3, p.297-306, 2000.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC, 1980. *Official methods of analysis*. 14.ed. Washington, D.C. 1980.

BE-JEN WANG; YEN-HUI LIEN; ZER-RAN YU. Supercritical fluid extractive fractionation – study of the antioxidant activities of propolis. **Food Chemistry**. v.86, n. 2, p.237-243, 2004.

BERNA, A.; CHÁFER A.; MONTÓN, J. B. High-pressure solubility data of the system resveratrol (3) + ethanol (2) + CO<sub>2</sub> (1). **Journal of Supercritical Fluids**. v.19, n.2, p.133-139, 2001.

BERNARDO-GIL, M. G.; RIBEIRO, M. A.; ESQUÍVEL, M. M. Produção de extratos para a indústria alimentar: uso de fluidos supercríticos. **Boletim de Biotecnologia**. v. 73, n.[s/n], p.14-21, 2002.

BRUNNER,G. *Gás Extraction: na introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation process*. Darmstadt, Alemanha: Steikopff, Springer, 1994. 387p.

CAMPOS, L. M. A. S.; MICHIELIN, E. M. Z.; DANIELSKI, L.; FERREIRA, S. R. S. Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (*Calendula of.cinalis*) oleoresin. **Journal of Supercritical Fluids**. v.34, n.2, p.163-170, 2005.

CAO, X.; ITO, Y. Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent separation of free fatty acids by high-speed counter-current chromatography. **Journal of Chromatography A**. v.1021, n.1-2, p.117-124, 2003.

CARVALHO JUNIOR, R. N.; MOURA, S. L.; QUISPE-CONDORI, SÓCRATES.; ROSA.; P. T. V.; MING, L. C.; MEIRELES, M. A. A. Determination of the global yield isotherms for the system Rosemary. In: 6<sup>th</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERCRITICAL FLUIDS, 2003, Versailles. **Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids**. Versailles, França, 2003, p.129-134.

CATCHPOLE, O. J.; GREY, J. B.; MITCHELL, K. A.; LAN, J. S. Supercritical antisolvent fractionation of propolis tincture. **Journal of Supercritical Fluids**. v.29, n.1-2, p.97-106, 2004.

CHASSAGNEZ-MÉNDEZ, A. L.; CÔRREA, N. C. F.; FRANÇA, L. F.; MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E. A mass transfer model applied to the supercritical extraction with CO<sub>2</sub> of curcumins from turmeric rhizomes (*Curcuma longa L.*). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v.17, n.3, p.315-322, 2000.

CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS. Disponível em: <<http://www.sanderkok.com>>. Acesso em: 14 jun. 2004.

CINTRA, R. M. G. C; FILHO, J. M. Antioxidantes Naturais Presentes nos Alimentos e a Prevenção das Doenças Cardiovasculares. **Bol. SBCTA**. v.32, n.1, p.72-79, 1998.

CORRÊA, N. C. F.; ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L. F. Mass transfer Modeling Supercritical Extraction from Solid Material, In: 2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL MEETING ON HIGH PRESSURE CHEMICAL ENGINEERING, 2001, Hamburg. **Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Meeting on High Pressure Chemical Engineering**. Hamburg, Germany, 2001.

DANIELSKI, L. Solubilidade das Oleoresinas de Calêndula (*Calendula officinalis L.*) e Cavalinha (*Equisetum arvense*) em CO<sub>2</sub> supercrítico. Florianópolis, 2002. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

DEAN, J. R.; KANE, M. Instrumentation for supercritical extraction. In: DEAN, J. R. Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis, cap 3, p. 47-73, 1993.

DETERMINAÇÃO DE LIPÍDEOS: soxhlet. Disponível em: <[http://acd.ufrj.br/consumo/disciplinas/t\\_qb\\_tecanalises.htm](http://acd.ufrj.br/consumo/disciplinas/t_qb_tecanalises.htm)> Acesso em: 10 mar. 2004.

DÖKER, O.; SALGIN, U.; SAVAL, I.; MEHMETOGLU, Ü.; ÇALIMLI, A. Modeling of extraction of  $\beta$ -carotene from apricot bagasse using supercritical CO<sub>2</sub> in packed bed extractor. **Journal of Supercritical Fluids**. v.28, n.1, p.11-19, 2004.

DUARTE, C.M.M.M., A. A.; NUNES, A. V. M.; BRONZE, M. R.; VEIGA, H. I. M.; PONTE, M. N. Separation of antioxidant components from white grape skin and seeds using compressed carbon dioxide. In: 6<sup>th</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERCRITICAL FLUIDS, 2003, Versailles. **Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids**. Versailles, França, 2003, p135-140.

EDIBLE NATURARE. Disponível em: <[www.ediblenature.com/orvefobarbof.html](http://www.ediblenature.com/orvefobarbof.html)>. Acesso em: 10 fev. 2005.

EKART, M.P.; BENNETT, K.L.; EKART, S.M.; GURDIAL, G.S.; LIOTTA, C.L.; ECKERT, C.A. Co-solvente Interactions in supercritical fluids solutions. **AIChE Journal**. v.39, n.2, p.235-248, 1993.

FERREIRA, S. R. S. Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

FERREIRA, S. R. S. Extração com dióxido de carbono líquido subcrítico de óleo essencial de pimenta-do-reino. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

FERREIRA, S.R.S.; MEIRELES, M.A.A.; CABRAL, F.A. Extraction of Essential Oil of Black Pepper with Liquid Carbon Dioxide. **Journal of Food Engineering**. v.20, n.2, p.121, 1993.

FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil. **Journal of Food Engineering**. v.54, n.4, p.263-269, 2002.

FERREIRA, S.R.S.; NIKOLOV, Z.; DORAISWAMY, L.K.; MEIRELES, M.A.A.; PETENATE, A.J. Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper Nigrum* L.) essential oil. **Journal of Supercritical Fluids**. v.14, n.3, p. 235, 1999.

FLORAPATHICS. Disponível em: <<https://www.florapathics.com/ssl>>. Acesso em: 10 fev. 2005.

GASPAR, F.; LU, T.; SANTOS, B.; AL-DURIN, B. Modeling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**. v.25, n.3, p.247-260, 2003.

GÓMEZ, M. E. D. B. **Modulação da composição de ácidos graxos poliinsaturados ômega 3 de ovos e tecidos de galinhas poedeiras, através da dieta. I. Estabilidade oxidativa.** São Paulo, 2003. Tese de doutorado em Ciência dos Alimentos – Área de Bromatologia – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOTO, M.; ROY, B. C.; KODAMA, A.; HIROSE, T. Modeling Supercritical Fluid Extraction Process Involving Solute-Solid Interaction. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. v.31. n.2, p. 171-177, 1998.

GUIGARD, S. E.; HAYWARD, G. L.; ZYTNER, R. G.; STIVER, W. H. Measurement of solubilities in supercritical fluids using a piezoelectric quartz crystal. **Fluid Phase Equilibria**. v. 187-188, n.[s/n], p. 233-246, 2001.

HRAS, A. R.; HADOLIN, M.; KNEZ, Z.; BAUMAN, D. Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with  $\alpha$ -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. **Food Chemistry**. v. 71, n.2, p. 229-233, 2002.

- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. Instituto Adolfo Lutz. São Paulo, 1985, v. 1, 533 p.
- JOCKMANN, A. Extração supercrítica de oleoresina de calêndula (*Calendula officinalis*). Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.
- JOUYBAN, A.; CHAN, H.; FOSTER, N.R. Mathematical representation of solute solubility in supercritical carbon dioxide using empirical expressions. **Journal of Supercritical Fluids**. v.24, n.1, p.19-35, 2002.
- KING, M.B.; BOOT, T.R. Extraction of Natural Products using Near-Critical Solvent. **Blackie Academic & Professional**. Chapman & Hall, 1993.
- KIRIAMITI, H. K.; RASCOL, E.; MARTY, A.; CONDORET, J. S. Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering and Processing**. v.41, n. 8, p.711-718, 2002.
- LEAL, P. F.; BRAGA, M. E. M.; SATO, D. N.; CARVALHO, J. E.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. M. Functional Properties of Spice Extracts Obtained via Supercritical Fluid Extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 51, n.9, p. 2520-2525, 2003.
- LÓPEZ, M.; ARCE, L.; GARRIDO, J.; RÍOS, A.; VALCÁRCEL, M.. Selective extraction of astaxanthin from crustaceans by use of supercritical carbon dioxide. **Talanta**. v.64, n.3, p.726-731, 2004.
- LOULI, V.; RAGOSSIS, N.; MAGOULAS, K. Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products. **Bioresource Technology**. v. 92, n.2, p.201-208, 2004.
- MARTÍNEZ, J. Estudo de modelos de transferência de massa na interface sólido-fluido durante processos de extração supercrítica. Campinas, 2002. Tese de mestrado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2002.
- MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A. R.; ROSA, P. T. V.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide. **Industrial and Engineering Chemical Research**. v. 42, n.5, p.1057-1063, 2003.
- McHUGH, M.; KRUKONIS, V. Supercritical fluid extraction-Principle and practice. 1 ed. Boston: Butterworth Publishers, 1986.
- MENSOR, L. L.; MENEZES, F. S.; LEITÃO G. G.; REIS A. S.; SANTOS T. C.; COUBE C. S.; LEITÃO, S. G. Screening of Brazilian Plant Extracts for Antioxidant Activity by the Use of DPPH Free Radical Method. **Phytoterapy Research**. v.15, n.[s/n], p.27-130, 2001.
- MICHIELIN, E. M. Z. Avaliação do processo de extração com fluido supercrítico da oleoresina de cavalinha (*Equisetum arvense*). Florianópolis, 2002. Tese de mestrado em Engenharia de

Alimentos – Departamento de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2002.

MICHIELIN, E. M. Z.; BRESCIANI, L. F. V.; DANIELSKI, L.; YUNES, R. A.; FERREIRA, S. R. S. Composition profile of horsetail (*Equisetum giganteum* L.) oleoresin: comparing SFE and organic solvents extraction. **Journal of Supercritical Fluids**. v.33, n.2, p.131-138, 2005.

MONTEIRO, A. R. Extração de óleo essencial/oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com CO<sub>2</sub> supercrítico: avaliação do pré-tratamento e das variáveis de processo. Campinas, 1999. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1999.

MORRISON, R.; BOYD, R. Química orgânica. 13.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996. 1510p.

MUKHOPADHYAY, M. Natural extracts using supercritical carbon dioxide. CRC Press LLC, Florida, 2000. 339p.

MURGA, R.; RUIZ, R.; BELTRÁN, S.; CABEZAS, J. L. Extraction of natural complex phenols and tannins from grape seeds by using supercritical mixtures of carbon dioxide and alcohol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 48, n.8, p3408-3412, 2000.

ÖZKAL, S. G.; YENER, M.E.; BAYINDIRLI, L. Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluid**. In Press, 2005.

PASCUAL-MARTY, M., C.; SALVADOR, A.; CHAFER, A.; BERNA, A. Supercritical fluid extraction of resveratrol from grape skin of *Vitis vinifera* and determination by HPLC. **Talanta**. v.54, n.4, p.735-740, 2001.

PEREIRA, C.G.; MARQUES, M. O. M.; BARRETO, A. S.; SIANI, A. C.; FERNANDES, E. C.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of indole alkaloids from *Tabernaemontana catharinensis* using supercritical CO<sub>2</sub> + ethanol: an evaluation of the process variables and the raw material origin. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 30, n.1, p. 51-61, 2004.

PASQUEL, A.; MEIRELES, M.A.A; MARQUES, M.O.M.; PETENATE, A.J. Extraction of Stévia Glycosides with CO<sub>2</sub> + Etanol, and CO<sub>2</sub>+Water+Ethanol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v.17, n.3, p.271-282, 2000.

POVH, N. P.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil and oleoresin from chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert). **Journal of Supercritical Fluids**. v.21, n.3, p.245-256, 2001.

RAMÍREZ, J. A.; DÍAS, I.; PLA, M.; GIL, M.; BLASCO, A.; OLIVER, M. A. Fatty acid composition of leg meat and perirenal fat of rabbits selected by growth rate. **Food Chemistry**. v.90, n.1-2 , p.251-256, 2005.

RASOARAHONA, J. R. E.; BARNATHAN, G.; BIANCHINI, J. P.; GAYDOU, E. M. Influence of season on the lipid content and fatty acid profiles of three tilapia species (*Oreochromis*

niloticus, *O. macrochir* and *Tilapia rendalli*) from Madagascar. **Food Chemistry**. v.91, n.4, p.683-694, 2005.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **Journal of Supercritical Fluids**. v.10, n.1, p.1-37, 1997.

REVERCHON, E.; MARRONE, C. Modeling and simulation of the supercritical CO<sub>2</sub> extraction of vegetable oils. **Journal of Supercritical Fluids**. v.19, n.2, p.161-175, 2001.

RUIZ, A. P. Extração de glicosídeos da estévia com fluidos pressurizados. Campinas, 1999. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 1999.

SARMENTO, C. M. P. Extração Supercrítica de Óleo de Farelo de Arroz e Obtenção de Frações Enriquecidas em Tocoferóis e Tocotrienóis. Florianópolis, 2002. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Departamento de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

SAÚDE NA REDE. Disponível em:

<[http://www.saudenarede.com.br/ver\\_prod.pho?codigo=84](http://www.saudenarede.com.br/ver_prod.pho?codigo=84)>. Acesso em: 19 ago. 2003.

SILVA, D. C. M. N. Determinação experimental de parâmetros de processo na extração supercrítica de óleo essencial de carqueja (*baccharis trimera* less). Florianópolis, 2004. Tese de mestrado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Pós graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2004.

SIMÃO, A. M. Aditivos para Alimentos sob o Aspecto Toxicológico. 2ª edição. Editora Nobel, 1989.

SIMÕES, M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. Farmacognosia: da planta ao medicamento. 2ed. rev. – Porto Alegre. Editora da UFSC – Florianópolis, 2000. 821p.

SOUZA, E, M, B, D.; MARTÍNEZ, J.; CHIAVONE-FILHO, O.; ROSA, P. T. V.; DOMINGOS, T.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of volatile oil from *Croton zehntneri* Pax et Ho. with pressurized CO<sub>2</sub>: solubility, composition and kinetics. **Journal of Food Engineering**. In Press, 2004.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> – I. Modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**. v.49, n.3, p. 409-414, 1994.

SOVOVÁ, H.; STATEVA, R. P.; GALUSHKO, A. A. Solubility of  $\beta$ -carotene in supercritical CO<sub>2</sub> and the effect of entrainers. **Journal of Supercritical Fluids**. v.21, n.3, p.195-203, 2001.

SUBRA, P.; CASTELLANI, S.; JESTIN, P.; AOUI, A. Extraction of  $\beta$ -carotene with supercritical fluids experiments and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**. v.12, n.3, p.261-269, 1998.

SUTTER, L. E. D. N. Extração supercrítica - uma nova tecnologia industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.14, n. [s/n], p. 3-10, 1994.

TAN, C.; LIOU, D. Modeling of desorption at supercritical conditions. **Aiche Journal**. v.35, n.6, p.1029-1031, 1989.

TEPE, B.; DAFERERA, D.; SOKMEN, A.; SOKMEN, M.; POLISSIOU, M. Antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil and various extracts of *Salvia tomentosa* Miller (Lamiaceae). **Food Chemistry**. v.90, n.3, p.333-340, 2005.

THORSEN, M. A.; HILDEBRANDT, K. S. Quantitative determination of phenolic diterpenes in rosemary extracts – Aspects of accurate quantification. **Journal of chromatography A**. v. 995, n.1-2, p.119-125, 2003.

TSUDA, T.; MIZUNO, K.; OHSHIMA, K.; KAWAKISHI, S.; OSAWAS, T. Supercritical carbon dioxide extraction of antioxidative Components from Tamarind (*Tamarindus indica* L.) seed coat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.43, n.11, p.2803-2806, 1995.

VITA COST. Disponível em: <[www.vitacost.com/Store/Products](http://www.vitacost.com/Store/Products)>. Acesso em: 10 fev. 2005.

YEPES, B.; ESPINOSA, M.; LÓPEZ, S.; BOLAÑOS, G. Producing antioxidant fractions from herbaceous matrices by supercritical fluid extraction. **Fluid Phase Equilibria**. v. 194-197, n. [s/n], p. 879-884, 2002.

YODA, S. K.; MARQUES, M. O. M.; PETENATE, A. J.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction from *Stevia rebaudiana* Bertoni using CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>+water: extraction kinetics and identification of extracted components. **Journal of Food Engineering**. v.57, n.2, p.125-134, 2003.

ZANCAN, K. C.; MARQUES, M. O. M.; PETENATE, A. J.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin with CO<sub>2</sub> and co-solvents: a study of the antioxidant action of the extracts. **Journal of Supercritical Fluids**. v.24, n.1 , p.57-76, 2002.

ZHENC, W.; WANG, S., Y. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 49, n. 11, p.5165-5170, 2002.



---

## 8- PUBLICAÇÕES

- Trabalho completo em periódicos: CAMPOS, L. M. A. S.; MICHIELIN, E. M. Z.; DANIELSKI, L.; FERREIRA, S. R. S. Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (*Calendula officinalis*) oleoresin. *Journal of Supercritical Fluids*. v.34, n.2, p.163-170, 2005.
- Trabalho completo em evento nacional: SILVA, L. M. A.; LEIMANN, F. V; HENSE, H.; FERREIRA, S. R. S. Global Yield and Chemical Composition of the Extract of Skin and Seeds from Red Grape. V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos – V EBFS – 21 a 23 de Abril de 2004 – Florianópolis – SC;
- Trabalho completo em evento nacional: SILVA, L. M. A.; DANIELSKI, L.; HENSE, H.; FERREIRA, S. R. S. Modeling the supercritical fluid extraction of marigold oleoresin (*Calendula officinalis*). V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos – V EBFS – 21 a 23 de Abril de 2004 – Florianópolis – SC;
- Resumo em evento nacional: SILVA, L. M. A.; FERREIRA, S. R. S.; QUADRI, M.; QUADRI, M. G. N. Determinação do coeficiente de difusão efetivo na secagem do bagaço de vinho tinto. 5º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos – SLACA – 03 a 06 de Novembro de 2003, Campinas – SP;
- Resumo em evento nacional: CAMPOS, L. M. A. S; LEIMANN, F. V; FERREIRA, S. R. S. Extração de Compostos do Bagaço de Uva. IV Semana de Pesquisa e Extensão – IV SEPEX, Florianópolis, 2004.
- Resumo em evento nacional: CAMPOS, L. M. A. S; LEIMANN, F. V; FERREIRA, S. R. S. Obtenção de Extrato de Bagaço de Uva Cabernet Sauvignon. IV Semana Acadêmica de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – IV SAEQA, Florianópolis, 2004.

- Resumo em evento nacional: CAMPOS, L. M. A. S; LEIMANN, F. V; FERREIRA, S. R. S. Atividade Antioxidante do Bagaço de Uva Cabernet Sauvignon. XIV Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Química – XIV CONEEQ, Porto Alegre, 2005.

**APÊNDICE I – CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA AMOSTRAS DE ÓLEO DE BAGAÇO DE UVA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.**

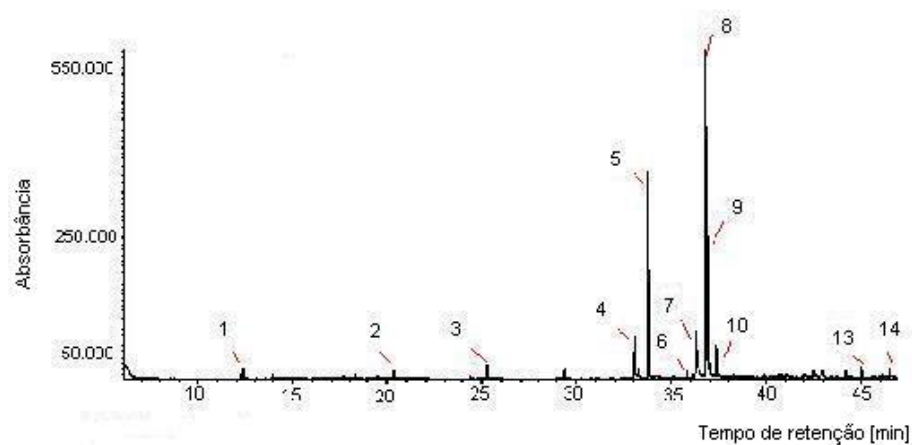


Figura I– CG-EM de amostra de óleo de bagaço de uva obtido a 150 bar, 40°C e 3,33g/min.

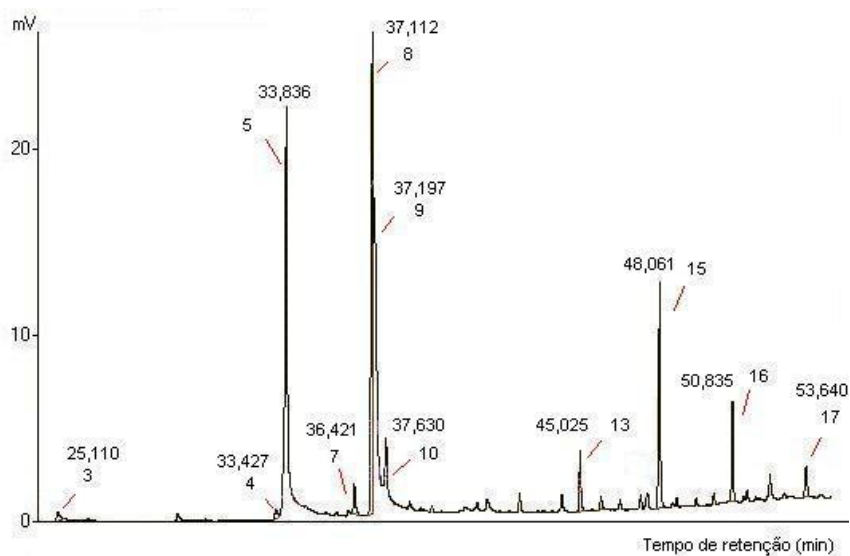


Figura II – CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido a 250 bar, 40°C e 3,33g/min.

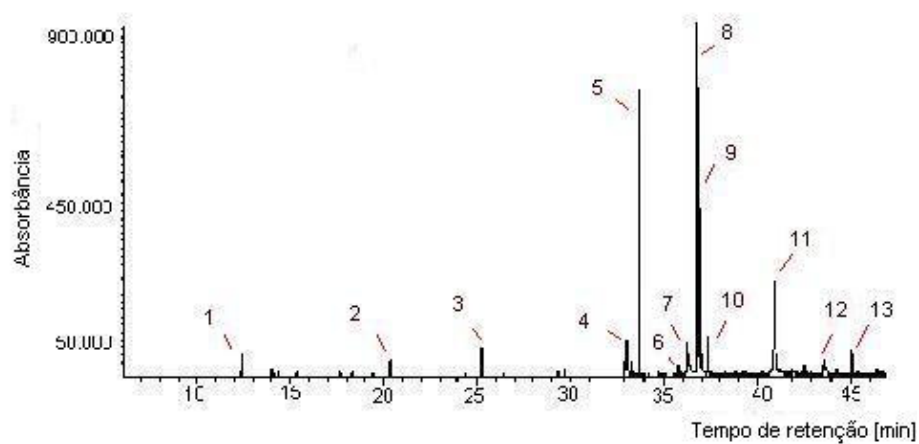


Figura III– CG-EM de amostra de óleo de bagaço de uva obtido a 300 bar, 40°C e 3,33g/min.

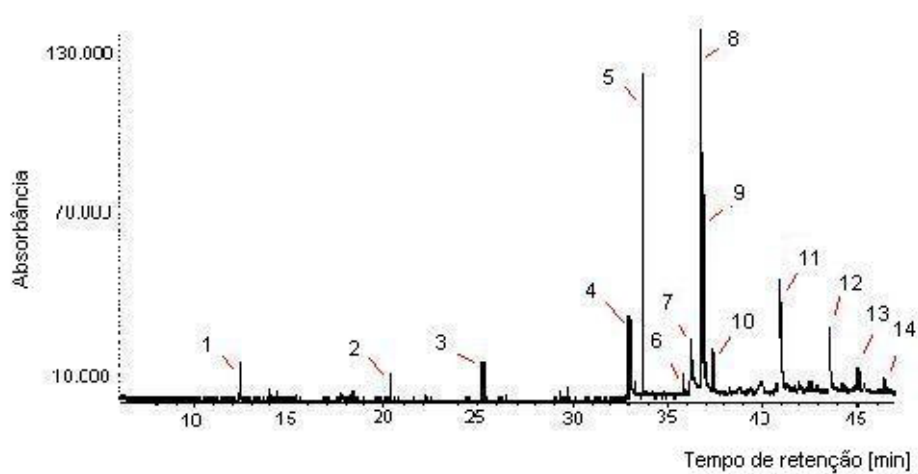


Figura IV– CG-EM de amostra de óleo de bagaço de uva obtido a 350 bar, 40°C e 3,33g/min.

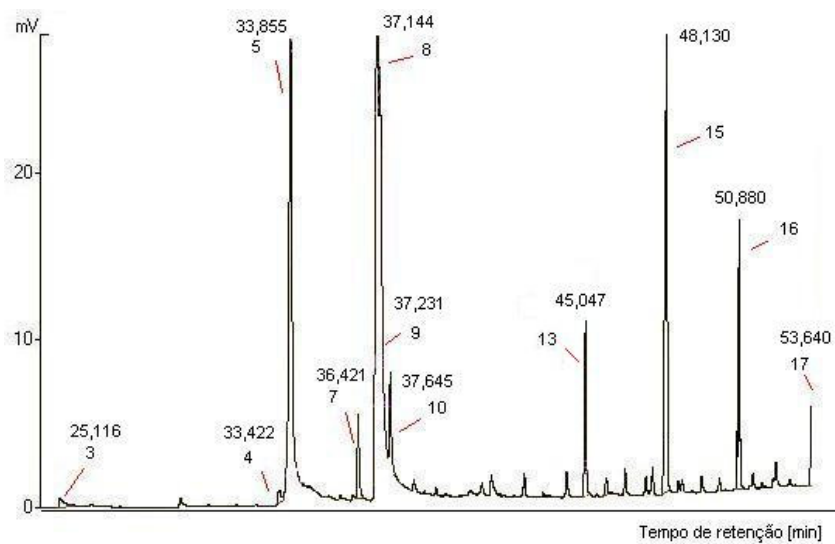


Figura V - CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido a 150 bar, 50°C e 3,33g/min.

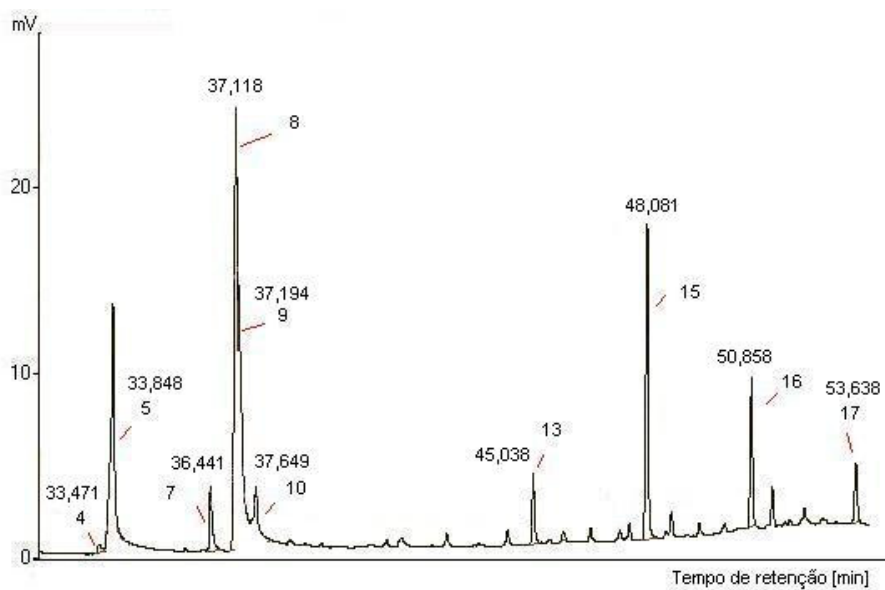


Figura VI - CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido a 300 bar, 50°C e 3,33g/min.

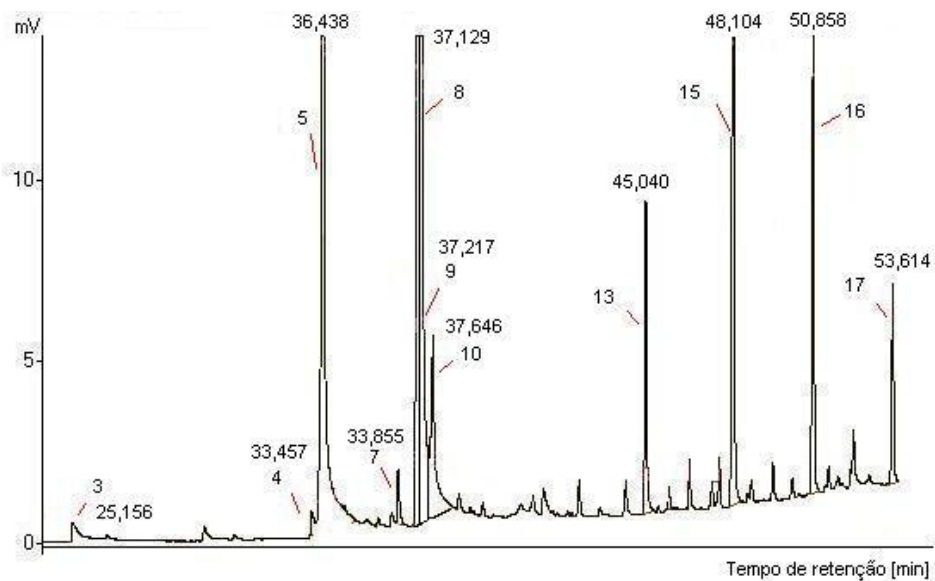


Figura VII – CG de amostra de óleo de bagaço de uva obtido a 150 bar, 60°C e 3,33g/min.

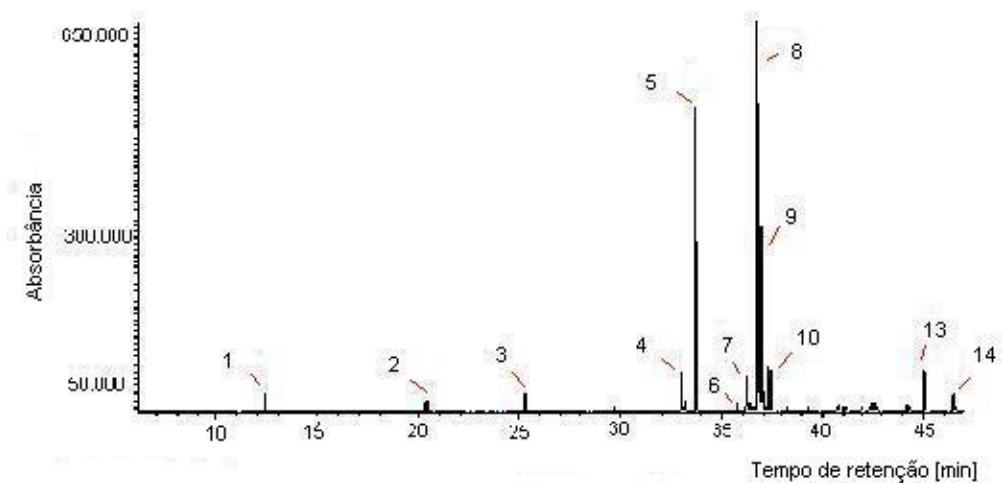


Figura VIII - CG-EM de amostra de óleo de bagaço de uva obtido a 200 bar, 60°C e 3,33g/min.

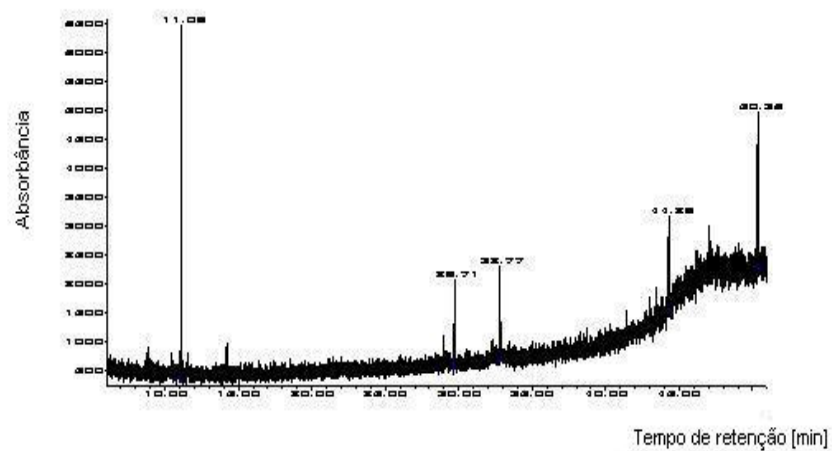


Figura IX - CG-EM de amostra de óleo de bagaço de uva obtido na extração soxhlet com etanol.

**APÊNDICE II – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS COMPOSTOS OBTIDOS NA  
EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE BAGAÇO DE UVA.**

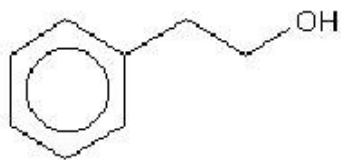


Figura I – Estrutura molecular composto 1: Álcool etil fenil.



Figura II – Estrutura molecular composto 2: Ácido cáprico.



Figura III – Estrutura molecular composto 3: Ácido láurico.



Figura IV – Estrutura molecular composto 4: Ácido palmítico.





Figura V – Estrutura molecular composto 5: Ácido tridecanóico.

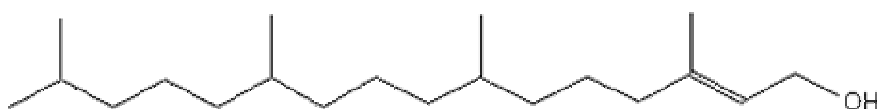


Figura VI – Estrutura molecular composto 6: Fitol.

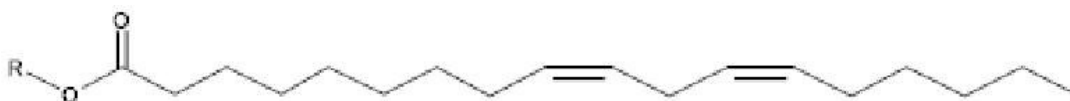


Figura VII – Estrutura molecular composto 7: Ácido linoleico.

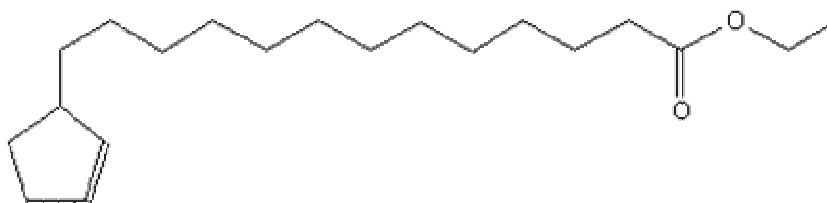


Figura VIII – Estrutura molecular composto 8: Etil linoleato.

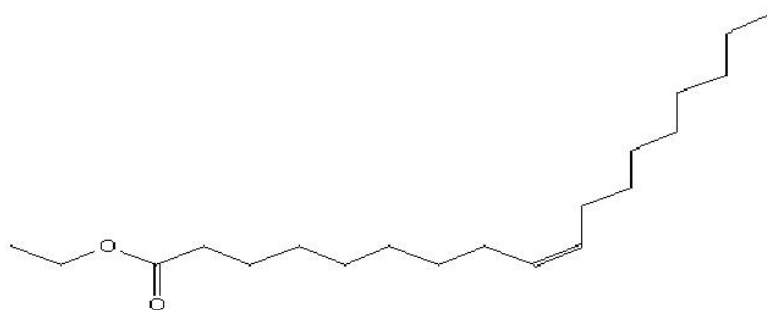


Figura IV – Estrutura molecular composto 9: Ácido oleico.

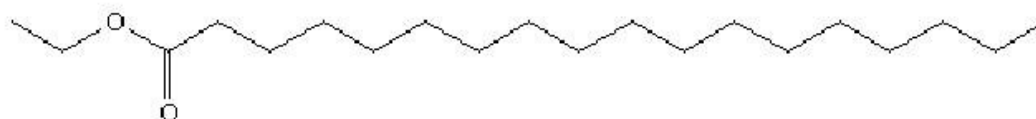


Figura X – Estrutura molecular composto 10: Ácido octadecanóico.



Figura XI – Estrutura molecular composto 13: Palmitaldeído.

### APÊNDICE III – COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE EXTRAÇÃO EXPERIMENTAIS E MODELADAS PARA OS CINCO MODELOS ESTUDADOS.

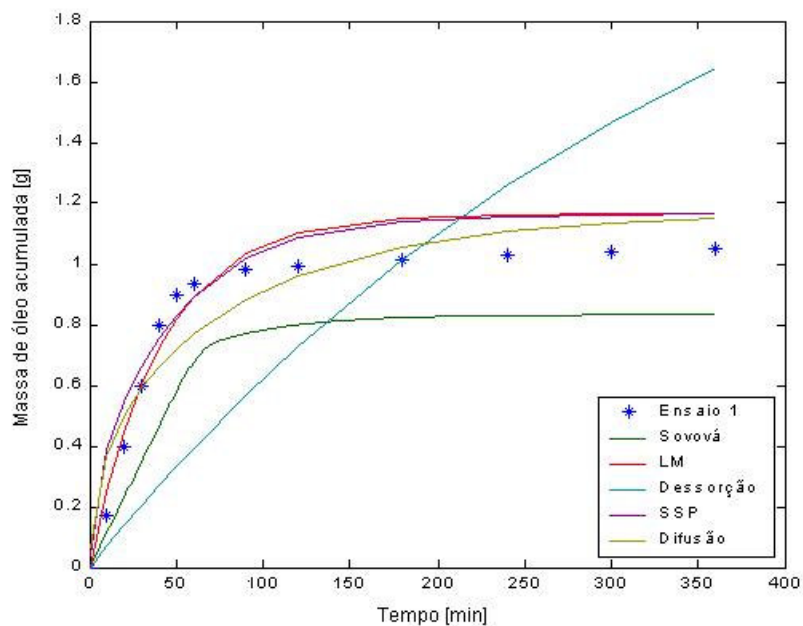


Figura I – Curvas de extração experimental e modeladas para o óleo de bagaço de uva para a condição de 150 bar, 40°C e 11,67 gCO<sub>2</sub>/min.

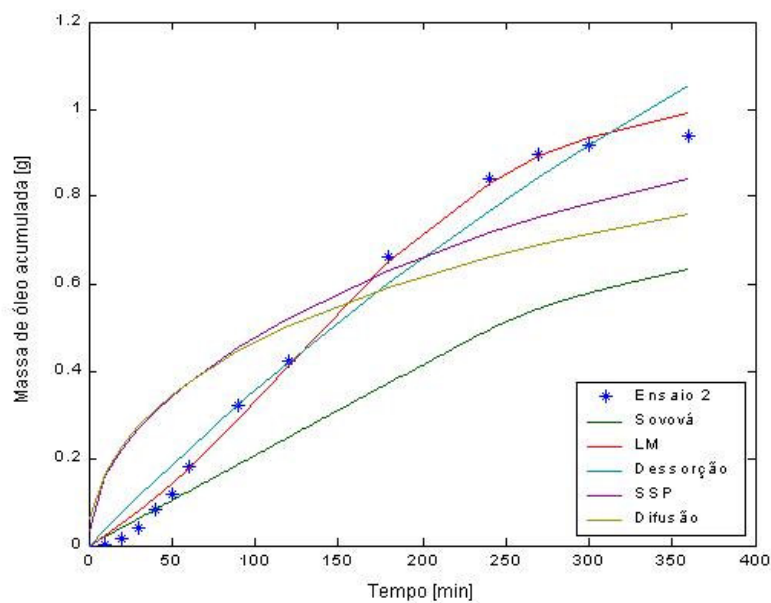


Figura II – Curvas de extração experimental e modeladas para o óleo de bagaço de uva para a condição de 150 bar, 40°C e 3,33 gCO<sub>2</sub>/min.

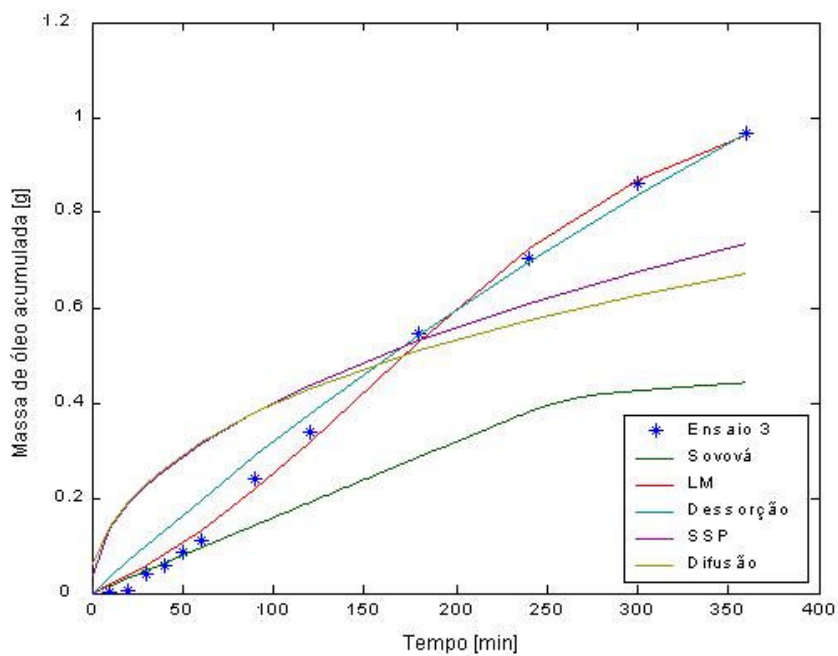


Figura III – Curvas de extração experimental e modeladas para o óleo de bagaço de uva para a condição de 150 bar, 50°C e 3,33 gCO<sub>2</sub>/min.

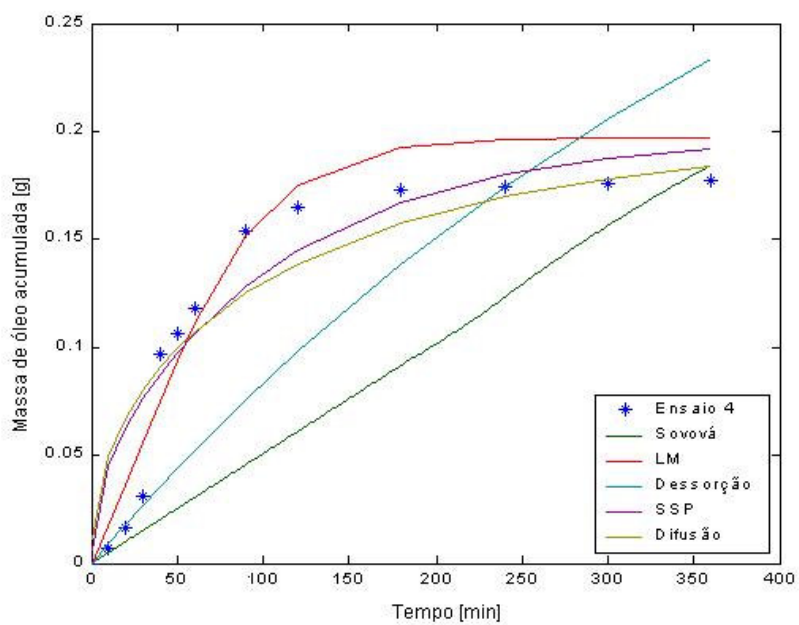


Figura IV – Curvas de extração experimental e modeladas para o óleo de bagaço de uva para a condição de 150 bar, 60°C e 3,33 gCO<sub>2</sub>/min.

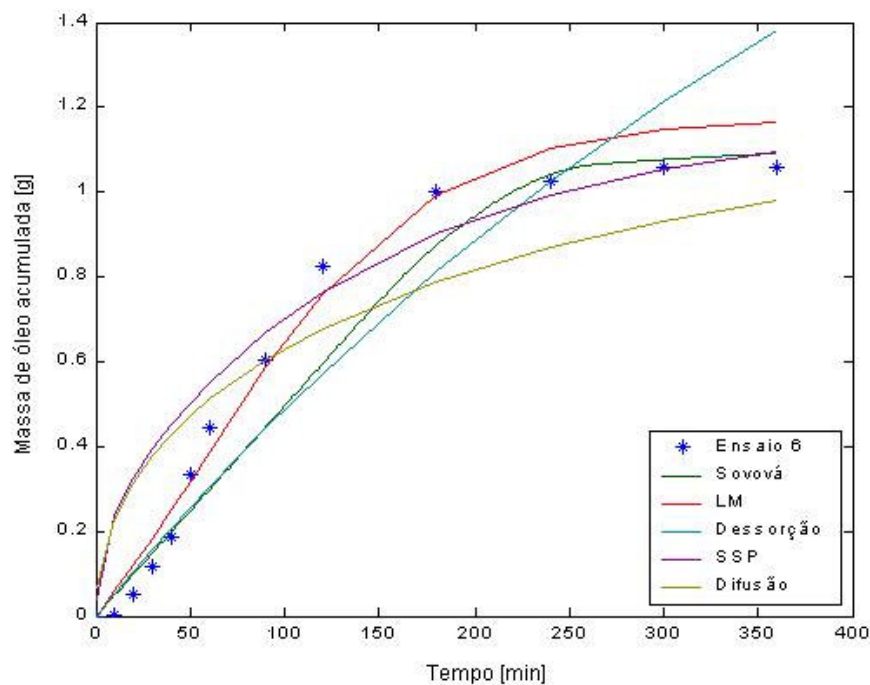


Figura V – Curvas de extração experimental e modeladas para o óleo de bagaço de uva para a condição de 200 bar, 50°C e 3,33 gCO<sub>2</sub>/min.

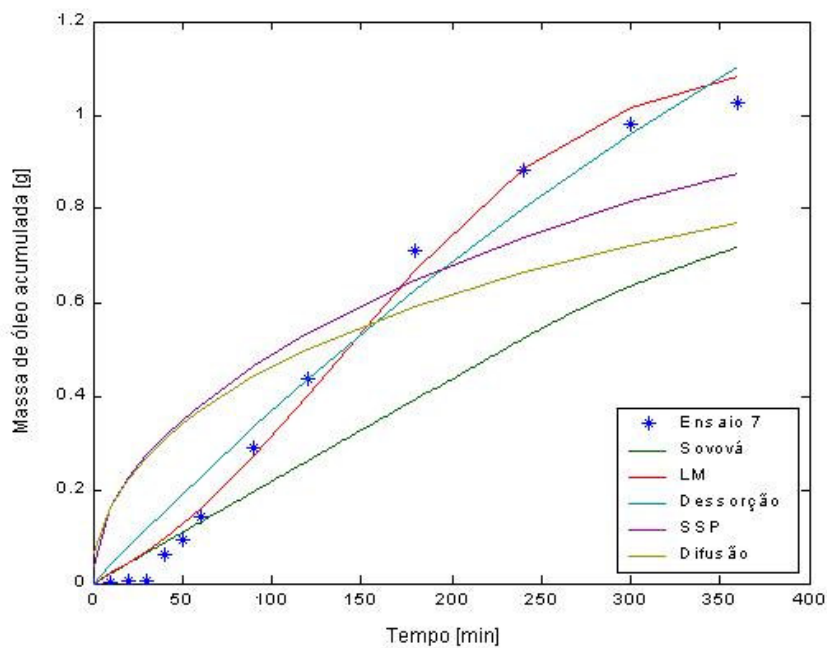


Figura VI – Curvas de extração experimental e modeladas para o óleo de bagaço de uva para a condição de 200 bar, 60°C e 3,33 gCO<sub>2</sub>/min.