

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

**ÓLEO DE AMÊNDOA DE PÊSSEGO: AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO,  
DA QUALIDADE DOS EXTRATOS E PARÂMETROS PARA AMPLIAÇÃO DE  
ESCALA**

**NATÁLIA MEZZOMO  
Engenheira de Alimentos**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Sandra R.S. Ferreira  
Co-Orientador: Prof. Dr. Julian Martínez**

**Florianópolis – SC  
2008**

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

**ÓLEO DE AMÊNDOA DE PÊSSEGO: AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO,  
DA QUALIDADE DOS EXTRATOS E DE PARÂMETROS PARA AMPLIAÇÃO DE  
ESCALA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos na Indústria de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Sandra R.S. Ferreira  
Co-Orientador: Prof. Dr. Julian Martínez

**NATÁLIA MEZZOMO**  
**Engenheira de Alimentos**

**Florianópolis – SC**  
**2008**

**“ÓLEO DE AMÊNDOA DE PÊSSEGO: AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE  
EXTRAÇÃO, DA QUALIDADE DOS EXTRATOS E DE PARÂMETROS PARA  
AMPLIAÇÃO DE ESCALA”**

Por

**NATÁLIA MEZZOMO**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Profa. Dra. Sandra R.S. Ferreira  
**Orientadora**

---

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus  
**Coordenador do CPGEA**

**Banca Examinadora:**

---

Profa. Dra. Sandra R.S. Ferreira

---

Prof. Dr. Julian Martinez

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

---

Profa. Dra. Jane Mara Block

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa

Florianópolis, 21 de fevereiro de 2008.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela proteção em cada passo da minha vida.

Aos meus pais, Helena e Cleto, minha irmã Melissa, meu tio José e meus avós, Celestina, Gemira e Severino pelas orações, apoio e compreensão em todos os momentos.

Ao Fredy, pelo amor, palavras de incentivo, interesse e apoio durante todos esses anos.

Às minhas amigas: Camile, Franciele, Gisele, Rafaela, Adriana e Pihetra pela amizade eterna, companheirismo e momentos de descontração.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Sandra R. S. Ferreira e meu co-orientador Prof. Dr. Julian Martínez pela orientação, motivação e contribuições para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Haiko Hense pelas orientações técnicas.

À Prof<sup>a</sup> MSc. Maria Tereza Friedrich pelo auxílio nos ensaios.

À estagiária de iniciação científica e amiga Bruna pela ajuda, responsabilidade e companhia.

Aos amigos do LATESC pela ajuda e bons momentos compartilhados.

Ao Sr. Jesus Souza (Conservas Oderich S/A) e ao Sr. Marcos Eduardo Perez Costa (Icalda Indústria de Conservas Alimentícias Leon) pela doação da matéria-prima.

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

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*"Um pouco de ciência nos afasta de Deus.  
Muito, nos aproxima." (Louis Pasteur)*

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	i
LISTA DE TABELAS E QUADROS.....	iii
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral .....	4
2.2 Objetivos Específicos .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Aproveitamento de resíduo industrial do processamento de pêssego para obtenção de óleo de amêndoa de pêssego.....	5
3.1.1 O pêssego e o pessegueiro .....	5
3.1.2 Processamento de pêssego e resíduos gerados .....	5
3.1.3 Composição química da amêndoa de pêssego.....	6
3.2 Métodos de extração .....	10
3.2.1 Hidrodestilação.....	10
3.2.2 Extração com solvente orgânico.....	11
3.2.3 Extração supercrítica (ESC) .....	12
3.3 Ácidos graxos .....	17
3.4 Compostos fenólicos .....	18
3.5 Aumento de escala de processos .....	19
3.6 Modelagem matemática.....	23
3.6.1 Modelo de Esquivel et al. (1999) .....	24
3.6.2 Modelo de Crank (1975) .....	24
3.6.3 Modelo de Placa (SSP) proposto por Gaspar et al. (2003).....	25
3.6.4 Modelo de Sovová (1994) modificado por Martínez e Martínez (2007) .....	25
3.6.5 Modelo de Martínez et al. (2003).....	28
3.7 Viabilidade econômica da extração supercrítica .....	29
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1 Obtenção da matéria-prima .....	31
4.2 Preparo da matéria-prima .....	31
4.3 Caracterização da matéria-prima.....	32
4.3.1 Determinação do teor de umidade e substâncias voláteis.....	32
4.3.2 Determinação do teor de proteína.....	33
4.3.3 Determinação do resíduo mineral fixo .....	33
4.4 Técnicas convencionais de extração.....	34
4.4.1 Hidrodestilação.....	34
4.4.2 Extração com solvente orgânico.....	34
4.5 Caracterização do leito de partículas na ESC.....	37
4.5.1 Determinação do diâmetro médio de partículas .....	37
4.5.2 Determinação da massa específica aparente ( $\rho_a$ ).....	37
4.5.3 Determinação da massa específica real ( $\rho_r$ ).....	38
4.5.4 Porosidade do leito .....	38
4.6 Determinação da massa específica do solvente supercrítico ( $\rho$ ) .....	38

4.7	Determinação do número de Reynolds (Re).....	39
4.8	Extração supercrítica (ESC) .....	39
4.8.1	Equipamento de extração supercrítica.....	40
4.8.2	Influência da temperatura e pressão de ESC no rendimento e na qualidade do óleo de amêndoa de pêssego .....	42
4.8.3	Curvas de ESC do óleo de amêndoa de pêssego .....	43
4.8.4	Ampliação de escala (AE) do processo de ESC de óleo de amêndoa de pêssego... ..	44
4.9	Avaliação da qualidade dos extratos .....	45
4.9.1	Determinação do perfil de ácidos graxos .....	45
4.9.2	Determinação do teor de fenólicos totais .....	46
4.9.3	Determinação do perfil químico fracionado.....	47
4.10	Modelagem matemática das curvas.....	48
4.10.1	Determinação da solubilidade preliminar.....	49
4.11	Análise Estatística .....	49
4.12	Análise de estimativa de custos .....	50
4.13	Resumo dos Ensaios .....	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	53
5.1	Ensaio prévios .....	53
5.1.1	Relação amêndoa/caroco .....	53
5.1.2	Caracterização da matéria-prima .....	54
5.1.3	Testes preliminares .....	55
5.2	Avaliação de diferentes técnicas de extração e das condições de temperatura e pressão de ESC no rendimento e na composição do óleo de amêndoa de pêssego.....	57
5.2.1	Introdução .....	57
5.2.2	Material e Métodos.....	57
5.2.3	Resultados e Discussão.....	59
5.2.4	Conclusões.....	89
5.3	Avaliação da cinética, modelagem matemática, ampliação de escala e estudo de custos do processo de ESC do óleo de amêndoa de pêssego .....	91
5.3.1	Introdução.....	91
5.3.2	Material e Métodos.....	92
5.3.3	Resultados e Discussão.....	93
5.3.4	Conclusões.....	117
6	CONCLUSÃO.....	119
7	REFERÊNCIAS .....	120
8	APÊNDICES .....	130
	Apêndice I – Determinação da solubilidade do óleo de amêndoa de pêssego em CO <sub>2</sub> .....	130
	Apêndice II - Curva padrão de ácido gálico.....	135
	Apêndice III – Resultados experimentais das curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego .....	136

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura do pêssego: A – pele ou exocarpo; B – mesocarpo; C – endocarpo ou caroço; D – caroço aberto; E – amêndoa.....	6
Figura 2 Diagrama esquemático da extração supercrítica de matrizes sólidas.....	13
Figura 3 Etapas de ESC segundo o modelo de Sovová (1994).....	26
Figura 4 Curva de ESC obtida pelo modelo de Sovová (1994).....	28
Figura 5 Foto do equipamento de ESC utilizado nos experimentos.....	41
Figura 6 Diagrama esquemático do equipamento de ESC utilizado nos experimentos.....	41
Figura 7 Curva de ESC a 200 bar, 40 °C, 3 g de amostra e vazão de solvente de 8,3 g/min...	56
Figura 8 Gráfico de médias e desvios padrões de rendimento para os solventes utilizados nas técnicas convencionais de extração do óleo de amêndoa de pêssego.....	60
Figura 9 Superfície de resposta da influência da temperatura e da pressão no rendimento global da extração supercrítica do óleo de amêndoa de pêssego.....	64
Figura 10 Gráfico da inversão das isotermas de extração supercrítica de óleo de amêndoa de pêssego.....	65
Figura 11 Superfície de resposta da influência da temperatura nas pressões de 100 bar e 200 bar no rendimento global da extração supercrítica do óleo de amêndoa de pêssego.....	67
Figura 12 Gráfico de barras para o rendimento relativo dos ácidos graxos saturados esteárico e palmítico em função das técnicas, solventes e condições utilizadas.....	72
Figura 13 Gráfico de barras para o rendimento relativo dos ácidos graxos insaturados oléico e linoléico em função das técnicas, solventes e condições utilizadas.....	73
Figura 14 Superfície de resposta da influência da temperatura e pressão no teor de ácido oléico na extração supercrítica do óleo de amêndoa de pêssego.....	78
Figura 15 Superfície de resposta da influência da temperatura e pressão no teor de fenólicos totais na extração supercrítica do óleo de amêndoa de pêssego.....	82
Figura 16 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêssego obtida por soxhlet com etanol.....	83
Figura 17 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêssego obtida por soxhlet com 50 % diclorometano e 50 % hexano.....	84
Figura 18 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêssego obtida por maceração com etanol.....	84
Figura 19 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêssego obtida por ESC com CO <sub>2</sub> puro a 200 bar e 40 °C.....	85
Figura 20 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêssego obtida por ESC com CO <sub>2</sub> puro a 300 bar e 40 °C.....	85
Figura 21 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêssego obtida por ESC com CO <sub>2</sub> puro a 300 bar e 50 °C.....	86
Figura 22 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêssego obtida por ESC com CO <sub>2</sub> + 5 % de etanol a 300 bar e 50 °C.....	86
Figura 23 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego avaliando efeito do diâmetro de partícula, pressão de operação e vazão de CO <sub>2</sub> .....	94
Figura 24 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego a 150 bar de pressão avaliando efeito do diâmetro de partícula e vazão de CO <sub>2</sub> .....	95

Figura 25 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego obtidas com vazão de CO <sub>2</sub> de 10,0 g/min avaliando efeito do diâmetro de partícula e da pressão de operação .....	95
Figura 26 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego com diâmetro de partícula de 3360 µm avaliando efeito da pressão de operação e vazão de CO <sub>2</sub> .....	97
Figura 27 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego experimentais e modeladas na vazão de 10,0 g/min, d <sub>p</sub> de 882 µm e pressões de 150 bar e 250 bar .....	100
Figura 28 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego experimentais e modeladas na vazão de 10,0 g/min, d <sub>p</sub> de 3360 µm e pressões de 150 bar e 250 bar .....	100
Figura 29 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego experimentais e modeladas na vazão de 3,3 g/min, d <sub>p</sub> de 882 µm e pressões de 150 bar e 250 bar .....	101
Figura 30 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego experimentais e modeladas na vazão de 3,3 g/min, d <sub>p</sub> de 3360 µm e pressões de 150 bar e 250 bar. ....	101
Figura 31 Curvas experimentais e modeladas para a proposta 1 (m <sub>solv</sub> /M constante) de ampliação de escala e escala pequena de ESC de óleo de amêndoa de pêssego .....	106
Figura 32 Curvas experimentais e modeladas para a proposta 2 (Q <sub>CO2</sub> /M constante) de ampliação de escala e escala pequena de ESC de óleo de amêndoa de pêssego .....	106
Figura 33 Curvas experimentais e modeladas para a proposta 3 (m <sub>solv</sub> /M e Q <sub>CO2</sub> /M constantes) de ampliação de escala e escala pequena de ESC de óleo de amêndoa de pêssego .....	107
Figura 34 Curvas experimentais e modeladas para a proposta 4 (m <sub>solv</sub> /M, Q <sub>CO2</sub> /M e Re constantes) de ampliação de escala e escala pequena de ESC de óleo de amêndoa de pêssego .....	107
Figura 35 Custo de manufatura (CUM) de ESC de óleo de amêndoa de pêssego em função do tempo de extração e do tipo de extrator utilizado.....	114
Figura 36 Custo específico do óleo de amêndoa de pêssego em função do tempo de extração e do tipo de extrator utilizado.....	115
Figura 37 Equipamento proposto para extração supercrítica de óleo de amêndoa de pêssego .....	117
Figura I Curva de solubilidade do óleo de amêndoa de pêssego em CO <sub>2</sub> realizada a 150 bar, 40 °C e vazão de 0,8 g/min.....	130
Figura II Gráfico SAS da dispersão para ESC 150 bar, 40 °C e 0,8 gCO <sub>2</sub> /min.....	131
Figura III Gráfico SAS de ajuste para ESC 150 bar, 40 °C e 0,8 gCO <sub>2</sub> /min. ....	132
Figura IV Curva de solubilidade do óleo de amêndoa de pêssego em CO <sub>2</sub> realizada a 250 bar, 40 °C e vazão de 0,8 g/min.....	132
Figura V Gráfico SAS da dispersão para ESC 200 bar, 40 °C e 0,8 gCO <sub>2</sub> /min.....	133
Figura VI Gráfico SAS de ajuste para ESC 200 bar, 40 °C e 0,8 gCO <sub>2</sub> /min .....	134
Figura VII Curva padrão de ácido gálico utilizada na determinação do teor fenólicos totais (absorbância a 765 nm) .....	135

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 Ingestão Diária Recomendada (IDR) para adultos de vitaminas e minerais presentes no óleo de amêndoa de pêssego.....	7
Tabela 2 Composição centesimal de lipídeos e ácidos graxos do caroço de pêssego .....	8
Tabela 3 Índice de polaridade de solventes utilizados nos processos de extração soxhlet .....	35
Tabela 4 Planejamento experimental fatorial completo $3^2$ , com as variáveis temperatura (T) e pressão (P), variando em 3 níveis, para os experimentos de ESC com CO <sub>2</sub> puro.....	42
Tabela 5 Planejamento experimental fatorial completo $2^3$ , com as variáveis vazão de CO <sub>2</sub> (Q <sub>CO2</sub> ), pressão (P) e diâmetro de partícula (d <sub>p</sub> ).....	44
Tabela 6 Planejamento experimental nas escalas pequenas (EP) e grande (EG) para a avaliação dos diferentes critérios de ampliação de escala (AE).....	45
Quadro 1 Resumo dos ensaios realizados com as amêndoas de pêssego .....	52
Tabela 7 Porcentagem representativa de amêndoa no caroço para os lotes 1 e 2 .....	53
Tabela 8 Características físico-químicas dos lotes 1 e 2 de amêndoa de pêssego.....	54
Tabela 9 Tabela de rendimento global das extrações convencionais de óleo de amêndoa de pêssego .....	59
Tabela 10 Rendimento em óleo (X <sub>0</sub> ) e massas específicas do CO <sub>2</sub> (ρ) obtidos nas extrações supercríticas do óleo de amêndoa de pêssego variando pressão (P) e temperatura (T) na vazão de CO <sub>2</sub> de 8,3 g/min .....	62
Tabela 11 ANOVA para avaliação dos efeitos da temperatura (T) e pressão (P) sobre o rendimento de ESC de óleo de amêndoa de pêssego.....	63
Tabela 12 ANOVA para avaliação do efeito da temperatura nas pressões de 100 bar e 200 bar sobre o rendimento de ESC de óleo de amêndoa de pêssego .....	67
Tabela 13 Rendimento em óleo (X <sub>0</sub> ) e concentrações dos co-solventes utilizados nas ESC do óleo de amêndoa de pêssego a 300 bar, 50 °C e vazão de CO <sub>2</sub> de 8,3 g/min .....	68
Tabela 14 Perfil em ácidos graxos saturados do óleo de amêndoa de pêssego obtido por extrações convencionais e supercrítica utilizando CO <sub>2</sub> puro e co-solventes.....	70
Tabela 15 Perfil em ácidos graxos insaturados do óleo de amêndoa de pêssego obtido por extrações convencionais e supercrítica utilizando CO <sub>2</sub> puro e co-solventes.....	71
Tabela 16 Composição dos ácidos graxos palmítico, palmitoléico, oléico e linoléico de diferentes óleos vegetais.....	77
Tabela 17 ANOVA para avaliação do efeito da temperatura (T) e pressão (P) de ESC sobre o teor de ácido oléico do óleo de amêndoa de pêssego .....	77
Tabela 18 ANOVA para avaliação do efeito da temperatura (T) e pressão (P) de ESC sobre o teor de ácido linoléico do óleo de amêndoa de pêssego .....	79
Tabela 19 Concentração de fenólicos totais dos óleos de amêndoa de pêssego obtidos pelas extrações convencionais e ESC com CO <sub>2</sub> puro e com co-solvente.....	80
Tabela 20 ANOVA para avaliação do efeito da temperatura (T) e pressão (P) de ESC sobre o teor de fenólicos totais do óleo de amêndoa de pêssego .....	82
Tabela 21 Perfil químico fracionado dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêssego obtido por extração supercrítica, soxhlet e maceração .....	87
Tabela 22 Características do leito de partículas de amêndoa de pêssego utilizadas para modelagem de ESC .....	93

Tabela 23 Tempo ( $t_{CER}$ ), taxa de extração ( $M_{CER}$ ) e concentração de soluto na fase solvente ( $Y_{CER}$ ) na etapa constante de extração, massa específica do solvente ( $\rho$ ) e rendimento global de extração ( $X_0$ ) para as curvas de extração supercrítica em função da pressão de operação, diâmetro de partícula e vazão de $CO_2$ avaliados.....	96
Tabela 24 Coeficientes, parâmetros ajustáveis e erros médios quadráticos (EMQ) dos modelos obtidos por modelagem das curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego em diferentes vazões ( $Q_{CO_2}$ ), diâmetros de partícula ( $d_p$ ) e pressões (P).....	102
Tabela 25 Tempo de duração, taxa de extração e rendimento obtidos na etapa CER, tempo de etapa FER, rendimento total da extração e relação entre os rendimentos da etapa CER e total para as escalas pequenas e as quatro propostas de AE.....	108
Tabela 26 Parâmetros ajustáveis e erro quadrático médio (EMQ) obtidos através de modelagem das curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego nas escalas pequenas e nas quatro propostas de AE. ....	109
Tabela 27 Custos estimados do processo de ESC de óleo de amêndoa de pêssego avaliando tempos de extração e extratores diferentes.....	113
Tabela 28 Valores de mercado de óleos com perfis de ácidos graxos semelhantes ao óleo de amêndoa de pêssego .....	116
Tabela I Massas de óleo em função do tempo de ESC das curvas obtidas com diferentes pressões (P), diâmetros de partícula ( $d_p$ ) e vazão de $CO_2$ ( $Q_{CO_2}$ ).....	136

## NOMENCLATURA

$a_p$	Área específica de transferência de massa ( $m^{-1}$ )
$b$	Parâmetro ajustável do modelo de Martínez et al. (2003) ( $min^{-1}$ )
$b_1$	Parâmetro ajustável do modelo de Esquível et al. (1999) (min)
CER	Etapa de taxa constante de extração
$D_m$	Difusividade na matriz sólida - modelo SSP ( $m^2/min$ )
$D_{AB}$	Coeficiente de difusão da segunda Lei de Fick ( $m^2/min$ )
$D_{aY}$	Coeficiente de dispersão axial ( $m^2/min$ )
$D_{aX}$	Coeficiente de difusão na fase sólida ( $m^2/min$ )
$D$	Coeficiente de difusão - modelo de difusão ( $m^2/min$ )
$d$	Diâmetro do leito de extração (m)
$d_p$	Diâmetro de partícula ( $\mu m$ ou m)
$\bar{d}_s$	Diâmetro médio superficial das partículas (cm)
$\bar{d}_i$	Diâmetro médio de partículas da peneira i (cm)
$e$	Meia espessura da folha (m)
FER	Etapa de taxa decrescente de extração
$h$	Coordenada axial (m)
$H$	Comprimento total do leito de extração (m)
$J(X,Y)$	Taxa de transferência de massa interfacial ( $kg/m^3.s$ )
$K$	Constante de equilíbrio de dessorção (-)
$k_{des}$	Coeficiente de dessorção ( $s^{-1}$ )
$k_{fa_p}$	Coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $s^{-1}$ )
$k_{Ya}$	Coeficiente de transferência de massa na fase fluida ( $s^{-1}$ )
$k_{Xa}$	Coeficiente de transferência de massa na fase sólida ( $s^{-1}$ )
$m_i$	Massa inicial de amostra ou massa de amostra retida na peneira i (g)
$m_f$	Massa final de amostra (g)
$m_{ext}$	Massa de extrato (g)
$m_{solv}$	Massa de solvente (g ou kg)
$m_0$	Massa total inicial de soluto na coluna de extração (g ou kg)
$M$	Massa total de amostra (kg ou g)
$M_{CER}$	Taxa de extração na etapa CER (kg/s)
$n$	Número inteiro

N	Massa de sólido inerte (g)
P	Pressão de extração (bar)
$Q_{CO_2}$	Vazão do solvente (g/min ou kg/h)
r	Raio da partícula sólida (m)
T	Temperatura de extração (°C)
t	Tempo de extração (s)
$t_{CER}$	Duração da etapa CER (s)
$t_{FER}$	Duração da etapa FER (s)
$t_m$	Parâmetro ajustável do modelo LM ( $\text{min}^{-1}$ )
u	Velocidade intersticial de escoamento do solvente (m/s)
v	Velocidade superficial de escoamento do solvente (m/s)
$X_p$	Razão mássica de soluto de fácil acesso (g/g ou kg/kg)
$X_k$	Razão mássica de soluto de difícil acesso (g/g ou kg/kg)
$X_0$	Rendimento global (%)
$x_0$	Razão mássica de extrato na matéria-prima (g/g ou kg/kg)
W	Parâmetro para o período de taxa de extração lenta no modelo de Sovová (1994) (-)
y	Coordenada da partícula (m)
Y	Razão mássica de soluto na fase fluida (g/g ou kg/kg) ou concentração normalizada de soluto na fase solvente
$Y_{CER}$	Razão mássica do soluto na fase supercrítica na saída da coluna na etapa CER (kg/kg)
$Y_i$	Razão mássica do soluto nos poros da folha (kg/kg)
$Y_s$	Razão mássica do soluto na folha (kg/kg)
$Y^*$	Concentração de equilíbrio (solubilidade) ( $\text{kg}_{\text{óleo}}/\text{kg}_{\text{solvente}}$ )
Z	Parâmetro da etapa CER no modelo de Sovová (1994) (-)
$\beta$	Porosidade da partícula (-)
$\rho_a$	Massa específica aparente do leito ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$\rho_r$	Massa específica real das partículas ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$\rho_s$	Massa específica da fase sólida ( $\text{kg}_{\text{sólido}}/\text{m}^3$ )
$\rho$	Massa específica da fase fluida ( $\text{kg}_{\text{solvente}}/\text{m}^3$ )
$\delta$	Espessura das partículas (m)
$\varepsilon$	Porosidade total do leito de extração (-)
$\mu$	Viscosidade da fase fluida (kg/m.s)
$\tau_{res}$	Tempo de residência do solvente no leito (s)

## RESUMO

A prensagem das amêndoas de pêssego resulta na obtenção de 32 % a 45 % de óleo que possui importantes propriedades terapêuticas e é muito atrativo nutricionalmente devido à baixa composição em ácidos graxos saturados e alta em ácido oléico. A técnica de extração empregada na obtenção de compostos de produtos naturais é fundamental para a definição da qualidade do produto. A extração supercrítica (ESC) é uma tecnologia alternativa que vem ganhando espaço devido aos fatores ambientais e de qualidade envolvidos. O estudo da cinética de ESC e dos efeitos causados pelas variáveis operacionais do processo permitem a definição do volume do extrator e da vazão de solvente. O estudo da ampliação de escala (AE) é de fundamental importância para a aplicação industrial de ESC, entretanto há uma grande dificuldade na definição do método de AE. O objetivo foi estudar o processo de ESC do óleo de amêndoa de pêssego, avaliando a técnica, a qualidade dos extratos, cinética e modelagem de ESC, a fim de propor métodos de AE do processo, realizando a estimativa de custos do processo. Caroços de pêssego provenientes de indústrias de conservas do estado do Rio Grande do Sul foram separados em casca e amêndoa. Esta última foi encaminhada para extrações soxhlet com diferentes solventes, hidrodestilação, maceração com fracionamento e ESC com e sem co-solvente. Avaliou-se o comportamento do rendimento global de ESC em função da temperatura e pressão de operação. Os extratos foram avaliados quanto ao perfil químico fracionado, perfil em ácidos graxos e teor de fenólicos totais. Os experimentos cinéticos de ESC visaram avaliar o efeito da pressão de operação, vazão de CO<sub>2</sub> e tamanho de partícula nos parâmetros cinéticos e de modelagem. Os experimentos de AE foram realizados através de quatro propostas baseadas nos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo. O uso do resíduo industrial amêndoa de pêssego na obtenção de óleo através da tecnologia supercrítica é um processo adequado e viável economicamente, apresentando vantagens sobre técnicas convencionais quanto à qualidade dos extratos. O estudo das técnicas convencionais permitiu selecionar o etanol como possível co-solvente de ESC. O processo de ESC é otimizado ao diminuir o tamanho das partículas e ao aumentar a vazão de CO<sub>2</sub> e a pressão de operação. A melhor proposta de AE de ESC de óleo de amêndoa de pêssego foi através da manutenção da razão  $Q_{CO_2}/M$  somente ou conjuntamente com  $m_{solv}/M$ . A convecção se apresentou como principal mecanismo de transferência de massa e a difusão intraparticular como fator limitante. A modelagem da AE permite que se predizam curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego em escala industrial e a estimativa de custos indica que o processo é viável economicamente sendo o menor custo obtido em 3 h de ESC.

## ABSTRACT

The pressing of peach almond results in 32 % to 45 % of oil, which has important therapeutic properties and is very attractive due to nutritional composition in low saturated fatty acids and high content of oleic acid. The extraction technique employed in obtaining natural compounds from natural matter is very important to define the product quality. Supercritical Fluid Extraction (SFE) is an alternative technology that is gaining due to environmental factors and quality involved. The extraction kinetics study and knowledge of the effects caused by process operational variables of SFE allow defining the volume of extractor and the solvent flow rate. The scale-up study is very important to the industrial application of SFE, however there is a great difficulty in defining the scale-up method. The objective of this work was to study the SFE process from peach almond, evaluating the technique, the extracts quality, SFE kinetics and modeling in order to propose scale-up methods of the process, making a cost estimative. Peach kernels proceeding by companies from the state of Rio Grande do Sul were separated in almond and kernel. The almond was directed for Soxhlet extractions with various solvents, hydrodistillation, maceration with fractionation and ESC with and without co-solvents. The behavior of the SFE overall yield in function of the operational temperature and pressure was evaluated. Extracts were evaluated concerning their chemical profile, fatty acids profile and total phenolic content. The kinetic experiments of SFE from almond peach aimed to evaluate the effect of the operational pressure, CO<sub>2</sub> flow rate and particle size on the kinetics and modeling parameters. The scale-up experiments were carried out through four proposals based on the mass transfer mechanisms envolved on the process. The use of the industrial residue of peach almond on the oil attainment through the supercritical technology is an adequate and economically viable process, presenting advantages on conventional techniques on extracts quality. The study of the conventional techniques allowed selecting ethanol as possible co-solvent of ESC. The SFE process is optimized when diminishing the particle sizes and increasing the CO<sub>2</sub> flow rate and the operational pressure. The best scale-up proposal of SFE from peach almond was through keeping the ratio  $Q_{CO_2}/M$  only or jointly with  $m_{solv}/M$ . The convection if presented as main mechanism of mass transference and the diffusion as limitante factor. The scale-up modeling allows predicting SFE curves from peach almond in industrial scale and the costs estimate indicates that the process is viable economically, obtaining lower costs at 3 hours as SFE time.

## 1. INTRODUÇÃO

O mercado mundial de produtos naturais é responsável pela movimentação anual de aproximadamente US\$ 500 bilhões (BARBIERI, 2005). O Brasil participa desse mercado com uma pequena parcela, em torno de 10 % do total mundial, apesar do extenso parque natural existente. Isso se deve ao fato de o país, nessa área, ainda não ter investido em tecnologias capazes de agregar valor às matérias-primas ou produtos gerados, além de seguir exportando matéria-prima para outros países. Em contrapartida à falta de investimentos, pesquisadores buscam o desenvolvimento e aperfeiçoamento de novas tecnologias que possam despertar o interesse da área industrial, entre elas destaca-se a tecnologia supercrítica (SIMÕES et al., 2000).

O avanço dos estudos envolvendo produtos naturais é justificado pelo interesse nas características medicinais, aromatizantes e corantes para alimentos ou na fabricação de cosméticos e perfumes de diversos extratos de plantas. Assim, a obtenção de óleos a partir de matérias primas de origem vegetal é uma atividade de grande interesse para as indústrias farmacêutica, de cosméticos e de alimentos.

São inúmeras as matérias-primas adequadas para a realização de estudos com a tecnologia supercrítica visando à agregação de valor de produtos derivados. Dentre estes está o caroço de pêssego, que representa o principal resíduo do processamento do pêssego, constituído por uma amêndoa rica em óleo (32 % a 55 %) (BERACA, 2006). Uma das maneiras de aproveitar este resíduo, normalmente empregado na alimentação animal ou como combustível, é a extração do óleo da amêndoa, rico em ácido oléico e linoléico, com possíveis aplicações nas indústrias farmacêutica, de alimentos e de cosméticos. Assim, pode-se gerar fonte alternativa de renda pela obtenção de produto de valor agregado através de uma tecnologia limpa, sem necessidade de pós-processamento e com a possibilidade de ajustar parâmetros visando à seletividade do processo para um grupo específico de compostos a serem extraídos da amêndoa de pêssego, além de promover a redução da geração deste resíduo industrial.

Entre os métodos tradicionalmente usados para a obtenção de óleos essenciais estão hidrodestilação e a extração com solvente orgânico. A hidrodestilação, embora seja um processo simples, apresenta desvantagens como baixos rendimentos e, principalmente, eventual perda de componentes termolábeis presentes no óleo volátil, devido às altas temperaturas requeridas no processo. A extração com solvente orgânico tem como principais restrições a possibilidade de contaminações ambientais, de extração de compostos

indesejáveis que podem aumentar o custo do fracionamento do extrato ou diminuir o rendimento em compostos de interesse, a necessidade de pós-processamento para remoção do solvente e, ainda, a possível presença de frações de solvente no extrato. Esta última desvantagem reduz a qualidade do produto devido à toxicidade destes solventes.

Assim, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas de extração alternativas com melhor seletividade e eficiência. Neste contexto, a extração com fluido supercrítico explora as propriedades dos solventes acima de seus pontos críticos, tais como alta massa específica, difusividade intermediária e baixa viscosidade, com a finalidade de extrair componentes a partir de uma matéria-prima. Utilizando dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como solvente, a extração supercrítica (ESC) é reconhecida como limpa. O  $\text{CO}_2$  tem como vantagens possuir uma temperatura crítica amena ( $31,1^\circ\text{C}$ ), ser atóxico, não inflamável e altamente disponível, principalmente como subproduto de outras indústrias, como as que empregam fermentação (REVERCHON, 1997; FERREIRA et al., 1999).

No Brasil há um grande número de grupos de pesquisa estudando a tecnologia supercrítica, mas ainda praticamente sem aplicação industrial. Em países da Europa, por exemplo, a ESC é muito utilizada na descafeinização de café e chá, extração de lúpulo para a indústria cervejeira, obtenção de vitaminas, remoção de álcool de bebidas, extração de aromas e remoção de pesticidas (BARBIERI, 2005). Para transpor essa barreira se faz necessário o aprofundamento dos estudos visando ampliação de escala e a viabilidade econômica dos processos. O aumento de escala consiste na estimativa do comportamento do sistema em processos em escala industrial a partir de processos em laboratório.

A ESC envolve duas etapas: a extração e a separação. A extração é baseada no contato de uma matriz sólida com o solvente, de forma que este remove do sólido as substâncias solúveis. A separação, que difere dos processos convencionais, é obtida após a extração com a redução da pressão, obtendo-se o produto final. A extração com fluido supercrítico pode ser realizada em uma ampla faixa de condições (temperatura e pressão de operação). O ajuste conjunto destes parâmetros de processo afeta a solubilidade de cada composto no solvente, possibilitando a extração seletiva dos produtos desejados com melhores características funcionais e nutricionais (BRUNNER, 1994).

O maior obstáculo ao uso da tecnologia supercrítica na indústria é a viabilidade econômica do processo, que tem direta relação com o alto investimento necessário para a instalação de uma unidade de extração. Esta é composta por equipamentos e acessórios em aço inoxidável, em conformidade com normas de higiene através de polimento adequado, ausência de cantos mortos e outros possíveis focos de acúmulo de material e contaminação, o

que é comum a qualquer equipamento destinado ao processamento de alimentos. Além disso, o alto investimento para instalação de uma unidade de ESC é justificado principalmente pela necessidade de serem feitos de material resistente às altas pressões empregadas no processo. A minimização do custo é possível através da otimização do processo, que envolve o dimensionamento do equipamento e a definição das condições operacionais (MEIRELES, 2003).

A otimização de operações com fluidos supercríticos requer o conhecimento dos fatores que afetam o rendimento, a seletividade e, portanto, a viabilidade econômica de um processo de extração com CO<sub>2</sub> pressurizado. Esta viabilidade também depende da qualidade do produto obtido, que vai indicar a sua aplicabilidade e valor de mercado. Para tanto, uma avaliação dos extratos obtidos é importante para se ter o máximo conhecimento do potencial econômico e da seletividade de um processo.

A modelagem matemática dos processos de extração e separação é de fundamental importância para a otimização das operações a alta pressão, com solvente supercrítico. O estudo da cinética de extração destes processos deve ser realizado através de modelos matemáticos para a representação de curvas globais de extração (MARTÍNEZ, 2005; CAMPOS et al., 2005). Os modelos de transferência de massa devem prever o comportamento do sistema e permitir a predição da taxa de extração em escala maior, fornecendo relações entre o volume do extrator, a vazão de solvente e outros parâmetros de projetos de unidades industriais.

Atualmente a amêndoa de pêssego é pouco estudada, sendo estes raros trabalhos realizados principalmente na área de medicina e agronomia. A utilização desta amêndoa para fins de extração de lipídios através da tecnologia supercrítica é totalmente inexistente na literatura mundial, sendo este trabalho inédito. Da mesma forma, métodos de ampliação de escala na extração supercrítica são também pouco documentados e em uma variedade limitada.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o aproveitamento do resíduo amêndoa de pêssego na obtenção de óleo avaliando a técnica de extração e qualidade dos extratos, a fim de propor métodos de aplicação da tecnologia supercrítica em maior escala.

### 2.2 Objetivos Específicos

- a) Sugerir o aproveitamento de resíduo industrial do processamento de pêssego (caroço) para a obtenção de óleo de sua amêndoa através de tecnologia supercrítica;
- b) Avaliar as condições operacionais de temperatura e pressão para a ESC do óleo da amêndoa de pêssego;
- c) Caracterizar o óleo obtidos pelas diferentes técnicas de extração com relação ao perfil de ácidos graxos, perfil químico fracionado e teor de fenólicos totais, associando os resultados aos métodos, solventes e condições utilizados;
- c) Comparar e avaliar as técnicas convencionais de extração e ESC na obtenção do óleo de amêndoa de pêssego, em termos de rendimento e qualidade dos extratos (perfil de ácidos graxos, perfil químico fracionado e teor de fenólicos totais);
- e) Selecionar e avaliar a aplicação de co-solventes ao CO<sub>2</sub> no processo de ESC;
- f) Estudar a cinética do processo de ESC de óleo de amêndoa de pêssego avaliando parâmetros e empregando modelos matemáticos descritos na literatura;
- g) Estudar a AE através da avaliação do desempenho do processo em diferentes métodos, obtendo-se a melhor estimativa do comportamento do processo de ESC em maior escala;
- h) Realizar a estimativa de custos do processo de ESC de óleo de amêndoa de pêssego avaliando diferentes extratores e tempos de extração.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Aproveitamento de resíduo industrial do processamento de pêssego para obtenção de óleo de amêndoa de pêssego

##### 3.1.1 O pêssego e o pessegueiro

O pessegueiro é uma árvore frutífera nativa da China de clima tropical e temperado, tendo sido encontradas referências de sua existência na literatura chinesa desde 2000 a.C. Pertencente à família *Rosaceae*, subfamília *Prunoidea*, gênero *Prunus* (L.) e subgênero *Amigdalus*. Os cultivares comerciais são da espécie *Prunus persica* (L.) Batsch (SIMÃO, 1998).

A produção mundial de pêssego, no ano de 2004, foi de 15 milhões de toneladas. Os principais produtores mundiais foram a China (5,7 milhões de toneladas), a Itália (1,7 milhões de toneladas), os Estados Unidos (1,4 milhões de toneladas) e a Espanha (1,1 milhões de toneladas). Neste mesmo ano, o Brasil aparece como décimo produtor mundial de pêssego, com 215 mil toneladas ou 1,38 % da produção mundial (ADECA, 2004).

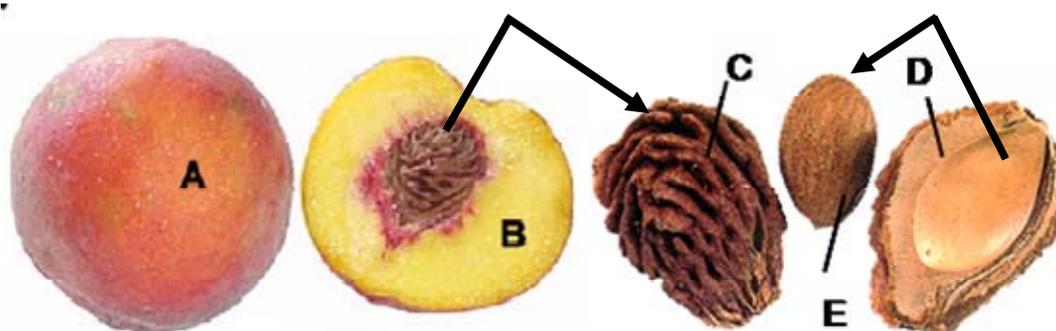
A cultura do pessegueiro ocupa uma área de 23 mil hectares no Brasil, sendo o Rio Grande do Sul o principal produtor (ADECA, 2004). Neste estado, o pessegueiro é cultivado comercialmente em três pólos localizados em Pelotas, grande Porto Alegre e Serra Gaúcha, somando 45 mil toneladas de produção no ano de 2006, 52 % da produção nacional (ANÔNIMO, 2006). O segundo maior produtor brasileiro é São Paulo e em terceiro lugar está Santa Catarina (ADECA, 2004).

A produção de pêssegos de Pelotas é destinada principalmente à indústria de conservas da região, com produção de 40 milhões de latas por ano, através de 12 indústrias, representando 40 mil toneladas/ano ou 90 % do consumo brasileiro (SEBRAE, 2006). O consumo dessa fruta no Brasil é de 0,8 kg/hab/ano e da fruta processada na forma de compota é de 0,25 kg/hab/ano, enquanto em países desenvolvidos como a Itália o consumo total da fruta alcança 27 kg/hab/ano (DUCROQUET; MONDIN, 1997).

##### 3.1.2 Processamento de pêssego e resíduos gerados

O tamanho é o primeiro fator determinante do rendimento industrial do pêssego em calda. O peso de um pêssego, considerando-se como modelo uma esfera, aumenta com o

diâmetro do fruto elevado ao cubo. Portanto, quando se trata das perdas obrigatórias no processo, estas são causadas apenas pela retirada da casca e do caroço, variando em torno de 10 %, para pêssegos com diâmetro acima de 7,0 cm, até 25 %, para pêssegos com diâmetro abaixo de 4,5 cm (EMBRAPA, 2006). A figura 1 apresenta a estrutura do pêssego, diferenciando a fruta, caroço e amêndoa.



Fonte: ARMSTRONG, 2001

Figura 1 Estrutura do pêssego: A – pele ou exocarpo; B – mesocarpo; C – endocarpo ou caroço; D – caroço aberto; E – amêndoa

Um dos resíduos do processamento do pêssego consiste do caroço, representando até 20 % (m/m) da fruta. Este resíduo, em indústrias conserveiras, ultrapassa 8 mil toneladas/ano no Brasil. Estes caroços são constituídos por uma amêndoa rica em matéria graxa (Figura 1 – E). Na grande maioria das indústrias de conservas da região os caroços são armazenados em contentores e destinados à alimentação animal como, por exemplo, na suinocultura, além de serem utilizados como combustível (CALGAROTO et al., 2005). Uma maneira de se aproveitar este resíduo é através extração do óleo da amêndoa, como meio de gerar fontes alternativas de renda e reduzir a geração de resíduos.

### 3.1.3 Composição química da amêndoa de pêssego

A prensagem das amêndoas de pêssego resulta na obtenção de 32 % a 45 % (m/m) de óleo, o qual passa, em seguida, por processo de refino. O óleo refinado é rico em ácido oléico e ácido linoléico e fonte de vitaminas. A composição média de vitaminas e minerais por 100 g de óleo é de 12 mg de cálcio, 26 mg de fósforo, 1,10 mg de ferro e 5 mg de vitamina A (BERACA, 2006). A ingestão diária recomendada (IDR) desses nutrientes é dada pela

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), conforme apresentado na tabela 1, relacionando os valores IDR de cálcio, fósforo, ferro e vitamina A para adultos com o que representa 100 g de óleo de amêndoa de pêssego, segundo Beraca (2006), para estes mesmos minerais e vitamina (2006).

Tabela 1 Ingestão Diária Recomendada (IDR) para adultos de vitaminas e minerais presentes no óleo de amêndoa de pêssego

Vitaminas e minerais	IDR Adultos <sup>(1)</sup>	% do IDR em 100 g de óleo
Cálcio	1000 mg	1,2 %
Fósforo	700 mg	3,7 %
Ferro	14 mg	7,9 %
Vitamina A	600 µg	833,3 %

<sup>(1)</sup>Fonte: BRASIL, 2003

Os valores apresentados na tabela 1 indicam que o óleo de amêndoa de pêssego é uma boa fonte dos minerais cálcio, fósforo e ferro, e rico em vitamina A, ultrapassando a IDR para adultos em 100 g de óleo.

Calgaroto et al. (2005) estudaram extração do óleo e caracterização do caroço e amêndoa de pêssego e observaram que a amêndoa apresentou maior teor de umidade (12,5 % m/m) quando comparado ao caroço (10,5 % m/m). A proporção de amêndoa em relação ao caroço foi de 7,2 % (m/m). O teor de óleo na amêndoa foi de 41 % (m/m), considerando-se extração com hexano, e de 34,7 % (m/m), utilizando-se éter de petróleo como solvente.

O óleo de amêndoa de pêssego corresponde a óleos de alto grau de insaturação, ricos em ácidos oléico e linoléico, os quais são nutricionalmente desejados. Já a massa específica (91,8 kg/m<sup>3</sup>) e matéria insaponificável (máx. 1,0 %) se enquadraram dentro dos limites apresentados por Firestone (1999).

Rahma e El-Aal (1988), caracterizando quimicamente o caroço inteiro de pêssego, relataram um conteúdo de 54,5 % (m/m) de óleo e 27,5 % (m/m) de proteína. Já os conteúdos de cinzas e carboidratos totais foram bastante baixos.

A importância do óleo de amêndoa de pêssego está diretamente relacionada com sua composição de ácidos graxos. Com um baixo conteúdo de ácidos graxos saturados, alto conteúdo de ácido oléico (55 % a 77 %) e presença de ácidos graxos essenciais, o óleo de amêndoa de pêssego se torna muito atrativo em termos nutricionais (CALGAROTO et al.,

2005). Cabe ainda ressaltar que, também devido a sua composição em ácidos graxos, o óleo de amêndoa de pêssego possui importantes propriedades terapêuticas, dentre outras: antioxidante e emoliente, podendo ser utilizado em medicamentos de uso tópico, como cosméticos (SAADANY et al., 2004).

A composição centesimal do caroço de pêssego obtida na caracterização química está apresentada na tabela 2 (RAHMA; EL-AAL, 1988).

Tabela 2 Composição centesimal de lipídeos e ácidos graxos do caroço de pêssego

Fração	Composição (%)
Lipídeos totais:	
Triglicerídios	98,00
Esteróis	0,41
Lipídeos polares	1,10
Ácidos graxos:	
Oléico	63,80
Linoléico	15,40
Saturados	20,70

Fonte: RAHMA; EL-AAL, 1988.

O óleo de amêndoa de pêssego pode ser usado pela indústria cosmética e farmacêutica em várias aplicações: xampus, condicionadores, loções capilares, óleos de massagem e banho, sabonetes líquidos, cremes faciais, corporais e capilares, não interferindo na transparência do produto final (BERACA, 2006).

Kim et al. (2003) estudaram os efeitos da administração oral de extrato aquoso de amêndoa de pêssego como inibidor da acetilcolinesterase, no tratamento da doença de Alzheimer. Os resultados sugerem que a administração oral do extrato aumenta a concentração de acetilcolina, por inibição da acetilcolinesterase, com efeito potente no sistema colinérgico central, podendo ser útil no tratamento da doença de Alzheimer.

A amêndoa do pêssego pode conter cianeto de hidrogênio (HCN), um composto conhecido como tóxico a humanos e animais, por inibir o consumo de oxigênio pelos tecidos causando morte por depressão do sistema nervoso central (BUNDE; ROSENTERER, 1993). Embora o HCN esteja geralmente em níveis demasiadamente pequenos ( $\approx 720$  mg HCN/kg de caroço) (HAQUE; BRADBURY, 2002), quantidades adicionais podem causar dores-de-cabeça, visão prejudicada, palpitações e contração do útero (LEE et al., 2001).

A cianogênese acontece durante a degradação de glicosídeos cianogênicos (SWAIN; POULTON, 1992), que são compostos amplamente difundidos no reino vegetal. As sementes em geral acumulam o dissacarídeo cianogênico (R)-amigdalina, responsável por casos de envenenamento por HCN em humanos e herbívoros (SWAIN; POULTON, 1992). A amigdalina é um glicosídeo cianogênico comum em oleaginosas como a amêndoa de pêssego, composto de duas moléculas de açúcar, uma de benzaldeído e uma de HCN.

Paralelamente, a amigdalina possui propriedades específicas na prevenção e controle do câncer, tendo sido objeto de estudos no tratamento de tumores através da liberação de íons cianeto no centro do tecido tumoral, destruindo somente as células cancerígenas. Além disso, possui atividade de estimulação do sistema respiratório central através do HCN, produzindo efeitos antitussivo e antiasmático (ISOZAKI et al., 2001).

Para identificação seletiva e simultânea de cianoglicosídeos e seus isômeros se faz necessária a caracterização completa dos extratos. Isto pode ser realizado por análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), por ressonância magnética nuclear ou através de cromatografia líquida de alta eficiência com fase-reversa ou ciclodextrina em fase estacionária (CAMPA et al., 2000).

Campa et al. (2000), estudando a identificação e separação de amigdalina, prunasina e seus isômeros por eletroforese micelar capilar, verificaram a presença de amigdalina no extrato de amêndoa de pêssego em concentrações de 90 mg/g.

As sementes amargas de damasco (*Prunus armeniaca* L., Rosaceae) são subprodutos da indústria de processamento da fruta e, além do uso do seu óleo em cosméticos, as sementes servem como matéria-prima para a produção de marzipan. As amêndoas de pêssego podem ser utilizadas com as mesmas finalidades (SCHIEBER et al., 2001), porém o extrato requer a hidrólise da amigdalina. A minimização deste componente pode ser obtida através de práticas ainda no cultivo da planta, ou então através de moagem, encharcamento e cocção das amêndoas o que também reduz consideravelmente seu potencial cianogênico (NOUT et al., 1995).

Triglicerídeo é qualquer tri-éster oriundo da combinação do glicerol com ácidos, especialmente ácidos graxos, no qual as três hidroxilas do glicerol sofreram condensação carboxílica com os ácidos, os quais não precisam ser necessariamente iguais. Triglicerídeos, ou triacilgliceróis, são prontamente reconhecidos como óleos ou gorduras, produzidos e armazenados nos organismos vivos para fins de reserva alimentar. De forma simplificada, um triacilglicerol é formado pela união de três ácidos graxos a uma molécula de glicerol, cujas três hidroxilas ligam-se aos radicais carboxílicos dos ácidos graxos. Os triacilgliceróis são

compostos essencialmente apolares e por isso constituem moléculas muito hidrofóbicas. São insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, como o álcool, benzina, éter e clorofórmio. Os triacilgliceróis podem ser hidrolisados, liberando ácidos graxos e glicerol (WIKIPEDIA, 2007).

### **3.2 Métodos de extração**

Aspectos como qualidade e composição dos produtos fitoterápicos estão fundamentalmente relacionados com a técnica de extração empregada na preparação dos extratos de produtos naturais. Em escala laboratorial, a extração de substâncias biologicamente ativas pode ser realizada através de técnicas convencionais de extração como a hidrodestilação, maceração e extração soxhlet.

Em escala industrial, a extração de óleos vegetais é realizada mecanicamente e com uso de solventes. Inicialmente a matéria-prima é prensada e o óleo é extraído e a é submetida a acação de um solvente, que dissolve o óleo residual da torta. O óleo separado do solvente é misturado ao óleo bruto obtido na prensagem e esta mistura de óleos é submetida a uma filtração para eliminar impurezas mecânicas (MORETTO; FETT, 1998).

#### **3.2.1 Hidrodestilação**

A hidrodestilação é um processo difundido industrialmente para obtenção de extratos naturais, como o óleo essencial de laranja. Na extração por hidrodestilação, através do método Clevenger, a matriz é imersa em água e o processo é realizado à temperatura de ebulição da mistura. O aquecimento até 100 °C provoca formação de vapor que arrasta os compostos mais voláteis. A mistura de vapor e soluto passa por um condensador e, após a condensação, os compostos solúveis separam-se da água por decantação. Trata-se de um processo barato que possui inconvenientes devido a alta temperatura empregada, proporcionando possíveis perdas de compostos termolábeis, reduzindo a qualidade do produto (MARTÍNEZ et al., 2004; ROSA; MEIRELES, 2005b), além de outros problemas operacionais como a formação de emulsões o que se torna necessária a remoção residual de água.

### 3.2.2 Extração com solvente orgânico

As extrações com solventes orgânicos podem utilizar uma ampla variedade de solventes, como: álcoois metílico, etílico e propílico, hexano, clorofórmio, acetato de etila, acetona, água, éter de petróleo. São técnicas comumente aplicadas nas indústrias química, farmacêutica e de alimentos para a produção de extratos diversos.

A solubilidade de substâncias se dá em função de uma afinidade química existente entre as espécies em um sistema. Existem dois tipos de substância no que diz respeito à polaridade: polares e apolares. Um exemplo de substância polar é água, considerada um solvente universal, excelente para compostos orgânicos polares de baixa massa molecular, como o metanol, etanol, ácido fórmico, ácido acético, dentre outros. Possuindo um dipolo bastante acentuado, atrai por força eletrostática o dipolo da outra molécula, de forma a potencializar a solubilização. Porém, essas moléculas orgânicas possuem uma parte polar, solúvel em água e uma parte apolar, insolúvel em água.

O solvente mais utilizado na indústria de extração de óleos é o hexano (Hx), derivado do petróleo que possibilita altos rendimentos de extração de óleos, deixando um resíduo desengordurado chamado farelo. Isso se dá pelo seu elevado poder de solubilização, por sua característica apolar, por ser de fácil separação do óleo no processo de recuperação do solvente e por possuir alta pureza, não afetando a qualidade dos produtos obtidos. A recuperação do solvente é a etapa crucial no processamento de óleo comestível devido aos problemas de segurança ambientais e econômicos (WIKIPEDIA, 2007).

#### 3.2.2.1 Soxhlet

Óleos vegetais obtidos de sementes em escala laboratorial são produzidos tradicionalmente através de extração soxhlet. O processo em geral produz altos rendimentos, mas o principal problema é a necessidade de eliminação do solvente após a extração. A possível degradação térmica do óleo, a eliminação incompleta do solvente, se tratar de um processo lento e a baixa seletividade são as principais desvantagens deste processo (REVERCHON; DE MARCO, 2006).

### 3.2.2.2 Maceração

O processo de maceração consiste em deixar a matéria-prima em contato com o solvente por um determinado tempo, à temperatura ambiente, para extrair os compostos de interesse. Este processo, mesmo utilizando agitação, pode resultar em longos períodos de extração. Assim como para a extração soxhlet, a maceração requer uma etapa posterior de eliminação do solvente, exigindo um grande dispêndio de energia. Este tipo de extração produz resíduos prejudiciais ao meio ambiente e extratos não totalmente livres de solvente. Além disso, o uso prolongado e de grande quantidade de solventes orgânicos pode acarretar problemas à saúde humana (DÍAZ-REINOSO et al., 2006; ÖZCAN; ÖZCAN, 2004).

### 3.2.3 Extração supercrítica (ESC)

A técnica empregada na extração de compostos de alto valor agregado de diferentes produtos naturais é fundamental para a definição da qualidade do produto. Os processos convencionais de extração são operações possivelmente responsáveis pela degradação térmica de componentes presentes na matéria-prima e pela contaminação do extrato com resíduos de solvente, normalmente empregado em quantidades excessivas. Aliado a isto, a competitividade na área de fitoterápicos, que tem como fatores fundamentais à conquista de mercados, qualidade, disponibilidade e preço, destacam a importância do emprego de técnicas modernas de extração (REVERCHON; DE MARCO, 2006).

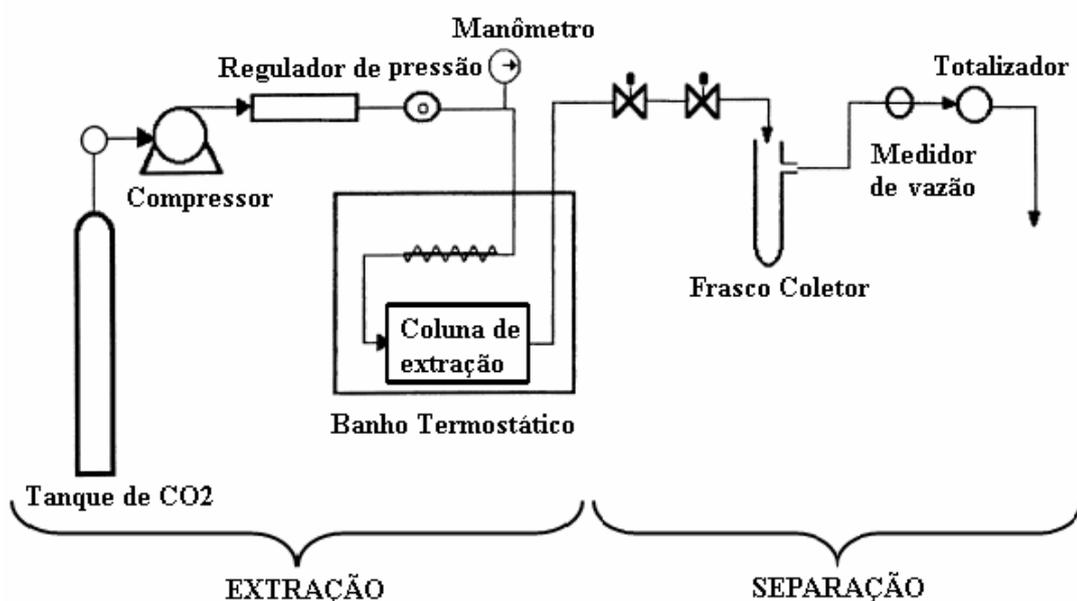
A tecnologia supercrítica utilizando CO<sub>2</sub> próximo ao ponto crítico como solvente na extração de compostos tem sido considerada uma alternativa para emprego nas indústrias alimentícia e farmacêutica (MEIRELES, 2003). Uma das aplicações mais difundidas dos fluidos supercríticos é a extração ou eliminação de uma ou mais famílias de compostos a partir de uma matriz natural sólida (REVERCHON; DE MARCO, 2006).

O emprego da ESC em processos industriais vem ganhando espaço, principalmente devido aos fatores ambientais e de qualidade envolvidos: trata-se de um processo livre de resíduos tóxicos, não necessita de pós-processamento dos extratos para a eliminação do solvente e não provoca a degradação térmica dos extratos, por permitir o emprego de baixas temperaturas, e previne reações de oxidação, pela ausência de luz e oxigênio. Ainda, é um processo flexível devido à possibilidade de ajuste contínuo do poder de solvatação e seletividade do solvente (BRUNNER, 1994; MARTÍNEZ et al., 2004; ROSA; MEIRELES, 2005b; MICHIELIN et al., 2005; DÍAZ-REINOSO et al., 2006).

Alguns exemplos de processos consolidados que utilizam a extração com fluido pressurizado são a remoção de nicotina do tabaco, da cafeína do café e chás, do lúpulo para fabricação de cerveja, a extração de óleos de sementes oleaginosas, extração de lipídeos como colesterol, extração de aromas e condimentos e a extração de compostos voláteis do carvão. Além destas aplicações, a ESC de óleos voláteis e oleoresinas, tem recebido muita atenção nas duas últimas décadas (CARVALHO JÚNIOR, 2004). Extração de óleos e gorduras com CO<sub>2</sub> pressurizado de uma grande variedade de fontes naturais, como diferentes tipos de sementes, temperos, produtos cárneos, produtos marinhos, entre outros, tem sido relatada amplamente na literatura (VAQUERO et al., 2006).

Depois de extraídos os compostos de interesse, a matriz pode ser usada em várias aplicações como alimentação animal, por exemplo, por não possuir resíduo de solvente. Outras pesquisas podem ser realizadas com a matriz, como o estudo feito por Moreschi et al. (2004), que estudaram a produção de açúcares redutores e outras substâncias a partir do bagaço de gengibre após emprego de ESC na remoção de óleo.

A extração supercrítica de matrizes sólidas, descrita na figura 2, consiste basicamente de duas etapas, extração e separação da mistura soluto/solvente.



Fonte: FERREIRA et al., 1999.

Figura 2 Diagrama esquemático da extração supercrítica de matrizes sólidas

Durante o processo de extração o solvente supercrítico escoar através de um leito fixo constituído de partículas sólidas, solubilizando componentes do sólido. O esgotamento do

sólido ocorre na direção do escoamento, enquanto a massa de extrato na fase solvente aumenta na mesma direção. O solvente atravessa o leito fixo saindo carregado de soluto e, na saída do extrator, passa através de uma válvula de expansão, passando ao estado gasoso e, finalmente, o soluto é coletado (BRUNNER, 1994; REVERCHON; DE MARCO, 2006).

A ESC é uma técnica que explora as altas massas específicas (próximas às de líquidos, de  $60 \text{ kg/m}^3$  a  $160 \text{ kg/m}^3$ ) apresentadas por estes fluídos, associadas à difusividade intermediária entre gases (de  $0,1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $0,4 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ) e líquidos (de  $0,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  a  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) e viscosidades baixas, características dos gases ( $1 \times 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$  a  $3 \times 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ ) (BRUNNER, 1994; RODRIGUES, 1996; DÍAZ-REINOSO et al., 2006). Estas propriedades tornam altas as taxas de extração e rendimentos, uma vez que as altas massas específicas dos fluídos conferem grande poder de solvatação, enquanto os baixos valores de viscosidade combinados com valores de difusividade fornecem alto poder de penetração na matriz sólida (AGHEL et al., 2004; TSAO; DENG, 2004).

Parâmetros cruciais na ESC são a vazão de solvente, tamanho de partícula de sólido e duração do processo. Outros fatores determinantes do processo de extração são o poder de solubilização e a seletividade do solvente com relação aos componentes de interesse e a capacidade de difusão destes no fluido. A seleção correta destes parâmetros é fundamental para a otimização da extração dos compostos desejados em menor tempo (REVERCHON; DE MARCO, 2006).

A resistência à transferência de massa no interior das partículas sólidas na maioria das vezes é dominante no processo. Para reduzi-la e, conseqüentemente, aumentar o rendimento de extração, deve-se reduzir o tamanho das partículas de modo a aumentar a área de contato sólido/solvente e diminuir a distância que o soluto deve percorrer no interior da partícula porosa. Partículas grandes fornecem espaços para que o solvente escoe entre as diferentes capas de partículas. Pequenas partículas são, aproximadamente, lâminas achatadas, formando capas densas que não permitem a formação de canais para o escoamento de fluidos. A redução da granulometria do sólido não pode ser realizada indefinidamente, pois partículas muito pequenas podem formar aglomerados e interromper a passagem do solvente pelo leito, formando caminhos preferenciais deste na matriz, além de proporcionar perda de compostos voláteis. (BRUNNER, 1994; MARTÍNEZ, 2005). A seleção correta destes parâmetros promove a maximização do rendimento do processo de extração (REVERCHON; DE MARCO, 2006).

O solvente utilizado na ESC deve apresentar os seguintes requisitos: possuir bom poder de solvatação, ser inerte e facilmente separado do produto, ser relativamente barato, ter

pressão e temperatura críticas amenas por razões econômicas e de qualidade. Além disso, para ser empregado na indústria de alimentos deve ser atóxico, não carcinogênico, não inflamável, seguro ao meio ambiente e disponível (REVERCHON; DE MARCO, 2006). O CO<sub>2</sub> se apresenta como um solvente adequado para ESC, com as seguintes vantagens (BRUNNER, 1994; ÖZCAN; ÖZCAN, 2004; TSAO; DENG, 2004; DÍAZ-REINOSO et al., 2006; VAQUERO et al., 2006):

- a) Temperatura crítica de 31,04 °C e pressão crítica de 73,8 bar: fáceis de se obter em processo de industrial, com baixo custo de aquecimento e compressão;
- b) Inerte: não oferece riscos de reações secundárias, como oxidações, reduções, hidrólises e degradações químicas;
- c) Seguro: é um material não inflamável, não corrosivo e não tóxico;
- d) Barato e disponível em alta pureza;
- e) Versátil: a seletividade da extração pode ser modificada facilmente pela adição de co-solventes, permitindo a extração de compostos polares, e também pela seleção das condições de temperatura e pressão específicas; essas opções adicionam flexibilidade e permitem a adequação de condições de extração para as necessidades específicas dos produtos a serem extraídos e ao produto final desejado.

O CO<sub>2</sub> supercrítico é essencialmente um solvente apolar e seu poder de solvatação varia com a massa específica. Permite extrair grande variedade de compostos lipofílicos, como hidrocarbonetos, éteres, ésteres, cetonas, dependendo da pressão aplicada (ARAÚJO, 1999).

A solubilidade do soluto no fluido supercrítico aumenta com a pressão de operação a uma temperatura constante devido ao aumento da massa específica do solvente. Quanto maior a pressão, a solubilidade do soluto é aumentada e a seletividade diminuída (REVERCHON; DE MARCO, 2006). O aumento da temperatura a uma pressão fixa reduz a massa específica do fluido supercrítico, reduzindo então a solubilidade; ao mesmo tempo aumenta a pressão de vapor dos compostos a serem extraídos, aumentando a tendência de estes compostos passarem para a fase fluida. Estes dois efeitos contrários resultam na inversão das isotermas de rendimento, fenômeno conhecido como retrogradação. Em pressões abaixo do ponto de inversão, o efeito dominante é o da massa específica do solvente. Porém, em pressões acima do ponto de inversão o efeito dominante é o da pressão de vapor do soluto cuja elevação com a temperatura resulta em aumento da solubilidade e, conseqüentemente, do rendimento da extração (CAMPOS et al., 2005; MICHIELIN et al., 2005).

Özkal et al. (2005a) estudaram o efeito do tamanho de partícula, vazão de solvente, pressão, temperatura e concentração de co-solvente, no rendimento de óleo de ESC de amêndoa de damasco. Aproximadamente 99 % de recuperação do óleo de amêndoa de damasco foi possível quando o diâmetro de partícula era menor que 0,425 mm. A taxa de extração no período crescente de extração aumentou com o aumento da vazão de solvente, pressão, temperatura, e adição de etanol. O coeficiente de transferência de massa na fase fluida aumentou com a diminuição do tamanho da partícula e pressão, e com o aumento da vazão de solvente, temperatura e concentração de etanol.

### 3.2.3.1 Curva de extração

O estudo da curva de ESC para um processo pode ajudar a definir o volume do extrator e a vazão requerida de solvente para a taxa de extração desejada (CARVALHO JUNIOR, 2004). Isso se dá através do conhecimento termodinâmico do sistema (solubilidade e seletividade) bem como a cinética do processo (taxa de transferência de massa) (FERREIRA; MEIRELES, 2002). As curvas de extração são determinadas pela massa de extrato obtida em função do tempo ou da massa de solvente utilizada (BRUNNER, 1994).

A curva de extração é caracterizada por três períodos (BRUNNER, 1994; SOVOVÁ, 1994; FERREIRA et al., 1999; FERREIRA; MEIRELES, 2002; CAMPOS et al., 2005):

a) Período de taxa constante de extração (CER), onde a superfície externa do sólido está completamente recoberta de soluto e a resistência à transferência de massa está na fase solvente;

b) Período de taxa decrescente de extração (FER), onde aparecem falhas nas camadas superficiais de soluto que recobrem o sólido;

c) Período difusional, onde a transferência de massa ocorre principalmente pela difusão do soluto no leito e dentro da partícula sólida.

A curva de ESC pode ser utilizada na determinação de parâmetros como: tempo de ESC, caracterização das etapas de ESC, determinação da solubilidade e modelagem da transferência de massa do sistema (SILVA, 2004). A modelagem da curva de ESC permite a obtenção de informações relacionadas com a pressão, temperatura e vazão de solvente, o qual possibilita o *design* e ampliação de escala dos processos de ESC (PERRUT, 2000).

### 3.2.3.2 Rendimento

A razão mássica de extrato na fase sólida ( $x_0$  em kg/kg) ou o rendimento global de extração ( $X_0$  em %), é definido como a quantidade total de óleo extraível do material sólido em condições de ESC, como temperatura e pressão, estabelecidas. A quantidade total de óleo extraível é composta pela soma do óleo de fácil acesso, presente na superfície das partículas da matriz e removido desta a uma taxa constante através de convecção do soluto no solvente; e do óleo de difícil acesso, encontrado internamente às partículas sólidas, extraído principalmente através de difusão, em etapas controladas pela resistência interna à transferência de massa (SOVOVÁ, 1994).

De um modo geral, a ESC de matérias-primas vegetais usando  $\text{CO}_2$  como solvente proporciona a porcentagem de material extraível de ordem de 1 % a 10 %, salvo exceções como o cravo-da-Índia, que pode chegar a valores de até 17,1 % (MARTÍNEZ et al., 2007), ou oleoresinas como de cavalinha (0,75 %) (MICHIELIN et al., 2005) e canela-de-Cunhã (0,033 %) (SOUSA et al., 2005), que apresentam total de extrato inferior a 1 %.

### 3.3 Ácidos graxos

Ácidos graxos são derivados dos hidrocarbonetos, constituídos por ácidos monocarboxílicos de cadeia normal não substituída que apresentam o grupo carboxila ( $-\text{COOH}$ ), qual confere certa polaridade à molécula, ligado a um radical alcoila de cadeia saturada ou insaturada. Como nas células vivas dos animais e vegetais os ácidos graxos são produzidos a partir da combinação de acetilcoenzima A, a estrutura destas moléculas contém geralmente números pares de átomos de carbono (MORRISON; BOYD, 1981; IUPAC, 2007).

Os ácidos graxos, unidades fundamentais da maioria dos lipídeos, são ácidos orgânicos, possuindo de 4 a 24 átomos de carbono, conforme classificação: de cadeias curtas (4 a 8 átomos de carbono), de cadeias médias (10 a 16 átomos) e de cadeias longas (mais do que 18), podendo haver simples (ácidos graxos saturados) ou duplas ligações (ácidos graxos insaturados) entre esses carbonos (MORRISON; BOYD, 1981; MORETTO; FETT, 1998).

Além do tamanho da cadeia de carbono, os ácidos graxos se diferenciam pelo número e posição das duplas ligações, sendo classificados como saturados, mono e poliinsaturados. Os saturados não contêm dupla ligação entre os átomos de carbono, os monoinsaturados contêm uma única dupla ligação (oléico) e os poliinsaturados (linolênico, linoléico e

araquidônico) duas ou mais duplas ligações. Os ácidos graxos saturados mais abundantes são o palmítico e esteárico, enquanto os insaturados que mais ocorrem na natureza são o oléico, linoléico e linolênico (ARAÚJO, 1999).

### 3.4 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos englobam desde moléculas simples até outras com alto grau de polimerização (BRAVO, 1998). Estão presentes nos vegetais na forma livre ou ligado a açúcares (glicosídeos) e proteínas (CROFT, 1998). As propriedades químicas dos compostos fenólicos como seqüestradores de radicais doadores de hidrogênio sugerem sua atividade antioxidante.

Existem diversas classes de compostos fenólicos que ocorrem de maneira universal em plantas e que podem desempenhar importantes papéis na biologia dos animais. Como exemplos, podem-se citar os ácidos fenólicos, como ácido benzóico, cafeico, cumárico e ferúlico, e os flavonóides, como a apigenina, o campferol e a quercetina. Alguns compostos fenólicos de origem vegetal são conhecidos em termos organolépticos, como a vanilina (que confere aroma de baunilha), o anetol (responsável pelo aroma do aniz) e o eugenol (presente no óleo de cravo) (MARCUCCI et al., 2001).

Antioxidantes são compostos que podem retardar ou inibir a oxidação de lipídios ou outras moléculas, evitando o início ou propagação das reações em cadeia de oxidação. A atividade antioxidante de compostos fenólicos é principalmente devida às suas propriedades de óxido-redução, as quais podem desempenhar um importante papel na absorção e neutralização de radicais livres, quelando o oxigênio ou decompondo peróxidos (ZHENG; WANG, 2001).

O interesse no estudo do potencial antioxidante de produtos naturais vem sendo intensificado desde 1990 quando estudos comprovaram que a influência benéfica de alimentos e bebidas como frutas, chás, vinho tinto e café na saúde humana está associada à atividade antioxidante de polifenóis naturalmente presentes nestes alimentos (ROGINSKY; LISSI, 2005). A maioria da atividade antioxidante de frutas e vegetais deve-se a compostos como ácidos fenólicos e flavonóides (TSAO; DENG, 2004).

Existe um grande interesse na investigação de compostos naturais que possam substituir os antioxidantes sintéticos devido ao prejuízo que estes causam à saúde. Antioxidantes sintéticos como o BHA e o BHT tendem a ter somente um modo de ação,

como, por exemplo, via seqüestro de radical livre e não são capazes de seqüestrar íons metálicos através da rota catalizada por um metal (TSAO; DENG, 2004).

Há uma grande disponibilidade de técnicas a fim de avaliar a atividade antioxidante de compostos e misturas complexas. Os métodos mais comuns para determinar a atividade antioxidante de modo prático, rápido e sensível envolvem um radical cromóforo que simula as espécies reativas de oxigênio (EROs). A presença de antioxidantes leva ao desaparecimento da cor destes radicais (ARNAO, 2000). Os radicais mais utilizados são o superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), hidroxil ( $\cdot OH$ ), óxido nítrico ( $\cdot NO$ ), alquilperoxil ( $ROO\cdot$ ), N,N-dimetil-*p*-fenilendiamina (DMDP $^{+}$ ) e DPPH $\cdot$  ( $\alpha,\alpha$ -difeníl- $\beta$ -picrilhidrazil) (DÍAZ-REINOSO et al., 2006).

Os métodos Folin-Denis e Folin-Ciocalteu são exemplos de métodos utilizados para a determinação de fenólicos totais (SALUNKHE et al., 1989). O ensaio de Folin-Ciocalteu tem sido utilizado para mensurar os fenólicos totais em produtos naturais, mas o seu mecanismo básico é uma reação de oxi-redução. Embora não deva caracterizar a atividade antioxidante, este método é um dos melhores para estimar a atividade antioxidante de amostras de alimentos (ROGINSK; LISSI, 2005).

### 3.5 Aumento de escala de processos

O aumento de escala é uma questão presente no estudo de processos de ESC. A partir de dados obtidos em laboratório ou planta-piloto, faz-se necessário predizer o desempenho de processos em escala industrial, para então avaliar a viabilidade técnica e econômica do processo. O grande desafio do aumento de escala é a escolha dos critérios de ampliação, isto é, a seleção dos parâmetros e condições que devem ser mantidos constantes, os que devem variar e como devem variar, para reproduzir em grande escala as curvas de ESC (rendimento por tempo) de um processo de ESC realizado em laboratório (MARTÍNEZ et al., 2007).

Os processos de ESC podem ser ampliados a partir de experimentos de laboratório através de um procedimento simples: experiências em pequena escala conduzem à definição das condições ótimas de extração mediante avaliação de diferentes pressões, temperaturas e vazões de solventes para a extração e seu efeito no rendimento e qualidade dos extratos (CLAVIER; PERRUT, 2004).

A ampliação do processo depende do método aplicado, que está sujeito à avaliação do controle do mecanismo de transferência de massa envolvido na extração (CLAVIER; PERRUT, 2004):

a) Algumas extrações são limitadas pela solubilidade de extrato no fluido, sendo o solvente saturado em extrato na saída do extrator. Isto acontece, por exemplo, no caso de extração de lipídeos;

b) Algumas extrações são limitadas pela difusão, especialmente a difusão interna, como por exemplo, a eliminação de solventes residuais de partículas ativas ou eliminação de pesticidas de matérias-primas naturais;

c) Muitas extrações são limitadas por solubilidade e difusão.

Dependendo da complexidade e das limitações cinéticas da extração, diferentes métodos de ampliação de escala estão disponíveis para projetar uma unidade de produção (CLAVIER; PERRUT, 2004). Uma forma simples para ampliação de escala a partir de dados experimentais é manter uma ou ambas relações de  $Q_{CO_2}/M$  (vazão de solvente/massa de alimentação) e  $m_{solv}/M$  (massa de solvente/massa de alimentação) constantes. A razão  $Q_{CO_2}/M$  é inversamente proporcional ao tempo de residência ( $\tau_{res}$ ) do solvente no extrator, conforme a equação (1):

$$\tau_{res} = \frac{\varepsilon \rho M}{Q_{CO_2} \rho_s} \quad (1)$$

Onde:

$\varepsilon$  = porosidade do leito de extração (-);

$\rho$  = massa específica do solvente ( $kg/m^3$ );

$M$  = massa de matéria-prima alimentada (kg);

$Q_{CO_2}$  = vazão de solvente (kg/h);

$\rho_s$  = massa específica do sólido ( $kg/m^3$ ).

A relação  $Q_{CO_2}/M$  deverá ser conservada para extração limitada pela difusão, especialmente interna, para qual o tempo de contato da matriz com o solvente é o fator determinante e deve ser longo o suficiente para que a difusão do soluto do interior para a superfície da partícula aconteça. Assim, será necessário usar extratores muito grandes ou usar vários extratores em série para maximizar o tempo de contato, tornando possível a minimização da vazão de solvente e do consumo de energia da planta. Já a relação  $m_{solv}/M$  deve ser mantida no caso de extração limitada pela solubilidade do extrato e quando tanto a difusão como a solubilidade controlam a extração, ambas as relações  $Q_{CO_2}/M$  e  $m_{solv}/M$  deverão ser mantidas constantes.

Estes métodos têm a vantagem de serem simples, entretanto não levam em conta vários fatores importantes (difusão interna, dispersão axial, etc.) e não pode prever o efeito de se usar séries de extratores (CLAVIER; PERRUT, 2004).

Eggers e Sievers (1989) apresentam algumas possibilidades de AE, mantendo constantes pressão, temperatura, tipo de solvente e pré-tratamento da matéria-prima: aumentar a vazão de solvente e a massa de sólido, preservando a proporção entre ambos; aumentar a vazão de solvente e massa de sólido de forma a manter constante a velocidade do solvente no leito. Estes autores, entretanto, não visaram à reprodução do processo, mas sim a avaliação da viabilidade técnica e econômica do aumento de escala com os critérios escolhidos.

Alonso et al. (2002), estudando a AE do processo de extração supercrítica na adsorção de soluto em carbono ativado, também adotaram a velocidade do solvente como variável chave para o aumento de escala, usando o coeficiente de transferência de massa e um parâmetro de equilíbrio para simular curvas de ESC com leitos de altura variável. Os autores trabalharam com a possibilidade de uso de vários extratores em série e perceberam que, quando a vazão de solvente é muito alta, o tempo de contato entre solvente e o soluto não é suficiente para alcançar o equilíbrio.

Lucas et al. (2004), estudando o efeito de condições operacionais e a AE na adsorção em carbono ativado com CO<sub>2</sub> supercrítico através de modelagem matemática, avaliaram duas unidades de extração com relação entre comprimento e diâmetro de 25 para a unidade laboratorial, e de 12,5 para a unidade piloto. Foram ajustadas as curvas de adsorção experimentais obtidas na escala laboratorial com o modelo proposto e os parâmetros ajustáveis correspondentes foram mantidos constantes para prever o perfil de adsorção na unidade piloto, nas mesmas condições operacionais. O modelo se mostrou satisfatório para determinar os parâmetros cinéticos do ensaio em laboratório e para AE do processo de adsorção.

Aldington e Bonnerjea (2007) realizaram a AE de uma coluna cromatográfica na purificação de anticorpos, mantendo constante o tempo de residência e obtiveram boa reprodução da escala menor.

Visando identificar relações entre geometria do leito e condições operacionais que podem ser úteis para o projeto do processo de extração supercrítica de funcho, Moura et al. (2005) utilizaram diferentes massas de matéria-prima e de relações entre altura e diâmetro do leito (H/d). Como resultado relataram que, conforme a relação H/d diminuía, a vazão de solvente diminuía em mesma magnitude a fim de manter mesmos parâmetros cinéticos. Carvalho Júnior et al. (2005) realizaram experimentos similares com alecrim e chegaram a

uma correlação com a qual é possível obter curvas de extração idênticas em colunas diferentes. Esta correlação é dada pela equação (2):

$$\left( \frac{Q_{CO_2} * d}{M} \right)_1 = \left( \frac{Q_{CO_2} * d}{M} \right)_2 \quad (2)$$

Onde:

$Q_{CO_2}$  = vazão de  $CO_2$  (kg/h);

$d$  = diâmetro do leito de ESC (m);

$M$  = massa de matéria-prima alimentada (kg).

Del Valle et al (2004), estudando o efeito da AE nos parâmetros cinéticos (rendimento de óleo *versus* tempo) da ESC, observaram que o processo de ESC é mais lento na planta piloto do que o simulado a partir de dados laboratoriais, e atribuem isto à heterogeneidade do fluxo de solvente no leito de extração, à dispersão de soluto entre o extrator e o separador e à presença de extrato no reciclo de solvente, ou uma combinação destes três fatores.

Martínez et al. (2007) aplicaram com êxito uma correlação para o aumento de escala em processos de ESC de óleo de cravo-da-índia e de vetiver, conservando a proporção entre massa de alimentação e vazão de solvente. Como resultados obtiveram curvas globais de extração semelhantes para um aumento de escala de 20 vezes.

Reverchon et al. (2006), comparando as escalas laboratorial e piloto de atomização supercrítica, realizaram a AE de 10 vezes baseada na similaridade geométrica, mesmo números de Reynolds e Weber na entrada e o mesmo tempo de residência que na escala laboratorial. A unidade piloto obteve bons resultados, porém não se obteve reprodução exata do processo em laboratório.

Gupta e Gleason (2006) obtiveram bons resultados na tentativa de AE do processo de deposição de vapor, realizando uma análise adimensional das propriedades de transporte. Os números adimensionais avaliados foram Reynolds e Peclet e a análise teve a finalidade de garantir que os mecanismos de convecção e difusão tivessem a mesma contribuição nas escalas menor e maior.

Dam et al. (2007) realizaram um estudo dos números adimensionais Reynolds, Grashof e Damköhler para a AE de uma variedade específica de reator horizontal, obtendo perfis de deposição e fluxo idênticos aos em pequena escala.

O número de Reynolds é um número adimensional formado pela razão entre as forças inerciais e as forças viscosas, proposto originalmente por Sir Osborne Reynolds, nos meados

do século XIX, como um critério para caracterizar a natureza do escoamento em dutos e tubos (FOUST et al., 1982). A equação (3) apresenta a correlação que representa o número de Reynolds (Re) da partícula em um leito de partículas esféricas (CREMASCO, 2002):

$$\text{Re} = \frac{d_p v \rho}{\mu} \quad (3)$$

Onde:

$d_p$  = diâmetro da partícula (m);

$v$  = velocidade de escoamento superficial do solvente no leito (m/s);

$\rho$  = massa específica do solvente ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );

$\mu$  = viscosidade do solvente ( $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ ).

### 3.6 Modelagem matemática

A modelagem matemática de curvas experimentais de ESC pode servir simplesmente para ajustar curvas experimentais ou mesmo para compreender os fenômenos que controlam o processo de ESC. Entretanto, a modelagem tem como principal objetivo determinar os parâmetros ajustáveis dos modelos a partir de dados experimentais, a fim de que estes sejam mantidos constantes na transposição de escala para, então, se obter o *design* do processo em maior escala, como dimensão de equipamento, vazão de solvente, tamanho de partícula (MARTÍNEZ et al., 2003). A partir destes dados é possível a predição da viabilidade econômica dos processos de ESC em uma escala industrial, através da simulação de curvas de extração.

Existe um grande número de modelos matemáticos presentes na literatura para a extração de óleos com  $\text{CO}_2$  pressurizado. O processo de extração pode ser analisado e modelado de uma forma simples, considerando-se apenas valores médios dos parâmetros de extração e ajustando o modelo a dados experimentais para determinar os coeficientes desconhecidos. Para uma modelagem mais completa é necessário realizar uma análise aprofundada do mecanismo de extração, considerando fatores como difusão intraparticular, dispersão axial e radial, transferência de massa através da interface sólido/fluido, resistência à transferência de massa devido a reações químicas e transições de fase (BRUNNER, 1994).

Existem inúmeros modelos matemáticos descritos na literatura e aplicados na ESC de produtos naturais. Dentre eles, pode-se citar: modelos empíricos, modelos baseados na analogia a transferência de calor na partícula, como o de Crank (1975) e o de Gaspar et al.

(2003), e modelos baseados na equação diferencial de transferência de massa no leite, como o de Sovová (1994) e de Martinez et al. (2003).

### 3.6.1 Modelo de Esquível et al. (1999)

Esquível et al. (1999) avaliaram três modelos matemáticos para a simulação das curvas de extração de casca de azeitonas, dois deles baseados no balanço diferencial de massa e um baseado na equação da cinética de crescimento microbiano de Monod. A equação empírica que representa a curva de extração aplicada para ajustar o óleo de casca de azeitona está apresentada na equação (4):

$$m_{ext}(t) = X_0 M \left( \frac{t}{b_1 + t} \right) \quad (4)$$

Onde:

$m_{ext}(t)$  = massa de extrato em função do tempo (kg);

$t$  = tempo de extração (min);

$M$  = massa de matéria-prima (kg);

$x_0$  = razão mássica de extrato na matéria-prima (kg/kg);

$b_1$  = parâmetro ajustável (min).

### 3.6.2 Modelo de Crank (1975)

O modelo de Crank (1975) apresentado por Reverchon (1997) considera a transferência de massa na partícula, 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 (REVERCHON, 1997).

Baseado na segunda Lei de Fick para a difusão, e resolvendo analiticamente o balanço de massa na superfície interna da partícula, tem-se a equação (5) que representa a massa de uma substância que se difunde através de uma partícula:

$$m_{ext} = m_0 \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{r^2}\right) \right] \quad (5)$$

Onde:

$m_{ext}$  = massa de extrato (g);

$m_0$  = massa inicial de soluto (g);

$t$  = tempo (min);

$D = D_{AB}$  = coeficiente de difusão, um parâmetro ajustável do modelo ( $m^2/\text{min}$ );

$r$  = raio da partícula sólida (m);

$n$  = número inteiro.

### 3.6.3 Modelo de Placa (SSP) proposto por Gaspar et al. (2003)

O modelo de placa, proposto por Gaspar et al. (2003) também considera a transferência de massa na partícula sólida assim como o modelo de Crank. 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.

Aplicando a segunda Lei de Fick para a difusão, e resolvendo analiticamente o balanço de massa na superfície interna da partícula, a massa de extrato obtida com o tempo é representada pela equação (6) (GASPAR et al., 2003) com a modificação apresentada por Campos et al. (2005):

$$m_{ext} = m_0 \left[ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D_m (2n+1)^2 \pi^2 t}{\delta^2}\right) \right] \quad (6)$$

Onde:

$m_{ext}$  = massa de extrato (g);

$m_0$  = massa inicial de soluto (g);

$D_m$  = difusividade na matriz sólida ( $m^2/\text{min}$ );

$t$  = tempo (min);

$\delta$  = meia espessura das partículas (placas) (m);

$n$  = número inteiro.

### 3.6.4 Modelo de Sovová (1994) modificado por Martínez e Martínez (2007)

Sovová (1994) baseia-se em balanços de massa que consideram o escoamento axial do solvente com velocidade superficial através de um leito fixo de seção transversal cilíndrica. Considera-se que na entrada do extrator o solvente está livre de soluto e temperatura e pressão de operação são mantidas constantes. O tamanho das partículas e a distribuição do soluto no interior do sólido são consideradas homogêneas e o soluto encontra-se nas células do sólido,

protegido pela parede celular. Devido à moagem, algumas células apresentam sua parede celular rompida tornando parte do soluto exposto ao solvente.

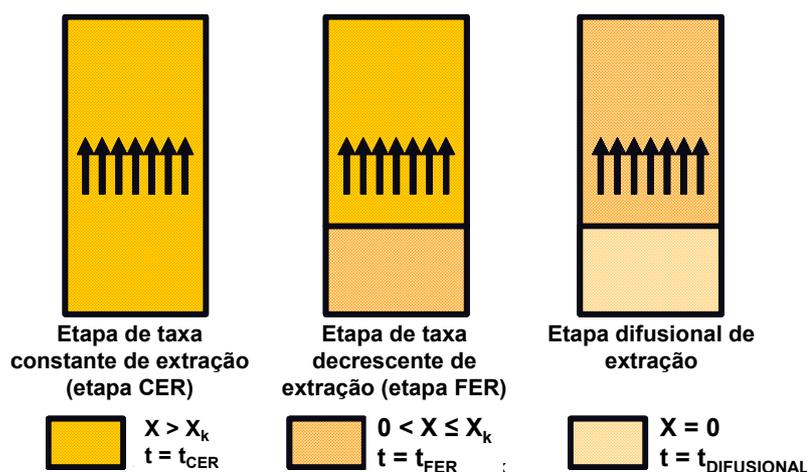
Neste modelo a transferência de massa interfacial ocorre de formas diferentes, dependendo da disponibilidade ou não de soluto de fácil acesso ao solvente. Esta diferença se reflete no termo  $J(X,Y)$  do balanço de massa, que representa o fluxo de transferência de massa interfacial.

O modelo de Sovová (1994) emprega o coeficiente de transferência de massa na fase fluída para descrever o período de taxa de extração constante (CER), e o coeficiente de transferência de massa na fase sólida para descrever a etapa na qual a resistência à transferência de massa é dominada pela difusão. No modelo de Sovová (1994) o perfil da concentração do soluto na fase fluída é dividido em três etapas, conforme a figura 3:

a) a primeira etapa considera que o soluto de fácil acesso ( $X_p$ ) disponível na superfície das partículas sólidas vai se esgotando ao longo do leito, chamada etapa CER, onde  $t_{CER}$  é o final da etapa de taxa de extração constante (s);

b) na segunda etapa o soluto de fácil acesso vai se esgotando ao longo do leito e começa haver extração de soluto de difícil acesso, chamada etapa FER, onde  $t_{FER}$  é o final da etapa de taxa de extração decrescente (s);

c) na terceira etapa são retirados os solutos de difícil acesso ( $X_k$ ) presentes no interior das partículas sólidas - esta etapa é denominada etapa difusional, sendo controlada pela resistência interna a transferência de massa.



Fonte: MARTÍNEZ, 2005

Figura 3 Etapas de ESC segundo o modelo de Sovová (1994)

A curva de extração obtida pelo modelo de Sovová (1994) é representada pelas equações (7), (8) e (9), com a massa total de extrato, na saída do extrator, em função do tempo:

$$m(h = H, t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - \exp(-Z)] t \text{ para } t \leq t_{CER} \quad (7)$$

$$m(h = H, t) = Q_{CO_2} Y^* [t - t_{CER} \exp(Z_w(t) - Z)] \text{ para } t_{CER} < t \leq t_{FER} \quad (8)$$

$$m(h = H, t) = N \left[ x_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left\{ 1 + \left[ \exp \left( \frac{W x_0}{Y^*} \right) - 1 \right] \exp \left[ \frac{W Q_{CO_2}}{N} (t_{CER} - t) \right] \left( \frac{x_k}{x_0} \right) \right\} \right] \text{ para } t > t_{FER} \quad (9)$$

Onde:

h = coordenada axial (m);

H = comprimento total do leito (m);

t = tempo (s);

N = massa de sólido inerte (kg);

$x_0$  = razão mássica de extrato na matéria-prima (kg/kg);

$Y^*$  = solubilidade do soluto no solvente (kg/kg);

$$W = \frac{N k_{XA}}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon)};$$

$Q_{CO_2}$  = vazão de solvente ( $CO_2$ ) (kg/h);

$$t_{CER} = \frac{N X_p}{Y^* Z Q_{CO_2}};$$

$$Z \leq \frac{N X_0}{Q_{CO_2} t_{CER} Y^*};$$

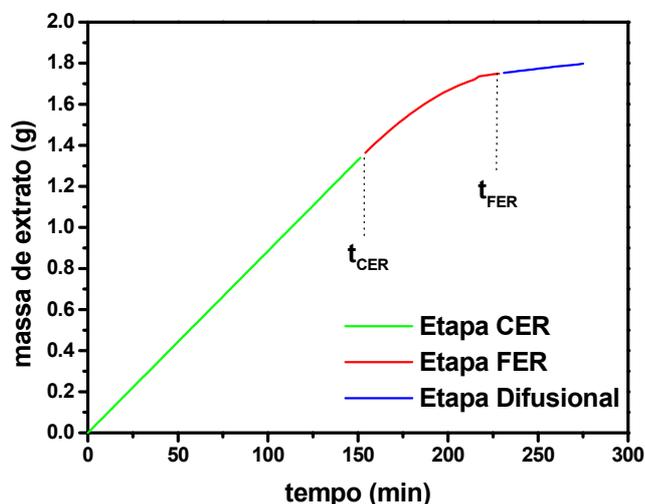
$$Z_w = \frac{Z Y^*}{W x_0} \ln \left\{ \frac{x_0 \exp \left[ \frac{W Q_{CO_2}}{N} (t - t_{CER}) \right] - x_k}{x_0 - x_k} \right\};$$

$$x_p = \frac{t_{CER} Y^* Z Q_{CO_2}}{N}$$

$x_k$  = soluto de difícil acesso (kg/kg) =  $x_0 - x_p$ ;

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{N}{Q_{CO_2} W} \ln \left[ \frac{x_k + x_p \exp \left( \frac{W x_0}{Y^*} \right)}{x_0} \right].$$

A curva de ESC resultante desta solução está ilustrada na figura 4, onde a etapa CER é período de taxa de extração constante e a etapa FER é o período de taxa de decrescente de extração.



Fonte: MARTÍNEZ, 2005

Figura 4 Curva de ESC obtida pelo modelo de Sovová (1994)

### 3.6.5 Modelo de Martínez et al. (2003)

Os extratos obtidos com tecnologia supercrítica são misturas de vários compostos, tais como terpenos, flavonóides, fenóis, entre outros. Há situações em que o processo de extração tem como o objetivo a obtenção de um único composto, ou de um grupo específico de compostos presentes na planta, e não de todos os solúveis. Como exemplo tem-se a descafeinização de café e de chá, sendo o composto de interesse é a cafeína. A modelagem de processos de extração, neste caso, deve levar em conta a variação da composição do extrato ao longo da extração, de forma que se possa otimizar o processo para a obtenção dos compostos de interesse (MARTÍNEZ et al., 2003).

O modelo de Martínez et al. (2003) é um modelo para sistemas multicomponentes e pode ser aplicado considerando o extrato como um pseudocomponente ou uma mistura de substâncias ou grupos de componentes com estrutura química similar. O modelo negligencia o acúmulo e a dispersão na fase fluida devido a este fenômeno não apresentar influência significativa no processo quando comparado com o efeito de convecção.

Para um único grupo de componentes, a curva de extração obtida pelo modelo de Martínez et al. (2003) pode ser representada pela equação (10):

$$m_0(h = H, t) = \frac{m_{0i}}{\exp(b_i t_{mi})} \left\{ \frac{1 + \exp(b_i t_{mi})}{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]} - 1 \right\} \quad (10)$$

Onde:

h = coordenada axial (m);

H = comprimento total do leito (m);

t = tempo (s);

$m_0$  = massa de soluto (kg);

$b_i$  e  $t_{mi}$  são parâmetros ajustáveis do modelo ( $\text{min}^{-1}$  e min, respectivamente).

### 3.7 Viabilidade econômica da extração supercrítica

Unidades de produção tradicionais são compostas de pelo menos dois extratores. Um é descarregado/carregado enquanto o outro conduz a extração. Frequentemente são preferidas três ou mais configurações de extrator a fim de reduzir os tempos mortos e aumentar a eficiência de extração. Estes extratores são conectados em série, de forma que a matriz e o solvente sejam contatados em contra-corrente. O último extrator das séries é carregado com nova carga de matriz e o primeiro extrator é carregado com a matriz que já foi contatada por um tempo maior com o solvente e que, então, será descarregado. Esta implementação permite a redução da massa de  $\text{CO}_2$  requerida para uma determinada extração e, então, tem-se uma produtividade maior e consumo de energia reduzido. Para uma determinada capacidade de produção, aumentando o número de extratores se diminuirá o consumo de energia e os custos operacionais, mas aumentará o custo de investimento. O volume de extrator também depende do número de dias que pode ser operado. A estimativa econômica permite decidir qual é a ótima configuração em cada caso (CLAVIER; PERRUT, 2004).

Devido às extrapolações que ocorrem frequentemente em projetos de extratores considerando apenas a etapa de extração no processo todo, se torna necessário também aperfeiçoar as outras etapas do processo. A recuperação e fracionamento do extrato, administração de energia, melhoria dos procedimentos de descarregamento e carregamento do extrator têm conseqüências econômicas importantes e devem ser considerados no *design* do processo industrial (CLAVIER; PERRUT, 2004).

Espinosa et al. (2005), realizando a otimização da extração de concentrado de linalol a partir de casca de laranja, calcularam o lucro líquido baseado na resolução da equação (11), utilizando software Fortran:

$$\text{Lucro Líquido} = (\text{preço} * \text{produção})_{\text{aroma}} + (\text{preço} * \text{produção})_{\text{limoneno}} - (\text{custo} * \text{consumo})_{\text{óleo\_laranja}} - \sum (\text{custos operacionais}) - \sum (\text{custos investimento}) \quad (11)$$

Segundo Rosa e Meireles (2005a), o custo de manufatura (CUM) pode ser determinado pela soma do custo direto, do custo fixo, e de despesas gerais. Os custos diretos são diretamente dependentes da taxa de produção e são compostos pelos custos da matéria-prima, dos operadores, de utilidades, etc. Os custos como taxas territoriais, seguros, depreciação, etc., não são dependentes da taxa da produção e são denominados custos fixos. As despesas gerais são associadas à manutenção do negócio e incluem custos administrativos, de vendas, de pesquisa e desenvolvimento, entre outros. Na estimativa do CUM dos extratos obtidos por extração supercrítica, os autores utilizaram a metodologia apresentada Turton et al. (1998). Os três componentes do CUM são estimados em termos de cinco custos principais: matéria-prima, operadores, utilidades, tratamento de resíduo e investimento inicial. Cada um destes custos tem um peso na composição de CUM, conforme a equação (12):

$$CUM = 0,304FRI + 2,73COP + 1,23 * (CUT + CTR + CMP) \quad (12)$$

Onde:

CUM: custo de manufatura;

FRI: fração de investimento;

COP: custo com operadores;

CUT: custo de utilidades;

CTR: custo com tratamento de resíduos;

CMP: custo da matéria-prima.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção estão apresentados o material e métodos utilizados nos experimentos de extração do óleo de amêndoa de pêssego através de técnicas convencionais (soxhlet, maceração e hidrodestilação), bem como os planejamentos experimentais de determinação de rendimento, curvas de extração e AE de ESC, além das análises de perfil químico fracionado, perfil de ácidos graxos e teor de fenólicos totais dos extratos obtidos da amêndoa de pêssego. Com exceção da determinação de proteína, resíduo mineral fixo, do perfil químico fracionado e perfil de ácidos graxos dos extratos, os experimentos citados foram realizados no Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 4.1 Obtenção da matéria-prima

Os caroços de pêssego foram fornecidos por duas empresas de conservas de frutas do município de Pelotas/RS (Conservas Oderich S/A – lote 1 e Icalda Indústria de Conservas Alimentícias Leon – lote 2), nas quais são resíduos do processo de fabricação de pêssego em calda. Após serem retirados da fruta, os caroços são acondicionados em *containers* e depois são destinados às granjas das empresas, onde servem de alimento para suínos ou são comercializadas para uso como material poroso em filtros de estações de tratamento de efluentes. Os caroços foram recebidos com restos de fruta e, então, primeramente lavados e secos em ventilação e temperatura ambiente.

### 4.2 Preparo da matéria-prima

A separação da amêndoa do caroço foi realizada manualmente, com o auxílio de faca e martelo. Foi medida a massa dos caroços com amêndoa em balança semi-analítica (BG 2000, Gehaka, São Paulo/SP) antes da separação e das amêndoas após a separação para se obter a porcentagem representativa de amêndoa no caroço. As amêndoas foram então armazenadas em sacos de polietileno e acondicionadas em freezer (Freezer 220, Cònsul, Joinville/SC).

As amêndoas foram moídas em moedor doméstico (LiqFaz, Wallita, São Paulo/SP), em porções de 50 g por um período de 15 s. Depois de moídas, as amêndoas foram secas em estufa (E.L. 003, Odontobrás, Ribeirão Preto/SP) por 25 h e 30 °C.

As amostras foram então submetidas à separação em agitador de peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda., Caieiras/SP) com o intuito de fracionar os diferentes tamanhos de

partículas, através das peneiras 6 Mesh, 16 Mesh, 20 Mesh, 32 Mesh e 48 Mesh. Foram estipulados quatro diferentes tipos de matéria-prima de acordo com seu tamanho de partícula:

a) Tipo 1, referente às amêndoas do lote 1 retidas nas peneiras 16 a 48 Mesh, utilizado para os ensaios de rendimento global de ESC e extrações convencionais;

b) Tipo 2, referente às amêndoas do lote 1 retidas nas peneiras 16 a 32 Mesh e utilizadas como nível 1 de diâmetro de partícula ( $d_p1$ ) na avaliação do desempenho dos modelos nas curvas de ESC;

c) Tipo 3, referente às amêndoas do lote 1 retidas na peneira 6 Mesh e utilizadas como nível 2 de diâmetro de partícula ( $d_p2$ ) na avaliação do desempenho dos modelos nas curvas de ESC;

d) Tipo 4, referente às amêndoas do lote 2 retidas nas peneiras 16 Mesh e utilizadas para os experimentos de ESC das escala pequena e propostas 1, 2 e 3 de ampliação de escala de ESC;

d) Tipo 5, referente às amêndoas do lote 2 retidas na peneira 6 Mesh para o experimento de ESC em escala pequena de Reynolds;

e) Tipo 6, referente às amêndoas do lote 2 retidas nas peneiras 16 e 32 Mesh e utilizadas para os experimentos de ESC da proposta 4 de ampliação de escala de ESC.

As amostras foram separadas em porções de massas iguais em sacos de polietileno selados, identificadas e acondicionadas em refrigerador doméstico (Freezer 220, Cònsul, Joinville/SC).

### **4.3 Caracterização da matéria-prima**

#### **4.3.1 Determinação do teor de umidade e substâncias voláteis**

A determinação do teor de umidade e substâncias voláteis das amêndoas após secagem foi realizada conforme o método n° 950.46B da AOAC (1990), cujo método fundamenta-se na perda de umidade e substâncias voláteis a 105 °C. Cápsulas de alumínio foram previamente aquecidas em estufa (E.L. 003, Odontobrás, Ribeirão Preto/SP) a 105 °C por 1 h, resfriadas em dessecador até temperatura ambiente e mensuradas suas massas. A massa de amêndoa (5 g) foi colocada nas cápsulas de alumínio, aquecida em estufa a 105 °C por 3 h, esfriada em dessecador até temperatura ambiente e pesada. Repetiram-se estas operações de

aquecimento e resfriamento da amostra em intervalos de meia hora, até peso constante. O cálculo da umidade da amostra foi calculado através da equação (13):

$$\text{Teor de umidade e voláteis (\%)} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100\% \quad (13)$$

Onde:

$m_i$  = massa inicial de amostra (g);

$m_f$  = massa final de amostra (g).

A determinação da umidade da amostra de amêndoa de pêssego foi realizada em triplicata e os resultados expressos como média  $\pm$  desvio padrão.

#### **4.3.2 Determinação do teor de proteína**

A determinação do teor de proteínas foi realizada no Laboratório de Bromatologia do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFSC, através da determinação do teor de nitrogênio pelo método Kjeldahl (AOAC, 1990), constituído de 3 etapas. Primeiramente a amostra passou por um processo de digestão para a conversão dos compostos orgânicos, posteriormente a amônia foi separada por destilação e recolhida por uma solução receptora. Por conseguinte foi realizada a titulação para a determinação quantitativa da amônia. O fator de conversão utilizado foi de 5,75, respectivo para proteína vegetal. A determinação foi realizada em triplicata e os resultados expressos em base seca (b.s) como média  $\pm$  desvio padrão.

#### **4.3.3 Determinação do resíduo mineral fixo**

A determinação do resíduo mineral fixo foi realizada no Laboratório de Bromatologia do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFSC, em mufla (Q.318.24, Quimis, Diadema/SP) a 550 °C, conforme o método n° 923.03 da AOAC (1990), durante 6 h. A determinação foi realizada em triplicata e os resultados expressos em b.s. como média  $\pm$  desvio padrão.

#### 4.4 Técnicas convencionais de extração

Os processos convencionais de extração de óleo da amêndoa de pêssego hidrodestilação e extração com solvente orgânico foram empregados para avaliar o rendimento do processo e composição dos extratos, comparando com os resultados obtidos através de ESC. As extrações convencionais foram realizadas em duplicata e os resultados obtidos foram utilizados também para a seleção dos solventes para a segunda etapa de extração convencional, a qual objetivou avaliar misturas de solventes, para então selecionar possíveis co-solventes na ESC.

##### 4.4.1 Hidrodestilação

Para a hidrodestilação 50 g de amêndoa de pêssego moída foram utilizados em um aparelho tipo Clevenger. A matéria-prima foi colocada em um balão de destilação de 2 L, com 700 mL de água destilada. No setor de recuperação do óleo foram adicionados 2 mL de hexano para dissolver o óleo e facilitar a sua separação da água condensada. O sistema foi aquecido em manta elétrica e mantido em ebulição por 3 h (determinado como suficiente para extrair o máximo de compostos essenciais através de testes prévios). As extrações foram realizadas em duplicata e os extratos obtidos foram mantidos em freezer doméstico (Freezer 260, Brastemp, São Paulo/SP) a -18 °C para posterior eliminação do hexano, sendo o extrato obtido caracterizado como óleo essencial volátil.

##### 4.4.2 Extração com solvente orgânico

A extração com solvente orgânico foi realizada através dos métodos soxhlet e maceração, sendo o extrato obtido caracterizado como óleo fixo, ou triglicerídeos. Os solventes utilizados foram: hexano P.A. (Hx), por apresentar polaridade nula e por isto ser comparado ao CO<sub>2</sub> supercrítico; acetato de etila P.A. (EtAc), por apresentar bons resultados na literatura na extração de compostos fenólicos; etanol P.A. (EtOH), por ser utilizado comumente nas indústrias de extração de óleos comestíveis; e diclorometano P.A. (DCM), por apresentar polaridade intermediária dentre os solventes selecionados (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.). A tabela 3 apresenta o índice de polaridade apresentado por estes solventes.

Tabela 3 Índice de polaridade de solventes utilizados nos processos de extração soxhlet

Solventes	Índice de polaridade
Hexano	0
Diclorometano	3,1
Acetato de etila	4,4
Etanol	5,2

Fonte: BYERS, 2007.

#### 4.4.2.1 Extração soxhlet

A extração soxhlet (Sox) da amêndoa de pêssego foi realizada conforme o procedimento de Cunha et al. (2004) com os solventes puros apresentados na tabela 3 e misturas de hexano e diclorometano (50:50 v/v), água e etanol (50:50 v/v), selecionados a partir de miscibilidade entre eles e dos resultados de rendimento obtidos nas extrações com os solventes puros. O sistema soxhlet consiste de um extrator que é acoplado na extremidade inferior a um balão de 250 mL e na extremidade superior a um condensador. Para cada extração, 5 g de amostra foram envolvidos em um cartucho de papel filtro o qual foi inserido no extrator. Foram utilizados 150 mL do solvente selecionado, o qual foi acondicionado no balão e aquecido através de uma manta de aquecimento na temperatura de ebulição deste. Com a evaporação do solvente, este entra no condensador e volta à forma líquida, entrando em contato com a amostra e ocorrendo a extração dos compostos solúveis. Quando a mistura soluto/solvente preenche o sifão, este é esvaziado, retornando ao balão onde é novamente aquecido e o processo de refluxo é repetido até o final das 6 h de extração. As extrações foram realizadas em duplicata e os extratos brutos obtidos foram mantidos em refrigerador doméstico (Freezer 280, Brastemp, São Paulo/SP) a 2 °C até o processo de eliminação do solvente.

#### 4.4.2.2 Maceração

O processo de maceração (Mac) foi realizado em duplicata, segundo o procedimento descrito por Cunha et al. (2004) utilizando etanol P.A. (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.). Foram acondicionadas 50 g de amêndoa de pêssego em um balão de fundo chato e adicionados 200 mL de solvente. A mistura de amêndoa de pêssego e solvente foi mantida ao abrigo da luz por um período de 7 dias, na temperatura ambiente e com agitação manual uma

vez ao dia. A separação da amostra e extrato foi realizada através de filtração por gravidade à temperatura ambiente. Os extratos brutos obtidos foram mantidos em refrigerador doméstico (Freezer 280, Brastemp, São Paulo/SP) a 2 °C até ser realizado o processo de fracionamento do extrato bruto com os solventes hexano, diclorometano e acetato de etila.

Antes de iniciar o processo de fracionamento, o filtrado foi evaporado em rota-evaporador até atingir 10 % do volume inicial. Ao extrato etanólico foi adicionado aproximadamente 40 mL de n-hexano em um funil de separação, separando por diferença de massa específica das soluções etanólicas e de hexano. A solução de hexano foi colocada em rota-evaporador (Fisatom, modelo 802, São Paulo/SP) para eliminação do solvente e obtenção da fração lipídica referente ao hexano. Ao extrato etanólico foi adicionado 40 mL de diclorometano em um funil de separação, adicionando água para quebrar a emulsão formada. As fases aquosa/etanol e de diclorometano foram separadas por diferença de massa específica, sendo que, adicionou-se carbonato de sódio anidro para separar os traços de água presente. A amostra foi então filtrada e a fração diclorometano (filtrado) foi evaporado em rota-evaporador obtendo-se a fração lipídica referente ao diclorometano. Acetato de etila (40 mL) foi adicionado à fase aquosa/etanol em um funil de separação e as fases separadas por diferença de massa específica. A mistura com acetato de etila foi evaporada em rota-evaporador, obtendo-se a fração lipídica referente ao diclorometano. A fração restante contendo água/etanol foi também evaporada, obtendo-se a fração aquosa de maceração.

Para obter-se massa da fração bruta (etanol) de maceração para a avaliação da qualidade do extrato foram realizadas extrações com pequenas quantidades de amostra e solvente, mantendo a mesma proporção de 1:4 (m/v). O processo foi realizado conforme já descrito, com exceção da etapa de fracionamento.

#### **4.4.2.3 Tratamento dos extratos e eliminação dos solventes**

Os extratos obtidos através da hidrodestilação, soxhlet e maceração foram evaporados em rota-evaporador (modelo 802, Fisatom, São Paulo/SP), sob vácuo de -650 mmHg e rotação de 60 rpm. Os extratos secos foram pesados em balança analítica (AS200, OHAUS, Florham Park/NJ), o rendimento calculado em termos de massa de amêndoa de pêssego utilizada e os resultados expressos em b.s. como media  $\pm$  desvio padrão. Os extratos obtidos foram acondicionados em frascos âmbar e armazenados em freezer doméstico (Freezer 260, Brastemp, São Paulo/SP) a -18 °C.

#### 4.5 Caracterização do leito de partículas na ESC

A caracterização do leito de partículas na ESC é fundamental para a compreensão da cinética do processo de ESC. Parâmetros como o diâmetro das partículas utilizadas na formação do leito, a porosidade do leito e a massa específica do sólido influenciam diretamente no processo e são necessários para a modelagem das curvas de extração.

##### 4.5.1 Determinação do diâmetro médio de partículas

A determinação do diâmetro médio de partículas para cada tipo de matéria-prima utilizado em cada etapa do trabalho foi efetuada através do cálculo proposto por Gomide (1983), conforme as equações (14) e (15):

$$\bar{d}_s = \sqrt{\frac{\sum_1^n \frac{\Delta \ell_i}{\bar{d}_i}}{\sum_1^n \frac{\Delta \ell_i}{\bar{d}_i^3}}} \quad (14)$$

$$\Delta \ell_i = \frac{m_i}{M} \quad (15)$$

Onde:

$\bar{d}_s$  = diâmetro médio superficial das partículas (cm);

$m_i$  = massa de amostra retida na peneira i (g);

M = massa total de amostra (g);

$\bar{d}_i$  = diâmetro médio da peneira i (cm);

n = número total de frações.

##### 4.5.2 Determinação da massa específica aparente ( $\rho_a$ )

A massa específica aparente ( $\rho_a$ ) do leito de partículas de amêndoa de pêsego foi obtida através da relação entre a massa de amostra utilizada nas extrações pelo volume do leito, incluindo assim apenas os poros do leito e não os poros do interior das partículas.

A massa de amostra foi medida em balança analítica (AS200, OHAUS, Florham Park/NJ) e o volume determinado através das medidas de altura e diâmetro do leito com uso de um paquímetro.

#### 4.5.3 Determinação da massa específica real ( $\rho_r$ )

A determinação da massa específica real ( $\rho_r$ ) da amostra de amêndoa de pêssego foi realizada pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade de São Carlos – UFScar/UNESP utilizando o método de picnometria com gás hélio através do equipamento Ultrapycnometer 1000 da Quantachrome.

A massa específica foi determinada através desta técnica devido a sua exatidão, já que o gás hélio penetra nos poros da matriz vegetal devido a sua baixa tensão superficial sem alterar as características das partículas evitando desta forma também o umedecimento das mesmas como aconteceria se fosse utilizada a água como fluido picnométrico (CAMPOS et al., 2005).

#### 4.5.4 Porosidade do leito

A porosidade do leito ( $\varepsilon$ ) de extração foi determinada através da massa específica real e aparente da amostra de amêndoa de pêssego, incluindo os poros do leito e do interior das partículas, utilizando a equação (16).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (16)$$

Onde:

$\rho_a$  = massa específica aparente ( $\text{kg/m}^3$ );

$\rho_r$  = massa específica real ( $\text{kg/m}^3$ ).

#### 4.6 Determinação da massa específica do solvente supercrítico ( $\rho$ )

A determinação da massa específica do  $\text{CO}_2$  supercrítico ( $\rho$ ) nas condições de operação utilizadas foi realizada através da equação de Angus et al. (1976). Estes valores são utilizados na avaliação da influência da temperatura e da pressão na variação da massa

específica do solvente e na aplicação do modelo de transferência de massa descrito por Sovová (1994).

#### **4.7 Determinação do número de Reynolds (Re)**

A determinação do número de Reynolds (Re) foi realizada através da equação (3). Os parâmetros requeridos para o cálculo são: massa específica do CO<sub>2</sub> supercrítico ( $\rho$ ) nas condições de operação utilizadas, obtida conforme a seção 4.6, diâmetro médio das partículas de amêndoa de pêssego ( $d_p$ ), obtida de acordo com a seção 4.5.1, velocidade de escoamento intersticial do solvente no leito ( $v$ ), calculada pela razão entre a vazão de solvente e a área da seção transversal, e a viscosidade do solvente ( $\mu$ ), obtida conforme o método de Reichenberg apresentado por Reid et al. (1986).

#### **4.8 Extração supercrítica (ESC)**

Os experimentos de ESC foram realizados em três etapas. Na primeira, o objetivo foi determinar as condições de temperatura, pressão e adição de co-solvente nas quais o maior rendimento global e melhores parâmetros de qualidade são obtidos. Uma vez conhecidas estas condições, foi realizado um segundo estudo visando avaliar a influência de parâmetros (pressão, vazão de solvente e diâmetro de partícula) na descrição das curvas de extração e na aplicação de modelos matemáticos. Na terceira etapa, foram avaliados parâmetros de AE, com o objetivo de reproduzir o comportamento das curvas de extração observado na escala menor e realizar a estimativa de custos do processo.

Inicialmente, foram realizados testes para a determinação da quantidade de amêndoa de pêssego a ser utilizada nas extrações, de empacotamento do leito de partículas e determinação das condições de operação a serem utilizadas, conforme relatado na seção 5.1.

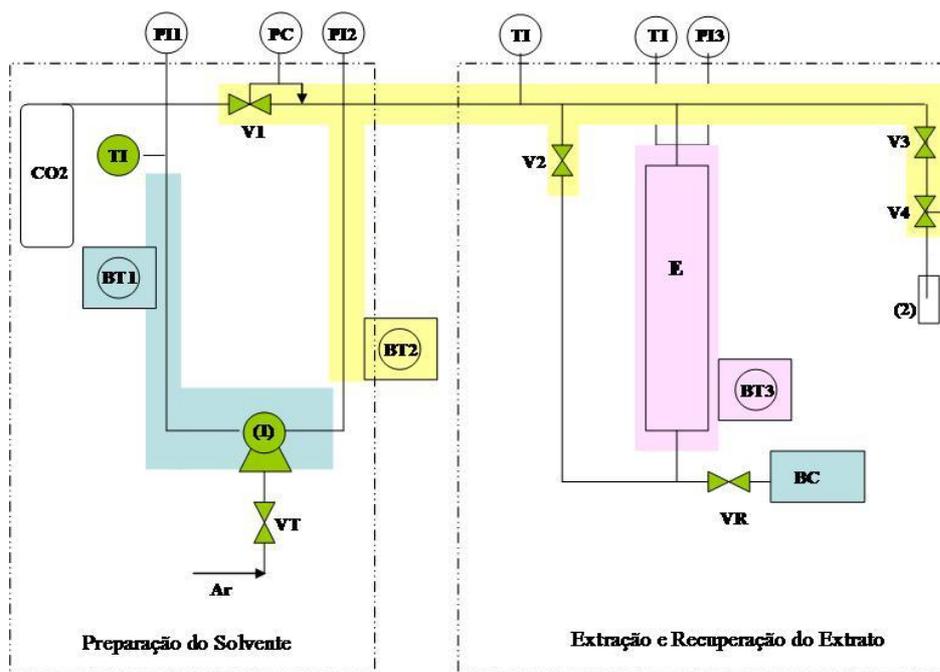
Os experimentos de extração supercrítica foram realizados através do método dinâmico de extração, caracterizado pela passagem contínua do solvente supercrítico pela matriz sólida. As condições operacionais utilizadas nas ESC do óleo de amêndoa de pêssego foram selecionadas visando abranger uma ampla faixa de condições de massa específica de solvente, buscando evitar a degradação de compostos termossensíveis, como na hidrodestilação de extração soxhlet (REVERCHON; DELLA PORTA, 1995) e levando em conta os limites de operação do equipamento utilizado.

#### 4.8.1 Equipamento de extração supercrítica

O extrator supercrítico utilizado opera a uma pressão máxima de 300 bar e vazões de solvente de 1,67 g/min a 40,00 g/min. A unidade, disponível no LATESC e apresentada na figura 5, de ESC foi completamente desenvolvida e construída pelo Laboratório *Thermische Verfahrenstechnik* da *Technische Universität Hamburg-Harburg* (TUHH), na Alemanha. O equipamento, conforme esquema apresentado na figura 6, constitui-se de um cilindro de CO<sub>2</sub> com 99,9 % de pureza (White Martins, Brasil) equipado com um tubo pescador que alimenta diretamente a linha de extração. O CO<sub>2</sub> segue para um banho termostático (BT1) (C10-K10, Thermo Haake, Karlsruhe) com temperatura programada para 1 °C. A solução de etileno glicol proveniente do banho termostático (BT1) circula em uma mangueira que envolve a bomba (1) (M111, Maximator, Niedersachsen) garantindo que o CO<sub>2</sub> se mantenha no estado líquido. A bomba trabalha alimentada por ar comprimido filtrado mantido na pressão mínima de 5 bar. A válvula globo (V1) (Tescom Cat n°26-1761-24-161) é utilizada para regular a pressão de operação. O extrator (E) constitui-se de um cilindro de aço inox encamisado de 31,60 cm de comprimento, 2,012 cm de diâmetro, volume de 103,28 mL e extremidades rosqueadas. A linha que liga a bomba ao extrator bem como a linha após o extrator é mantida submersa em um banho termostático (BT2) (MQBTZ99-20, Microquímica, Palhoça/SC) programado para manter a temperatura constante em 65 °C, de modo a evitar o congelamento da válvula micrométrica (V4). No início do processo de extração a válvula (V2) (Maximator Cat n° 3710.0104) é mantida fechada e após a pressurização do solvente esta é aberta para permitir a passagem do CO<sub>2</sub> para o extrator. 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) (Sitec Microvalve 710.3012) para coleta de amostra. A válvula (V3) (Sitec Shutoff valve 710.3010) também conectada na saída do extrator auxilia a (V4) na despressurização do solvente e o rotâmetro (2) (ABB Automation Products 10 A 61) permite o controle do fluxo de solvente. O soluto é coletado em frascos âmbar (3) conectados após a (V4).



Figura 5 Foto do equipamento de ESC utilizado nos experimentos



E: Extrator; VT: Válvula de controle da frequência da bomba; V1: Válvula reguladora de pressão; V2, V3 e V4: Válvulas da entrada, saída e micrométrica do extrator, respectivamente; 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

Figura 6 Diagrama esquemático do equipamento de ESC utilizado nos experimentos

#### 4.8.2 Influência da temperatura e pressão de ESC no rendimento e na qualidade do óleo de amêndoa de pêssego

Os experimentos de rendimento global foram realizados no equipamento de ESC apresentado na seção 4.8.1 através da coleta do material extraído em um único frasco âmbar previamente pesado, por um período de 150 min de extração e vazão fixa de  $8,3 \pm 0,8$  g/min. O tempo de extração foi definido através da observação da curva de extração obtida a 100 bar, 40 °C e vazão de solvente de 8,3 g/min conforme justificado no item 5.1, visualizando que neste tempo a extração já alcança a etapa de taxa decrescente (FER). A verificação da influência da pressão e da temperatura no rendimento global da ESC foi realizada através de um planejamento experimental com 3 níveis e 2 variáveis. As variáveis avaliadas foram pressão, nos níveis 100 bar, 200 bar e 300 bar, e temperatura, nos níveis 30 °C, 40 °C e 50 °C. Obtida a melhor condição para o maior rendimento, testou-se a aplicação de co-solvente (etanol a 2 % e 5 % em relação à massa total de CO<sub>2</sub> utilizada na ESC), baseado nos resultados de rendimento das extrações convencionais. O planejamento experimental utilizado para ESC com CO<sub>2</sub> puro foi o fatorial completo 3<sup>2</sup>, totalizando 9 experimentos, conforme apresentado na tabela 4.

Tabela 4 Planejamento experimental fatorial completo 3<sup>2</sup>, com as variáveis temperatura (T) e pressão (P), variando em 3 níveis, para os experimentos de ESC com CO<sub>2</sub> puro

Experimento	Variáveis codificadas de T	Variáveis codificadas de P	Variáveis reais de T (°C)	Variáveis reais de P (bar)
1	-1	-1	30	100
2	-1	0	30	200
3	-1	+1	30	300
4	0	-1	40	100
5	0	0	40	200
6	0	+1	40	300
7	+1	-1	50	100
8	+1	0	50	200
9	+1	+1	50	300

Cada experimento foi realizado no mínimo em duplicata, com altura de leito constante através do uso de 3 g de matéria-prima do tipo 1 (conforme a seção 4.2), visando economia de tempo e solvente. As extremidades da coluna foram revestidas com algodão para evitar a entrada de partículas sólidas na linha de extração.

A massa de extrato obtida foi medida através de balança analítica (OHAUS, modelo AS200, Florham Park/NJ) e os frascos armazenados em freezer doméstico (Freezer 260, Brastemp, São Paulo/SP) a -18 °C até a realização dos ensaios de avaliação da qualidade dos extratos (análise de perfil químico fracionado, teor de fenólicos totais e perfil de ácidos graxos). O rendimento global ( $X_0$ ) foi calculado através da razão entre a massa de extrato ( $m_{ext}$ ) obtida e a massa de amêndoas de pêssego em b.s. ( $M$ ) utilizada para formar o leito conforme a equação (17).

$$X_0 = \frac{m_{ext}}{M} \times 100 \quad (17)$$

#### 4.8.3 Curvas de ESC do óleo de amêndoa de pêssego

Os experimentos cinéticos de ESC para a obtenção das curvas de extração de óleo de amêndoa de pêssego foram realizados no equipamento descrito na seção 4.8.1 e consistem na determinação da massa de extrato acumulado em função do tempo de extração. Para a determinação das curvas de extração foram utilizados 12 g de amêndoa de pêssego. Esta massa de matéria-prima foi empregada para formar um leito de partículas com altura de pelo menos o dobro do diâmetro do extrator. Considera-se, com esta relação entre altura e diâmetro do leito, que a dispersão axial é desprezível.

Os frascos de coleta foram previamente pesados em balança analítica (AS200, OHAUS, Florham Park/NJ) e a coleta do soluto extraído realizada em intervalos em tempos pré-determinados, sendo o extrato pesado, de forma a determinar a massa de óleo obtida em função do tempo de experimento.

Os experimentos cinéticos foram realizados utilizando CO<sub>2</sub> puro nas condições de temperatura 40 °C (selecionada a partir dos resultados obtidos nos ensaios de rendimento – seção 5.2.3.1), vazões de 3,3 g/min e 10,0 g/min (selecionadas através de limitações do equipamento), diâmetros de partícula de amêndoa de pêssego de -16+32 Mesh e +6 Mesh (tipo 2 ou  $d_{p1}$ ; tipo 3 ou  $d_{p2}$ , respectivamente, conforme a seção 4.2), e pressões de 150 bar e 250 bar (selecionadas conforme distribuição do planejamento e limitações do equipamento nas vazões desejadas).

As curvas de extração foram construídas com os dados experimentais avaliando-se a influência da vazão de CO<sub>2</sub>, diâmetro de partícula e pressão de operação na cinética e modelagem. O planejamento experimental utilizado foi o fatorial completo 2<sup>3</sup>, totalizando oito experimentos, conforme apresentado na tabela 5.

Tabela 5 Planejamento experimental fatorial completo 2<sup>3</sup>, com as variáveis vazão de CO<sub>2</sub> (Q<sub>CO2</sub>), pressão (P) e diâmetro de partícula (d<sub>p</sub>)

Curva	Variáveis codificadas de Q <sub>CO2</sub>	Variáveis codificadas de d <sub>p</sub>	Variáveis codificadas de P	Variáveis reais de Q <sub>CO2</sub> (g/min)	Variáveis reais de d <sub>p</sub> (Mesh)	Variáveis reais de P (bar)
1	-1	-1	-1	3,3	-16+32	150
2	+1	-1	-1	10,0	-16+32	150
3	-1	+1	-1	3,3	+6	150
4	+1	+1	-1	10,0	+6	150
5	-1	-1	+1	3,3	-16+32	250
6	+1	-1	+1	10,0	-16+32	250
7	-1	+1	+1	3,3	+6	250
8	+1	+1	+1	10,0	+6	250

O X<sub>0</sub> foi calculado pela razão entre a massa final de óleo extraído pela massa de matéria-prima utilizada em base úmida (b.u.).

#### 4.8.4 Ampliação de escala (AE) do processo de ESC de óleo de amêndoa de pêssego

As condições de temperatura e pressão de operação utilizadas nos ensaios de AE foram selecionadas a partir dos resultados dos experimentos de rendimento global (seção 5.2.3.1) e considerando limitações do equipamento. Assim, definiu-se a temperatura de 40 °C e pressão de 200 bar para a realização dos ensaios em pequena e grande escalas.

Foram adotados quatro diferentes critérios de aumento de escala. Três deles relacionados com os mecanismos de transferência de massa envolvidos na ESC segundo Clavier e Perrut (2004): manter constante a relação  $m_{\text{solv}}/M$ , quando a solubilidade limita o processo (Proposta 1); manter constante a relação  $Q_{\text{CO2}}/M$ , quando o processo é limitado pela difusão (Proposta 2); manter constante ambas as relações  $m_{\text{solv}}/M$  e  $Q_{\text{CO2}}/M$ , quando o processo é limitado por ambos os mecanismos. Uma quarta proposta de AE foi realizada

mantendo-se constante o número adimensional  $Re$  para a partícula, variando-se o diâmetro de partícula entre as escalas grande e pequena.

A razão de AE utilizada foi de 5,4 vezes, atendendo a geometria do equipamento de extração. A fim de atender a conservação das razões indicadas por cada proposta, a massa de amostra utilizada nos experimentos de pequena escala para a avaliação das propostas 1, 2 e 3 de AE foi de 12 g do tipo 4 (conforme a seção 4.2), vazão de solvente de  $3,3 \pm 0,8$  g/min e tempo total de extração de 6 h. Nas escalas grande, para as propostas 1, 2 e 3, utilizaram-se 65 g do tipo 4 (conforme a seção 4.2). As vazões e os tempos de extração foram 11,7 g/min e 600 min, 18,3 g/min e 300 min, e 18,3 g/min e 360 min, para as propostas 1, 2 e 3, respectivamente. Para a proposta 4 utilizaram-se 65 g de amostra do tipo 6 (conforme seção 4.2), vazão de solvente de 18,3 g/min e 360 min. Para avaliar a proposta 4, realizou-se um segundo experimento em escala pequena com o a matéria-prima tipo 5 (conforme seção 4.2), vazão de solvente de 3,3 g/min e 360 min, visando manter constante o  $Re$  da partícula no leito de extração. Os diferentes diâmetros de partículas foram utilizados aproximados devido a que, quanto menor o tamanho de partícula, maior a dificuldade de separá-los durante o ensaio granulométrico causada pela grande quantidade de óleo presente na amostra. O planejamento experimental para a AE está apresentado na tabela 6, sendo os experimentos realizados no mínimo em duplicata e o  $X_0$  calculado em base úmida (b.u.).

Tabela 6 Planejamento experimental nas escalas pequenas (EP) e grande (EG) para a avaliação dos diferentes critérios de ampliação de escala (AE)

Proposta de AE	Critério de AE mantido constante	Massa de amostra EG/EP (g)	Tipo de matéria-prima (EG/EP) <sup>1</sup>	Tempo de ESC EG/EP (min)	$Q_{CO_2}$ EG/EP (g/min)
1	$m_{solv}/M$	65/12	4/4	600/360	11,7/3,3
2	$Q_{CO_2}/M$	65/12	4/4	300/360	18,3/3,3
3	$m_{solv}/M$ e $Q_{CO_2}/M$	65/12	4/4	360/360	18,3/3,3
4	$Re$ , $m_{solv}/M$ e $Q_{CO_2}/M$	65/12	6/5	360/360	18,3/3,3

<sup>1</sup>Conforme seção 4.2

## 4.9 Avaliação da qualidade dos extratos

### 4.9.1 Determinação do perfil de ácidos graxos

A determinação do perfil de ácidos graxos foi determinada pelo Laboratório de

Cromatografia do Centro de Pesquisa em Alimentação (CEPA) da Universidade de Passo Fundo (UPF), segundo o método Ce 1f-96 (AOCS, 2002) que se baseia no princípio de que os ácidos graxos são esterificados por uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MeOH}$ . Os ácidos graxos livres foram extraídos com uma solução 0,5 N de NaOH-Metanol, seguida de purificação com NaCl e hexano para remoção de contaminantes como açúcares, sais e proteínas. O sobrenadante foi injetado em um cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama (3400 CX, Varian, Palo Alto) e coluna capilar CP Sil 88 (0,20  $\mu\text{m}$ , 50 m x 0,25 mm). O gás de arraste foi o hidrogênio ultra puro (White Martins, Brasil) a 1 mL/min. A temperatura inicial da coluna foi de 140 °C, com gradiente de 1 °C/min até a temperatura final de 185 °C. A quantidade de amostra injetada foi 1  $\mu\text{L}$ . Os ácidos graxos foram identificados pela comparação dos tempos de retenção com padrões, quantificados por normalização de áreas, através de software Work Station, sendo as determinações realizadas em duplicata e os resultados apresentados como média  $\pm$  desvio padrão.

#### 4.9.2 Determinação do teor de fenólicos totais

A determinação do conteúdo total de fenólicos foi realizada no LATESC através do método de Folin-Ciocalteu descrito por Peschel et al. (2005). O método de Folin-Ciocalteu está associado ao aparecimento da coloração azul devido à oxidação dos fenólicos em meio básico (PESCHEL et al., 2005). A vantagem deste método é que o resultado está associado ao aparecimento de absorvância, sendo que procedimentos associados com o aparecimento de produtos coloridos são mais sensíveis. Embora não deva caracterizar a atividade antioxidante, este método é um dos melhores para uma estimativa da atividade antioxidante de amostras de alimentos (ROGINSKY; LISSI, 2005).

O método de Folin-Ciocalteu é o método mais antigo para a determinação do conteúdo total de fenólicos, então chamados fenóis totais. O sistema de teste é uma mistura de tungstato e molibdato em meio altamente básico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aquoso 5 % a 10 %). Os fenólicos são energeticamente oxidados em meio básico resultando na formação do radical superóxido  $\text{O}_2^-$ , o qual por sua vez, reage com molibdato formando óxido de molibdênio,  $\text{MoO}_4^+$  que possui uma absorvância muito intensa próximo a 750 nm (ROGINSKY; LISSI, 2005).

Para a construção da curva padrão de ácido gálico foi preparada uma solução estoque de 0,005 g/mL de ácido gálico (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.) em água destilada. Esta solução foi diluída em balões volumétricos de 100 mL para a obtenção de soluções com concentrações finais de 0, 50, 100, 150, 250, 500 mg ácido gálico/L de água destilada. A

reação de oxidação foi realizada em balões volumétricos de 10 mL sendo transferindo para estes 100 µL de cada diluição, aos quais foram adicionados 2 mL de água destilada e 0,5 mL do reativo de Folin-Ciocalteu (Fluka). Após 30 segundos do início da reação e antes de completar 8 min foi adicionado 1,5 mL de solução aquosa de carbonato sódico (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.) a 20 % (m/v). Os balões foram agitados e o volume diluído a 10 mL de solução com água destilada. As soluções foram deixadas em repouso ao abrigo da luz e temperatura ambiente por duas horas. A absorvância de cada solução foi medida a 765 nm em espectrofotômetro (SP1100, Tecnal, Piracicaba/SP) e o branco realizado com água destilada. A curva padrão de ácido gálico foi apresentada através do gráfico de absorvância *versus* concentração de ácido gálico (mg/L) (Apêndice II).

Cada extrato foi diluído em etanol P.A. (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.) na concentração final de 1500 mg/L e seguiu o mesmo procedimento de reação de oxidação descrita para a curva padrão. Os valores de absorvância obtidos para os óleos de amêndoa de pêssego foram correlacionados com a curva padrão de ácido gálico e o teor de fenólicos totais (TFT) determinado através da equação (18), a análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em mg EAG/g de extrato, como média ± desvio padrão.

$$TFT(mgEAG/g_{ext}) = \left\{ \frac{[EAG * 1000]}{D_{ext}} \right\} \quad (18)$$

Onde:

EAG: Equivalente em ácido gálico obtido através da curva padrão (mg EAG/L);

$D_{ext}$ : Diluição das amostras ( $mg_{ext}/L$ ).

#### 4.9.3 Determinação do perfil químico fracionado

A composição química dos extratos de amêndoa de pêssego, com exceção do perfil em ácidos graxos, obtidos por ESC e métodos convencionais foi determinada através de CG-EM, realizada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Blumenau (IPTB) na FURB (SC).

Antes da análise de CG-EM as amostras foram conduzidas ao procedimento de Clean-up com o intuito de remover compostos de massa molecular alta como os ácidos graxos e que a identificação destes não era de interesse nesta etapa. Deste modo, a análise de determinação de perfil fracionado destinou-se a uma investigação de outros compostos presentes no óleo de amêndoa de pêssego. O procedimento consistiu na solubilização da amostra em 1 mL de

solução 85:15 de n-Pentano:Éter etílico (85:15) em uma micro-coluna com sílica gel. Os elutados foram encaminhados para a análise de CG-EM.

O extrato diluído em acetato de etila foi injetado em Cromatógrafo Gasoso (CP-3800, Varian, Palo Alto), acoplado ao Espectrômetro de Massas (Saturn 2000, Varian, Palo Alto), equipado com uma coluna capilar CP-Sil 8 CB Low Bleed/MS (30 m x 0,25 mm – filme 0,25 µm). A coluna foi aquecida a 60 °C por 3 min, programada a 5 °C/min até 220 °C, e mantida a 220 °C por 5 min.

O software de gerenciamento foi Saturn CG-EM Workstation 5.51. A identificação das substâncias majoritárias foi baseada em comparação do espectro de massa da substância com banco de dados do sistema CG-EM, *NIST Library* (NIST, 1998), e pelo índice de retenção. A quantificação foi feita pela proporção relativa às áreas obtidas para cada composto nos devidos cromatogramas.

#### 4.10 Modelagem matemática das curvas

A modelagem das curvas de dados experimentais de ESC foi realizada com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros e da abordagem de cada modelo no melhor ajuste as curvas experimentais de ESC de óleo de amêndoa de pêssego. Utilizaram-se os modelos de balanço de massa de Martínez et al. (2003) e Sovová (1994), do modelo de Esquivel et al. (1999) e dos modelos de analogia a transferência de calor de Crank (1975) e modelo de placas apresentado por Gaspar et al. (2003), aplicados através do software Mass Transfer, desenvolvido por Correia et al. (2006) no LATESC/ENQ-UFSC, e através de um método de otimização global, conforme Martínez e Martínez (2007).

A aplicação de cada modelo exige uma série de parâmetros de processo que devem ser obtidos experimentalmente ou estimados. Todos os parâmetros foram medidos experimentalmente ou calculados diretamente a partir de dados experimentais. O  $t_{CER}$  calculado através de um método de otimização global (MARTÍNEZ; MARTÍNEZ, 2007), enquanto o  $M_{CER}$  e os rendimentos de extração na etapa CER ( $X_{CER}$ ) foram determinados a partir do  $t_{CER}$  e ajuste de tendência das curvas de extração na etapa CER. A partir do valor de  $M_{CER}$  pode-se obter o valor de  $Y_{CER}$  através da equação (19).

$$Y_{CER} = \frac{M_{CER}}{Q_{CO_2}} \quad (19)$$

#### 4.10.1 Determinação da solubilidade preliminar

Para a aplicação do modelo de transferência de massa de Sovová (1994), a solubilidade é um parâmetro termodinâmico essencial. A solubilidade determinada foi chamada de preliminar pelo fato de que, como não era o objetivo do trabalho, não foi realizado um estudo específico para a determinação da solubilidade do óleo de amêndoa de pêssego no CO<sub>2</sub> supercrítico.

A solubilidade preliminar foi obtida na unidade de ESC apresentada em 4.8.1 pelo método dinâmico de extração, onde a solubilidade é representada pela inclinação das curvas de extração, na etapa de taxa constante de extração (CER), garantindo-se tempo de contato entre as fases suficiente para que o equilíbrio seja alcançado. O  $M_{CER}$  foi calculado pela inclinação da curva de extração na etapa de taxa de ESC constante através do programa computacional The SAS System for Windows, versão 5.0.2195 (RODRIGUES et al., 2000; DANIELSKI et al., 2007) e confirmada pelo ajuste da reta tangente à etapa CER, através do software Microsoft Excel. O software SAS faz o ajuste simultâneo de duas ou três retas à curva de extração obtida através da massa acumulada de soluto *versus* o tempo de extração. O ponto de intersecção das duas primeiras retas determina  $t_{CER}$  e o parâmetro  $M_{CER}$  é obtido pelo ajuste de uma reta tangente à etapa de taxa constante de extração, conforme apresentado no Apêndice I.

A vazão utilizada para determinação da solubilidade experimental foi baseada no estudo feito por Danielski et al. (2007), que definiu a faixa de 0,9 g/min a 1,4 g/min para a solubilidade de oleoresinas em CO<sub>2</sub> supercrítico, garantindo assim o tempo de contato entre as fases, necessário para alcançar o equilíbrio. Se a vazão de CO<sub>2</sub> é adequada, a inclinação corresponde ao valor de  $Y_{CER}$  é equivalente ao valor de  $Y^*$ , para a condição de temperatura e pressão específica quando o solvente está saturado com o soluto.

Foram realizadas duas curvas de solubilidade, na temperatura de 40 °C e nas pressões de 150 bar e 250 bar. A vazão utilizada foi de aproximadamente 0,9 g/min e as curvas construídas através da massa de soluto acumulado *versus* massa de CO<sub>2</sub> consumido.

#### 4.11 Análise Estatística

Os resultados de rendimento obtidos na primeira etapa de ESC de óleo de amêndoa de pêssego (referente ao item 4.8.2) foram avaliados através de análise de variância (ANOVA) ao nível de 5 % de significância com o auxílio do software Statistica 6.0. Se, segundo a

ANOVA existiu diferença significativa ao nível de 5 % de significância entre as médias dos tratamentos (pressão ou temperatura) pode-se dar continuidade à análise aplicando o teste de Tukey o qual avalia as diferenças entre os pares de tratamentos. Sendo assim, o teste de Tukey foi aplicado para verificar quais tratamentos diferem entre si na avaliação dos rendimentos de ESC. Ainda, a partir da ANOVA, construiu-se uma superfície de resposta e relações empíricas da influência da pressão e temperatura no rendimento global de extração.

Os resultados de rendimento obtidos nas extrações por técnicas convencionais (HD, Sox e Mac) também foram avaliados através da ANOVA seguida pelo teste de Tukey avaliando-se as diferenças entre os tratamentos.

No estudo da qualidade dos extratos, aplicou-se a metodologia ANOVA seguida do Teste de Tukey, quando o resultado da ANOVA apresentou diferença significativa entre os tratamentos, para a avaliação do teor dos principais ácidos graxos e de fenólicos presentes no óleo de amêndoa de pêssego, para todas as técnicas de extração. Ainda, os resultados de qualidade foram avaliados e analisados através de superfícies de resposta, obtendo-se relações empíricas entre as respostas (teor de ácido oléico, linoléico e fenólicos) e os fatores (pressão e temperatura de ESC).

Na AE os resultados dos parâmetros cinéticos e dos parâmetros de modelagem para as duplicatas dos experimentos em escala pequena e nas propostas de AE foram avaliados através da ANOVA, visando identificar quais propostas apresentaram resultados iguais ou diferentes as escalas pequenas, ao nível de 5 % de significância entre as médias, seguida ou não pelo teste de Tukey.

Os resultados das diferenças estatísticas obtidas através do Teste de Tukey foram apresentados como letras sobrescritas às médias das respostas correspondentes.

#### **4.12 Análise de estimativa de custos**

A estimativa de custos da AE de ESC do óleo de amêndoa de pêssego foi realizada com o auxílio do software Tecanalysis (ROSA; MEIRELES, 2005a), desenvolvido pelo Laboratório de Separações Físicas (LASEFI) do Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). O cálculo de custo de manufatura é realizado conforme a equação (12), proposta por Turton et al. (1998). Os valores dos parâmetros para cálculo do custo de manufatura foram obtidos conforme a seguir:

a) Investimento inicial: valores de duas unidades com diferentes volumes de acordo com Rosa e Meireles (2005a);

- b) Tempo total de operação anual: consideraram-se jornadas de trabalho de 24 h/dia, durante 330 dias no ano;
- c) Custo operador: valor indicado por Rosa e Meireles (2005a) e Pereira et al. (2007);
- d) Custo da matéria-prima sólida: 0 (resíduo agroindustrial);
- e) Custo com transporte: 0 (considerou-se que a extração do óleo seria um setor das indústrias processadoras de pêssego);
- f) Umidade inicial: conforme resultados da seção 5.1.2;
- g) Umidade final: conforme resultados da seção 5.1.2;
- h) Custos de moagem e secagem: valor indicado por Rosa e Meireles (2005a);
- i) Custo do CO<sub>2</sub>: conforme valor indicado por Pereira et al., 2007;
- j) Perda de CO<sub>2</sub> (em relação ao total utilizado em um ciclo): valor indicado por Rosa e Meireles (2005a) e Pereira et al. (2007);
- k) Custo elétrico: valor indicado por Rosa e Meireles (2005a) e Pereira et al. (2007);
- l) Custo de refrigeração da água: conforme valor indicado por Rosa e Meireles (2005a) e Pereira et al. (2007);
- m) Custo de vapor saturado: conforme valor indicado por Rosa e Meireles (2005a) e Pereira et al. (2007);
- n) Depreciação: conforme valor indicado por Danielski et al. (2005) e Rosa e Meireles (2005a);
- o) Custo de transporte: 0 (considerando que a unidade estaria na mesma localidade da empresa que gera o resíduo).
- p) Tempo de extração: avaliaram-se quatro tempos diferentes de acordo com a proposta de AE considerada como mais adequada;
- q) Temperatura e pressão de operação: condições da proposta de AE considerada como mais adequada;
- r) Pressão de separação: 40 bar (nesta condição considera-se que todo o extrato está na fase líquida);
- s) Vazão de CO<sub>2</sub>: as vazões foram determinadas conforme a melhor proposta de AE, de acordo com o volume do extrator avaliado;
- t) Massa específica do leito: calculada conforme 4.5.3, com os valores da proposta de AE considerada mais adequada;
- u) Método de AE: Razão constante entre massa de matéria-prima e Q<sub>CO2</sub> - Rendimento conforme melhor proposta de AE no função do tempo avaliado, em base úmida (b.u.);
- v) Custo de tratamento de resíduos: 0.

### 4.13 Resumo dos Ensaios

O Quadro 1 apresenta o resumo dos ensaios realizados neste estudo.

Quadro 1 Resumo dos ensaios realizados com as amêndoas de pêssego

Extrações convencionais [Tipo de extração-Solvente]	Análises			Tratamentos			
	Perfil químico	Perfil em ácidos graxos	Fenólicos totais	X <sub>0</sub>	Modelagem	Análise estatística	Estimativa de custos
Hidrodestilação-H <sub>2</sub> O		X	X	X			
Soxhlet-EtOH	X	X	X	X		X	
Soxhlet-EtOAc		X	X	X		X	
Soxhlet-DCM		X	X	X		X	
Soxhlet-Hx		X	X	X		X	
Soxhlet-Hx/DCM 50 %	X	X	X	X		X	
Soxhlet-EtOH/H <sub>2</sub> O 50 %		X	X	X		X	
Maceração-EtOH	X	X	X	X		X	
Maceração-EtOAc		X	X	X		X	
Maceração-DCM		X	X	X		X	
Maceração-Hx		X	X	X		X	
Extração Supercrítica – Determinação de Rendimento [P(bar)/T(°C)/solventes]							
100/30/CO <sub>2</sub>		X	X	X		X	
100/40/CO <sub>2</sub>		X	X	X		X	
100/50/CO <sub>2</sub>		X	X	X		X	
200/30/CO <sub>2</sub>		X	X	X		X	
200/40/CO <sub>2</sub>	X	X	X	X		X	
200/50/CO <sub>2</sub>		X	X	X		X	
300/30/CO <sub>2</sub>		X	X	X		X	
300/40/CO <sub>2</sub>	X	X	X	X		X	
300/50/CO <sub>2</sub>	X	X	X	X		X	
300/50/CO <sub>2</sub> + 3 % EtOH	X	X	X	X			
300/50/CO <sub>2</sub> + 5 % EtOH	X	X	X	X			
Extração Supercrítica – Cinética e Modelagem [P(bar)/d <sub>p</sub> (μm)/Q <sub>CO2</sub> (g/min)]							
150/881/10,0				X	X		
150/881/3,3				X	X		
250/881/10,0				X	X		
250/881/3,3				X	X		
150/3360/10,0				X	X		
150/3360/3,3				X	X		
250/3360/10,0				X	X		
250/3360/3,3				X	X		
Extração Supercrítica – Ampliação de Escala [parâmetro de AE/Q <sub>CO2</sub> (g/min)/M (g)]							
(m <sub>solv</sub> /M)/11,7/65				X	X	X	
(Q <sub>CO2</sub> /M)/18,3/65				X	X	X	
(m <sub>solv</sub> /M e Q <sub>CO2</sub> /M)/18,3/65				X	X	X	X
(m <sub>solv</sub> /M, Q <sub>CO2</sub> /M e Re)/18,3/65				X	X	X	

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com a extração do óleo de amêndoa de pêssego estão apresentados neste capítulo e são expostos na forma de dois artigos. A subseção 5.1 apresenta os ensaios prévios realizados para definir as condições de extração utilizadas e a caracterização da matéria-prima.

A avaliação das condições de operação de ESC (pressão e temperatura) no rendimento, com a obtenção da faixa de inversão das isotermas, a determinação da qualidade dos extratos comparados aos métodos convencionais de extração estão apresentados no primeiro artigo (subseção 5.2).

A subseção 5.3 apresenta o segundo artigo, onde estão apresentados os resultados do estudo da cinética do processo e da na modelagem de ESC para o óleo de amêndoa de pêssego. A avaliação dos parâmetros de AE e estudo de estimativa de custos do processo também são discutidos neste item.

### 5.1 Ensaios prévios

Os ensaios prévios foram realizados visando à caracterização das amêndoas de pêssego utilizadas como matéria-prima neste estudo, além de definir parâmetros de processo da ESC como massa de amostra a ser utilizada, compactação do leito de ESC e tempo de extração para determinação do rendimento.

#### 5.1.1 Relação amêndoa/caroço

A porcentagem representativa de amêndoa no caroço para os lotes 1 e 2 foi determinada ao realizar a retirada das amêndoas e está apresentada na tabela 7.

Tabela 7 Porcentagem representativa de amêndoa no caroço para os lotes 1 e 2

Lote	Relação amêndoa/caroço
	% (m/m)
1	9,08
2	12,11

Conforme já relatado em 3.3, o principal resíduo da industrialização do pêssego é o seu caroço, constituído pela casca e amêndoa, que representa mais de 8 mil t/ano nas

indústrias conserveiras do o Brasil. Desta forma, conforme a tabela 7, com o aproveitamento destes caroços na obtenção de óleo de suas amêndoas, pode-se reduzir de 762,4 t/ano (9,08 %) a 968,8 t/ano (12,11 %), além de gerar um produto de alto valor agregado. As cascas, ricas em proteínas (RAHMA; EL-AAL,1988), podem ser destinadas à alimentação animal ou como combustível, conforme já sugerido por Calgaroto et al. (2005).

### 5.1.2 Caracterização da matéria-prima

A tabela 8 apresenta os valores do teor de umidade e voláteis dos lotes 1 e 2, proteínas, lipídeos obtidos por soxhlet com hexano (conforme item 4.4.2), cinzas e, por diferença, fibras e carboidratos do lote 1.

Tabela 8 Características físico-químicas dos lotes 1 e 2 de amêndoa de pêssego

Análise	Resultado (% b.s.)
Umidade inicial – lote 1	42,7 ± 0,3
Umidade após secagem – lote 1	26,1 ± 0,4
Proteínas – lote 1	21,5 ± 0,3
Resíduo mineral fixo – lote 1	3,36 ± 0,03
Lipídeos – lote 1 <sup>(1)</sup>	25 ± 2
Fibras e carboidratos – lote 1 <sup>(2)</sup>	24 ± 1
Umidade inicial – lote 2	50,2 ± 0,6
Umidade após secagem – lote 2	35 ± 1

<sup>(1)</sup> Lipídeos determinados por soxhlet com hexano conforme 4.4.2;

<sup>(2)</sup> Fibras e carboidratos obtidos por diferença.

O teor de umidade se apresentou bem superior para o lote 2 (35 ± 1 % - tabela 8) se comparado com o lote 1 (26,1 ± 0,4 % - tabela 8). Embora as empresas não forneçam a variedade dos pêssegos referentes aos caroços doados, esta diferença provavelmente se dá pela diferença de variedade e, a maior umidade das amêndoas do lote 2 proporcionará menores rendimentos em óleo nas extrações.

O teor de proteínas (21,5 ± 0,3 % - tabela 8) foi relativamente inferior ao observado por Rahma e El-Aal (1988) (27,5 %), caracterizando quimicamente o caroço de pêssego. Entretanto, embora a amêndoa represente apenas 9,08 % da relação amêndoa/caroço (tabela 7), apresenta quase a totalidade do teor de proteína total do caroço apresentado pelos autores. Em contrapartida, o teor de proteínas apresentado na tabela 8 foi bastante próximo ao

observado por Pelentir (2007), caracterizando quimicamente farinha de amêndoa de pêssego microencapsulada (18 % a 21 %).

O teor de resíduo mineral fixo indica que a amêndoa possui uma quantidade considerável de minerais, conforme já mencionado no item 3.1.3, sendo o cálcio, fósforo e ferro os principais citados por Beraca (2006).

O cálcio é importante para o desenvolvimento de ossos e dentes e por participar de várias reações no corpo ligadas, por exemplo, à contração muscular, à coagulação sanguínea, à transmissão nervosa, além de ajudar a diminuir a pressão sanguínea e melhorar os níveis de lipídeos no sangue (GRIMM, 2005). O ferro é um nutriente essencial para a vida e atua principalmente na síntese de glóbulos vermelhos e no transporte do oxigênio para todas as células do corpo. A deficiência em ferro provoca anemia ferropriva, uma deficiência nutricional grave caracterizada por fadiga generalizada, anorexia e/ou palidez de pele e mucosas (TEIXEIRA, 2006).

O teor de fibras + carboidratos se apresentou ligeiramente alto quando comparado aos demais constituintes. Como o CO<sub>2</sub> como solvente na ESC extrai preferencialmente componentes apolares, espera-se que fibras e carboidratos não sejam extraídos. Assim, pode-se sugerir que a matriz resultante do processo de ESC pode ainda ser utilizada para outros fins, como alimentação animal.

### 5.1.3 Testes preliminares

Os testes preliminares foram realizados para definir as condições de extração supercrítica adequadas para a extração de óleo de amêndoa de pêssego com CO<sub>2</sub> a alta pressão. O tamanho médio das partículas de amêndoa de pêssego utilizadas para a formação do leito de extração foi obtido através de granulometria nas peneiras -16/+48 Mesh. Esta fração foi selecionada devido ao maior rendimento no peneiramento e por proporcionar uma compactação adequada e reprodutível do leito de extração supercrítica, sem a formação de canais preferenciais. O tamanho médio das partículas foi calculado de acordo com as equações (14) e (15), sendo igual a 985,45 µm (tipo 1, conforme a seção 4.2). A avaliação visual da matriz sólida após o processo de ESC foi realizada para verificar a possível formação de canais preferenciais sendo que esta se apresentou com coloração homogênea tanto na direção radial como longitudinal do leito de sólidos, indicando assim a não formação de caminhos preferenciais (MARTÍNEZ, 2005).

Foram testadas as quantidades de 15 g, 12 g, 8 g e 3 g para a formação do leito fixo de partículas, sendo que se optou por fixar a quantidade em 3 g para os ensaios de rendimento global visando à economia da matéria-prima e de solvente, bem como a redução do tempo de extração. Já para os experimentos cinéticos optou-se pela massa de 12 g. Esta massa de matéria-prima foi empregada para formar um leito de partículas com altura de pelo menos o dobro do diâmetro do extrator. Considera-se, com esta relação entre altura e diâmetro do leito, que a dispersão axial é desprezível. Os testes foram realizados com a vazão de solvente de 8,3 g/min. A curva obtida com 3 g está apresentada na figura 7, indicando o tempo determinado para as ESC de determinação de rendimento global.

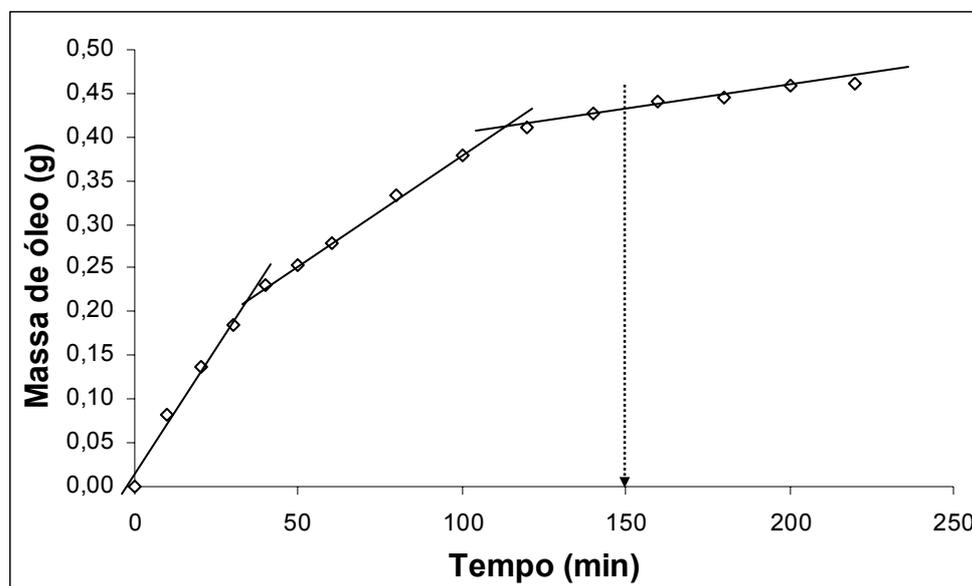


Figura 7 Curva de ESC a 200 bar, 40 °C, 3 g de amostra e vazão de solvente de 8,3 g/min

De acordo com Sovová (1994) e Ferreira e Meireles (2002), as curvas de extração podem ser divididas em três etapas. A etapa inicial é a etapa CER, onde a resistência à transferência de massa está na fase solvente, em seguida tem-se a etapa FER onde a taxa de extração é decrescente, e por fim a etapa difusional, controlada pela difusão do soluto no solvente. Assim, pode-se observar na figura 7 que o tempo para alcançar a etapa difusiva é de aproximadamente 120 min. Sendo assim, para os experimentos de ESC para obtenção do rendimento realizados na vazão de 8,3 g/min o tempo de extração ficou padronizado em 150 min o que resulta em um consumo de 1250 g de CO<sub>2</sub> (relação  $m_{\text{solv}}/M = 416,67$ ).

## **5.2 Avaliação de diferentes técnicas de extração e das condições de temperatura e pressão de ESC no rendimento e na composição do óleo de amêndoa de pêssego**

### **5.2.1 Introdução**

O principal resíduo da industrialização do pêssego é o seu caroço, constituído por casca e amêndoa, sendo que a última representa em torno de 762 t/ano de resíduo de produção de conservas de pêssego na região de Pelotas/RS.

A prensagem das amêndoas de pêssego resulta na obtenção de 32 % a 45 % de óleo que possui importantes propriedades terapêuticas e é muito atrativo nutricionalmente devido à baixa composição em ácidos graxos saturados, alto conteúdo de ácido oléico (55 % a 77 %) e presença de ácidos essenciais (SAADANY et al., 2004; CALGAROTO et al., 2005).

A técnica de extração empregada na elaboração de derivados ou compostos de alto valor agregado de produtos naturais é fundamental para a definição da qualidade do produto. Os processos convencionais de extração são hidrodestilação e extração com solventes orgânicos, operações possivelmente responsáveis pela degradação térmica de componentes presentes na matéria-prima e pela contaminação do extrato com resíduos de solvente, normalmente empregados em excesso (REVERCHON; DE MARCO, 2006).

A extração supercrítica (ESC) é uma tecnologia alternativa que vem ganhando espaço devido aos fatores ambientais e de qualidade envolvidos. É um processo livre de resíduos tóxicos, não necessita de pós-processamento dos extratos para a eliminação do solvente, não provoca a degradação térmica dos extratos e previne reações de oxidação. Ainda, é um processo flexível devido à possibilidade de ajuste contínuo do poder de solvatação e seletividade do solvente através da seleção correta dos parâmetros de processo (BRUNNER, 1994; MICHIELIN et al., 2005; REVERCHON; DE MARCO, 2006).

O objetivo deste artigo foi estudar as condições operacionais de temperatura e pressão de extração supercrítica (ESC) do óleo de amêndoa de pêssego, comparando-a a técnicas convencionais de extração através do rendimento de extração e a qualidade dos extratos (perfil em ácidos graxos, teor de fenólicos totais e perfil químico fracionado).

### **5.2.2 Material e Métodos**

Caroços de pêssego foram fornecidos pela Conservas Oderich S/A (Pelotas/RS), os quais foram lavados, secos e separados manualmente em casca e amêndoa. A seguir, as

amêndoas foram moídas em moedor doméstico (LiqFaz, Wallita, São Paulo/SP) e secas em estufa (E.L. 003, Odontobrás, Ribeirão Preto/SP) a 30 °C por 25 h. As amostras foram acondicionadas e armazenadas a em freezer doméstico (Freezer 260, Brastemp, São Paulo/SP) e o diâmetro médio de partícula determinado por granulometria e calculado de acordo com Gomide (1983) (conforme seção 4.5.1).

As técnicas convencionais de extração foram realizadas conforme detalhamentos relatados na seção 4.4.2, sendo que a extração soxhlet (Sox) foi realizada durante 6 h utilizando 5 g de amostra e 150 mL dos solventes puros ou misturas de solventes: n-hexano (Hx), diclorometano (DCM), acetato de etila (EtOAc) e etanol (EtOH) (P.A.: Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.). Na hidrodestilação (HD), realizada durante 3 h (tempo considerado suficiente conforme testes preliminares), foram utilizados 50 g de amêndoa e 700 mL de água destilada. A maceração (Mac) foi conduzida com 50 g de amostra e 200 mL de etanol. O extrato bruto foi fracionado com os solventes Hx, DCM, EtOAc e água (H<sub>2</sub>O). A eliminação dos solventes para as três técnicas foi realizada em rota- evaporador (modelo 802, Fisatom, São Paulo/SP).

Os experimentos de rendimento global de ESC foram conduzidos nas temperaturas (T) de 30 °C, 40 °C e 50 °C, nas pressões (P) de 100 bar, 200 bar e 300 bar, e vazão de CO<sub>2</sub> (Q<sub>CO2</sub>) de 8,3 g/min. Utilizou-se 3 g de amêndoa de pêssego no equipamento descrito por Michielin et al. (2005) e a extração teve duração de 150 min, conforme testes preliminares descritos na seção 5.1.

O rendimento ( $X_0$ ) de ESC e das técnicas convencionais de extração foi calculado através da razão entre a massa de extrato obtida e a massa de amêndoas utilizada em base seca (b.s.). Os extratos foram avaliados quanto ao perfil em ácidos graxos por cromatografia gasosa (CG), ao teor de fenólicos totais (TFT) pelo método de Folin-Ciocalteu e ao perfil químico fracionado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), conforme a seção 4.9. Os resultados de  $X_0$ , teor dos principais ácidos graxos identificados (teor de ácido palmítico, teor de ácido esteárico, teor de ácido oléico – TAO e teor de ácido linoléico – TAL) e TFT de todos os extratos foram analisados através da análise de variância - ANOVA e as diferenças significativas avaliadas pelo Teste de Tukey. A análise de superfícies de resposta foi utilizada para obter relações empíricas entre as respostas ( $X_0$ , TAO, TAL e TFT) e os fatores (P e T de ESC).

### 5.2.3 Resultados e Discussão

O tamanho médio das partículas de amêndoa de pêssego, obtido através de granulometria e das equações (14) e (15), utilizadas nas extrações com técnicas convencionais e supercrítica foi igual a 985,45  $\mu\text{m}$  (tipo 1, conforme a seção 4.2).

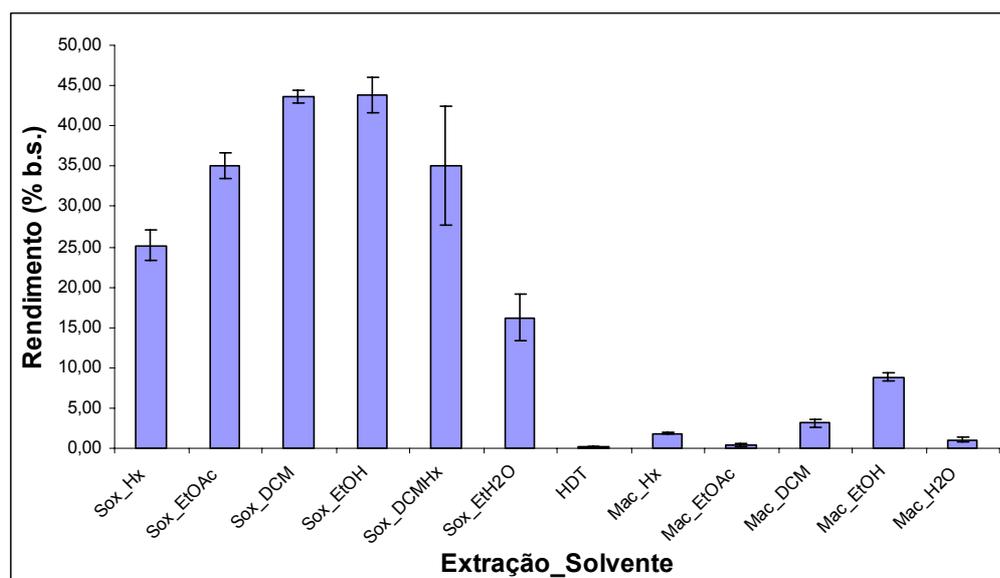
#### 5.2.3.1 Determinação do rendimento global de extração

Os rendimentos em óleo obtidos através da extração Sox utilizando os solventes puros e as misturas de solventes descritas na seção 4.4.2.1, da HD e da Mac com EtOH e as frações referentes aos solventes Hx, DCM e EtOAc, bem como o índice de polaridade dos solventes/misturas utilizados, estão apresentados na tabela 9. A figura 8 apresenta um gráfico de barras do rendimento em função do solvente utilizado.

Tabela 9 Tabela de rendimento global das extrações convencionais de óleo de amêndoa de pêssego

Extração-Solvente <sup>(1)</sup>	Índice de polaridade do solvente <sup>(2)</sup>	Rendimento (% b.s.) <sup>(3)</sup>
Sox-Hx	0	25 <sup>abc</sup> $\pm$ 2
Sox-DCM	3,1	43,6 <sup>c</sup> $\pm$ 0,8
Sox-EtOAc	4,4	35 <sup>ac</sup> $\pm$ 2
Sox-EtOH	5,2	44 <sup>c</sup> $\pm$ 2
Sox-Hx/DCM 50%	1,5	35 <sup>ac</sup> $\pm$ 7
Sox-EtOH/H <sub>2</sub> O 50 %	7,1	16 <sup>be</sup> $\pm$ 3
HD-H <sub>2</sub> O	9,0	0,17 <sup>d</sup> $\pm$ 0,02
Mac-EtOH	5,2	8,8 <sup>de</sup> $\pm$ 0,5
Mac-Hx	0	1,9 <sup>d</sup> $\pm$ 0,1
Mac-DCM	3,1	3,1 <sup>d</sup> $\pm$ 0,5
Mac-EtOAc	4,4	0,4 <sup>d</sup> $\pm$ 0,1
Mac-H <sub>2</sub> O	9,0	1,1 <sup>d</sup> $\pm$ 0,3

<sup>(1)</sup> Sox = soxhlet; HD = hidrodestilação; Mac = maceração; Hx = hexano; DCM = diclorometano; EtOAc = acetato de etila; EtOH = etanol; H<sub>2</sub>O = água; <sup>(2)</sup> BYERS, 2007; <sup>(3)</sup> Letras iguais não diferem significativamente ( $p < 0,05$ ).



(\*) Sox = soxhlet; HD = hidrodestilação; Mac = maceração; Hx = hexano; DCM = diclorometano; EtOAc = acetato de etila; EtOH = etanol; H<sub>2</sub>O = água

Figura 8 Gráfico de médias e desvios padrões de rendimento para os solventes utilizados nas técnicas convencionais de extração do óleo de amêndoa de pêssgo

Os resultados apresentados na tabela 9 e figura 8 indicam que os rendimentos mais elevados foram obtidos na extração Sox, alcançando valores de até  $44 \pm 2$  % (tabela 9) utilizando EtOH como solvente, enquanto as extrações HD e Mac promoveram os menores rendimentos ( $0,17 \pm 0,02$  %,  $0,4 \pm 0,1$  % a  $8,8 \pm 0,5$  %, respectivamente, conforme tabela 9). A temperatura de operação, o reciclo de solvente e as interações solventes-componentes da amêndoa de pêssgo podem ter contribuído para a maior dissolução e, conseqüentemente, maiores rendimentos. Na extração Sox, o solvente é utilizado em sua temperatura de ebulição e nesta condição a tensão superficial e viscosidade do solvente são muito reduzidas quando comparadas a uma temperatura inferior. Assim, o solvente pode alcançar os espaços da matriz que contém solutos com maior facilidade, solubilizando uma maior quantidade e variedade de solutos (MARKON et al., 2007).

Dentre as extrações Sox, as realizadas com os solventes EtOH, EtOAc e DCM promoveram os maiores rendimentos (tabela 9 e figura 8). Além dos fatores contribuintes já relatados sobre a extração Sox, os altos rendimentos obtidos com EtOH e DCM indicam que a amêndoa de pêssgo possui grande quantidade de compostos com polaridade intermediária a alta, entre 3,1 e 5,2. Segundo Barwick (1997), a polaridade pode ser definida como a habilidade da molécula em participar de interações de todas as espécies com outras moléculas de polaridade similar.

As misturas de solventes (EtOH/H<sub>2</sub>O 50 % e Hx/DCM 50 %) proporcionaram rendimentos intermediários a utilização dos solventes puros. Isto se dá devido a que a polaridade das misturas também se apresentou intermediária à polaridade dos solventes puros.

Através do teste de Tukey, pode-se observar que as extrações Sox com EtOAc, DCM, EtOH e DCM/Hx não diferiram significativamente ao nível de 5 % de significância. Sendo assim, pode-se dizer que estes solventes ou mistura de solventes, os quais apresentam uma ampla faixa de polaridade (de 1,5 a 4,4 – tabela 9), promovem rendimentos iguais estatisticamente, indicando ampla variedade de compostos com diferentes polaridades.

Ainda na tabela 9, a HD apresentou o rendimento menor ( $0,17 \pm 0,02$  %) seguida pela fração Mac-H<sub>2</sub>O ( $1,1 \pm 0,3$  %), Mac-EtOAc ( $0,4 \pm 0,1$  %) e Mac-Hx ( $1,9 \pm 0,1$  %). A utilização de um solvente polar como a água (polaridade 9,0 - BYERS, 2007) prejudica a extração de compostos apolares, o que resulta em menor rendimento quando comparado com solventes de polaridade intermediária, como o DCM e o EtOH. Além disso, a água tem viscosidade e tensão superficial altas, características que normalmente não são desejadas em uma extração, uma vez que impedem a absorção do solvente nos espaços que contém solutos na matriz (MARKON et al., 2007). Na hidrodestilação a ebulição da água provoca formação de vapor que arrasta os compostos mais voláteis presentes na amostra, sendo então o extrato caracterizado como óleo essencial, enquanto nos demais processos de extração os solventes e as condições de processo empregadas permitem a obtenção de extratos com misturas mais complexas de compostos, obtendo-se maiores rendimentos. Assim, pode-se dizer que a amêndoa de pêssego possui pequena quantidade de compostos voláteis, os quais são obtidos por hidrodestilação ( $0,17 \pm 0,02$  %).

A extração por Mac promoveu rendimentos inferiores à extração Sox, sendo que todas as frações apresentaram rendimentos sem diferença significativa ao obtido na HD (tabela 9 e figura 8). Os baixos rendimentos obtidos no extrato bruto e nas frações da Mac se devem provavelmente ao uso de baixas temperaturas no processo, ao contrário do que acontece com a extração Sox. Assim, a tensão superficial e viscosidade dos solventes permanecem relativamente altas, dificultando o acesso aos compostos solúveis da matriz e reduzindo o rendimento, mesmo que sejam utilizados os mesmos solventes que em Sox.

A tabela 10 apresenta as médias, desvios padrões e resultados do teste de Tukey do rendimento global ( $X_0$ ) da ESC de óleo de amêndoa de pêssego em função das diferentes condições empregadas de pressão (P), temperatura (T) e respectivas massas específicas do CO<sub>2</sub> ( $\rho$ ), obtida a partir de uma planilha construída baseada na equação de Angus et al. (1976).

Tabela 10 Rendimento em óleo ( $X_0$ ) e massas específicas do  $\text{CO}_2$  ( $\rho$ ) obtidos nas extrações supercríticas do óleo de amêndoa de pêssego variando pressão (P) e temperatura (T) na vazão de  $\text{CO}_2$  de 8,3 g/min

T (°C)	P (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>(2)</sup>	$X_0$ (% b.s.) <sup>(1)</sup>
30	100	772	14,1 <sup>a</sup> ± 0,3
40	100	629	13,0 <sup>a</sup> ± 0,8
50	100	385	3,80 <sup>d</sup> ± 0,08
30	200	890	21 <sup>bc</sup> ± 1
40	200	840	19 <sup>c</sup> ± 1
50	200	784	15,0 <sup>a</sup> ± 0,7
30	300	948	21,9 <sup>b</sup> ± 0,6
40	300	910	23,0 <sup>b</sup> ± 0,8
50	300	871	23,5 <sup>b</sup> ± 0,4

<sup>(1)</sup> Letras iguais não diferem significativamente ( $p < 0,05$ );

<sup>(2)</sup> ANGUS et al., 1976.

A tabela 10 informa que o maior rendimento obtido para a ESC de óleo de amêndoa de pêssego foi de 23,5 ± 0,4 % para a condição de 300 bar e 50 °C, estatisticamente igual aos demais rendimentos obtidos na pressão de 300 bar e ao obtido a 200 bar e 30 °C. Já o menor rendimento obtido foi de 3,80 ± 0,08 % para a condição de 100 bar e 50 °C.

Avaliando a condição isotérmica de 30 °C o rendimento aumenta de 14,1 ± 0,3 % para 21,9 ± 0,6 % (tabela 10) quando as pressões de extração utilizadas se elevam de 100 bar para 300 bar, respectivamente. O mesmo comportamento é observado na temperatura de 40 °C e 50 °C, onde o rendimento aumenta com o aumento da pressão de operação. Assim, o rendimento aumentou com a pressão de operação e isto se dá devido ao aumento da massa específica do solvente supercrítico, aumentando o poder de solvatação deste (BRUNNER, 1994) nos compostos extraíveis do óleo de amêndoa de pêssego.

Brunner (1994) afirma que o poder de solvatação do solvente supercrítico aumenta com a diminuição da temperatura, enquanto que a pressão de vapor do soluto aumenta com a temperatura, aumentando assim sua solubilização. Conforme a tabela 10 na condição de pressão de 100 bar o rendimento diminui de 14,1 ± 0,3 % para 3,80 ± 0,08 % com o aumento da temperatura de extração de 30 °C para 50 °C, devido a diminuição da massa específica do solvente de 772 kg/m<sup>3</sup> para 385 kg/m<sup>3</sup> (tabela 10).

O mesmo comportamento de diminuição de rendimento com o aumento da temperatura é observado para as extrações realizadas a 200 bar. Porém, um comportamento

contrário pode ser observado para a pressão de operação de 300 bar. O aumento da temperatura de 30 °C para 50 °C ocasiona um aumento do rendimento de  $21,9 \pm 0,6$  % para  $23,5 \pm 0,4$  % (tabela 10), embora não significativo estatisticamente. A tabela 11 apresenta a ANOVA para os resultados de rendimento em função das variáveis temperatura e pressão.

Tabela 11 ANOVA para avaliação dos efeitos da temperatura (T) e pressão (P) sobre o rendimento de ESC de óleo de amêndoa de pêssego

Efeito	SQ <sup>(1)</sup>	F <sup>(2)</sup>	p <sup>(3)</sup>
(1) T (°C)	83,927	28,88	0,00003
(2) P (bar)	479,49	164,99	0,00000
Interação (1)*(2)	71,33	49,09	0,00001
Erro	17,44	-	-
SQ <sup>(1)</sup> total	652,18	-	-

<sup>(1)</sup> SQ = soma dos quadrados; <sup>(2)</sup> F = estatística de teste; <sup>(3)</sup> p = probabilidade.

Segundo a ANOVA (tabela 11) a temperatura ( $p = 0,00003$ ), a pressão ( $p=0,00000$ ) e o efeito da interação da pressão + temperatura ( $0,00001$ ) apresentaram efeito significativo no rendimento global de ESC de óleo de amêndoa de pêssego, ao nível de 5 % de significância. O efeito da interação da pressão + temperatura indica que o efeito da pressão depende da temperatura e vice-versa. Ou seja, por exemplo: para dada faixa de temperatura o rendimento global de ESC se comporta de determinada forma com o aumento da pressão.

Aplicando-se o Teste de Tukey verificou-se que, nas condições isotérmicas de 30 °C, 40 °C e 50 °C, respectivamente, todos os rendimentos diferiram significativamente, com exceção dos rendimentos obtidos a 30 °C e pressões de 200 bar e 300 bar. Já avaliando os rendimentos em condições isobáricas, na pressão de 300 bar todos os rendimentos foram iguais estatisticamente quando se variou a temperatura de operação. Já a 100 bar e 200 bar, todos diferiram significativamente quando aumentou-se a temperatura de 40 °C para 50 °C (representado pelas letras na tabela 10).

A figura 9 apresenta a superfície de resposta da influência da temperatura e da pressão no rendimento de ESC.

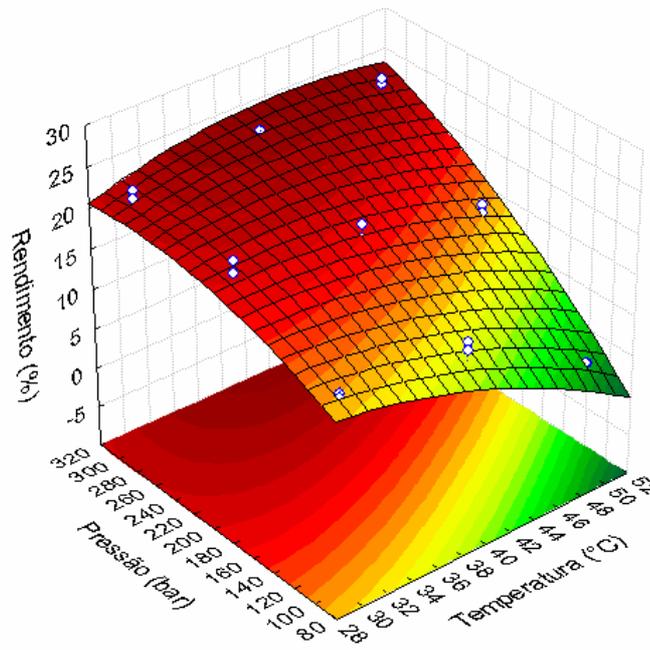


Figura 9 Superfície de resposta da influência da temperatura e da pressão no rendimento global da extração supercrítica do óleo de amêndoa de pêsego

A superfície da figura 9 confirma que os maiores rendimentos em óleo na ESC de óleo de amêndoa de pêsego são obtidos em pressões acima de 280 bar e em temperaturas entre 34 °C e 50 °C.

Para representar a dependência do rendimento do processo com a temperatura ( $x_1$ ) e a pressão ( $x_2$ ), ou seja,  $X_0 = f(x_1, x_2)$ , uma equação polinomial de segunda ordem foi usada, conforme a equação (20) (MONTGOMERY, 2005):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (20)$$

Onde:

$y$  = resposta experimental ( $X_0$ );

$\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$ , e  $\beta_{ij}$  = coeficientes de regressão;

( $x_i$ ) e ( $x_j$ ) = variáveis independentes (temperatura e pressão).

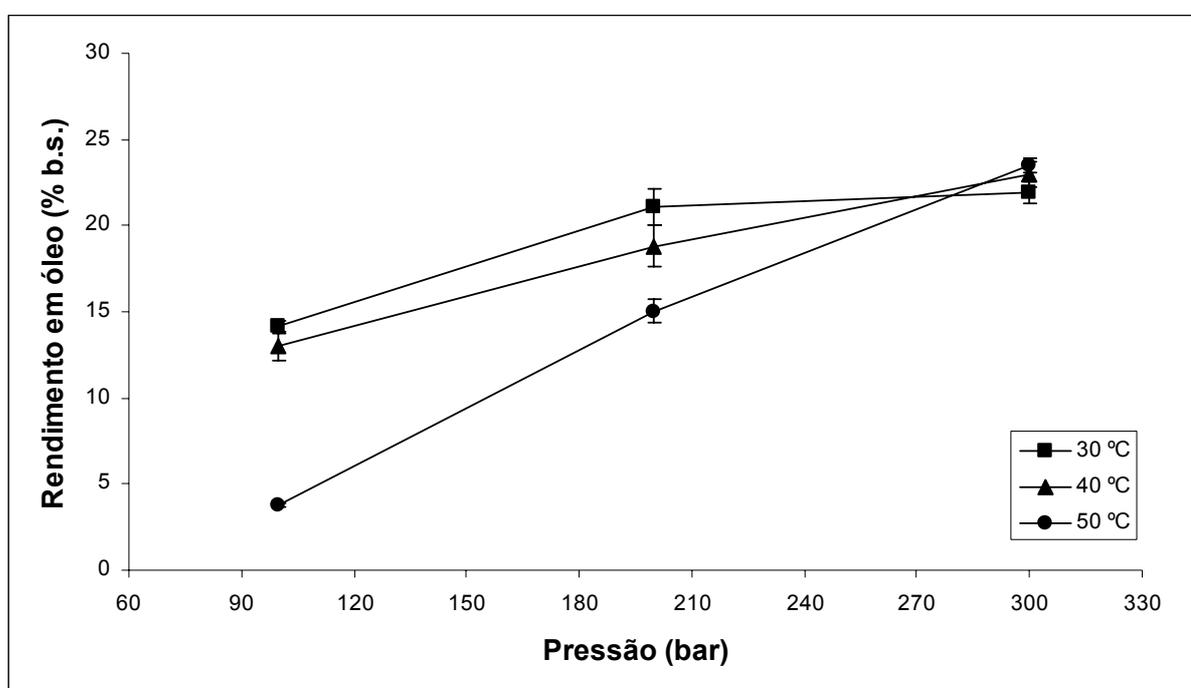
Assim, o modelo com os termos linear, quadrático e de interação entre as variáveis é representado pela equação (21):

$$X_0 = 6,6780 + 0,50484T - 0,16849T^2 + 0,01332P - 0,00018P^2 + 0,00299TP \quad (21)$$

A equação (21), obtida a partir da superfície de resposta, pode ser aplicada para prever valores de  $X_0$  obtidos em outras condições de temperatura e pressão, mas que estejam dentro da faixa avaliada neste estudo.

Ainda na tabela 10, o aumento do rendimento com a temperatura se deve ao aumento da pressão de vapor do soluto que supera o efeito da diminuição da massa específica do solvente, promovendo uma maior solubilização do soluto no solvente supercrítico. Em altas pressões, a mudança da massa específica com a temperatura é moderada, então o aumento na pressão de vapor é o fator dominante. Já a baixas pressões a perda do poder de solvatação do solvente induzido pela massa específica mais baixa prevalece (BRUNNER, 1994). Sendo assim, para a condição de 100 bar ocorre uma maior variação da massa específica do solvente supercrítico com a temperatura e o efeito dominante sobre o rendimento da extração é o da massa específica do  $\text{CO}_2$ . Entretanto, na pressão de 300 bar a massa específica do  $\text{CO}_2$  varia menos e a pressão de vapor do soluto exerce maior influência sobre o rendimento. Estes dois efeitos contrários resultam na inversão das isotermas de rendimento, fenômeno conhecido como retrogradação.

A figura 10 apresenta as isotermas de rendimento global da ESC de óleo de amêndoa de pêsego em função da pressão de operação conforme os dados da tabela 10.



\*Pontos experimentais unidos por linhas somente para melhor observação da faixa de inversão das isotermas.

Figura 10 Gráfico da inversão das isotermas de extração supercrítica de óleo de amêndoa de pêsego

A inversão das isotermas apresentada na figura 10 indica que o fenômeno de retrogradação na ESC de óleo de amêndoa de pêssego ocorre entre as pressões de 270 bar e 290 bar. Embora os rendimentos obtidos a 300 bar não apresentem diferença significativa, a 200 bar isto ocorre, indicando que a inversão é obtida no intervalo sugerido. Deste modo, para pressões abaixo de 270 bar, o efeito da massa específica é dominante e em pressões acima da faixa de inversão é o efeito da pressão de vapor do soluto que domina o processo de transferência de massa, conforme já explicado.

Özkal et al. (2005b) obteve a pressão de inversão entre 200 bar e 300 bar para o óleo de avelã. Segundo Kitzberger et al. (2007), a inversão das isotermas de 30 °C, 40 °C e 50 °C para o extrato de cogumelo shiitake ocorre na região de 150 bar a 200 bar. As pressões de inversão obtidas tanto para o óleo de amêndoa de pêssego como para o óleo de avelã são baixas quando comparadas as obtidas por Goodrum e Kilgo (1987) para óleo de amendoim (350 bar), King e Bott (1995) para óleo de soja (300 MPa), e Palazoglu e Balaban (1998) para óleo de pistache (280 bar a 340 bar) (ÖZKAL et al., 2005b). Esta discrepância pode ter ocorrido devido à diferença entre a composição dos óleos, ou seja, pela influência dos grupos funcionais e da estrutura dos ácidos graxos presentes no soluto sobre a pressão de vapor dos diferentes óleos, e, portanto na solubilidade destes no solvente supercrítico. Tanto o óleo de amêndoa de pêssego como o óleo de avelã contêm maiores quantidades de ácido oléico (em torno de 70 % e 80 %, respectivamente) quando comparado com os demais citados (amendoim: 35 % a 72 % - TAKEMOTO et al., 2001; soja e pistache:  $\approx$  24 % - SOUZA et al., 2007).

Para pressões menores que a pressão de inversão a menor temperatura (30°C) implica em maior rendimento e para pressões maiores que a pressão de inversão ocorre o contrário. Para averiguar significância dos efeitos da temperatura e da pressão no rendimento sem a interferência do efeito da inversão das isotermas, foi realizada uma segunda análise estatística dos valores de  $X_0$  para a faixa de pressão abaixo do ponto de inversão das isotermas, na região onde o efeito da massa específica do solvente sobre  $X_0$  é dominante. A ANOVA para avaliar a influência da temperatura nas pressões de 100 bar e 200 bar no rendimento de ESC de óleo de amêndoa de pêssego está apresentada na tabela 12.

Através dos dados de  $p$  na tabela 12, reforça-se o efeito da inversão das isotermas na interação pressão + temperatura. Ou seja, através da ANOVA abaixo da faixa de inversão das isotermas, o efeito da pressão é praticamente independente da temperatura. Assim, o efeito da interação pressão + temperatura é menor ( $p = 0,04087$ ) do que quando analisada a faixa global, de 100 bar a 300 bar.

Tabela 12 ANOVA para avaliação do efeito da temperatura nas pressões de 100 bar e 200 bar sobre o rendimento de ESC de óleo de amêndoa de pêssego

Efeito	SQ <sup>(1)</sup>	F <sup>(2)</sup>	p <sup>(3)</sup>
(1) Temperatura (°C)	148,83	49,27	0,00007
(2) Pressão (bar)	191,92	127,01	0,00001
Interação (1)*(2)	9,46	6,26	0,04087
Erro	10,58		
SQ <sup>(1)</sup> total	360,78		

<sup>(1)</sup> SQ = soma dos quadrados; <sup>(2)</sup> F = estatística de teste; <sup>(3)</sup> p = probabilidade.

A figura 11 apresenta o gráfico de superfície de resposta do comportamento do rendimento global em função da temperatura de extração nas pressões de 100 bar e 200 bar, onde a região mais escura representa a região de maior rendimento.

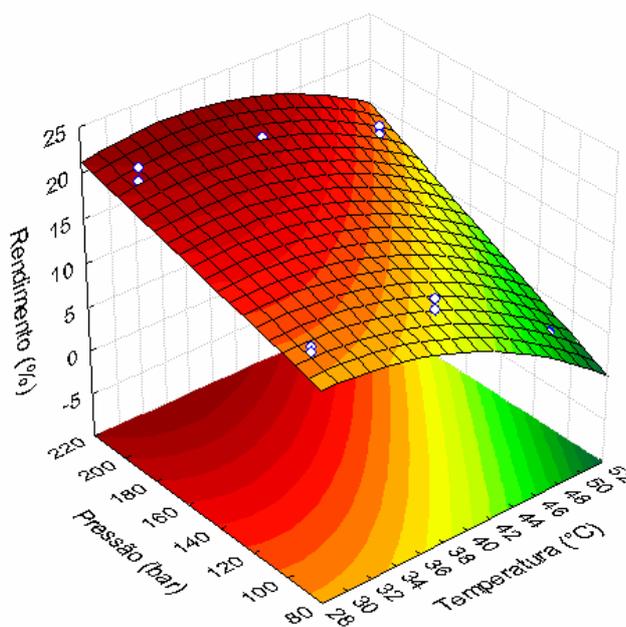


Figura 11 Superfície de resposta da influência da temperatura nas pressões de 100 bar e 200 bar no rendimento global da extração supercrítica do óleo de amêndoa de pêssego

A superfície apresentada na figura 11 indica que os maiores rendimentos são obtidos na maior pressão (200 bar) e temperaturas de 30 °C a 40 °C.

O modelo com os termos linear, quadrático e de interação entre as variáveis para a faixa de pressão de 100 bar a 200 bar é representado pela equação (22):

$$X_0 = -4,872466 + 1,1734797T - 0,023855T^2 - 0,00701P + 0,002174TP \quad (22)$$

A partir dos resultados de ANOVA realizada separadamente (tabela 12, figura 11 e equação (22)), pode-se dizer que a análise estatística é de fundamental importância, porém deve-se primeiramente ter o conhecimento da fenomenologia do processo.

Como os rendimentos obtidos na extração Sox foram superiores aos de ESC, pode-se considerar a possibilidade de utilização de um solvente orgânico como co-solvente na ESC de óleo de amêndoa de pêssego a fim de melhorar o rendimento de óleo, ampliando o espectro de compostos solubilizados pelo solvente. Pelo fato de o CO<sub>2</sub> ser apolar, ele extrai preferencialmente compostos apolares. Assim, a adição de um co-solvente com característica polar junto à ESC irá fazer com que compostos polares não extraídos pelo CO<sub>2</sub> puro passem a ser solubilizados pela mistura de CO<sub>2</sub> e co-solvente. Desta forma, conforme os resultados obtidos nas técnicas convencionais, os solventes que proporcionaram maior rendimento são o etanol, o acetato de etila e o diclorometano, podendo ser solventes adequados para auxiliar na extração de compostos de natureza polar na ESC com CO<sub>2</sub>.

Com o intuito de aumentar o rendimento e o espectro de constituintes do óleo de amêndoa de pêssego obtido através de ESC, utilizou-se etanol como co-solvente ao CO<sub>2</sub> nas concentrações de 2 % e 5 % em relação à massa de CO<sub>2</sub> empregada para a condição de maior rendimento obtido na ESC com CO<sub>2</sub> puro (300 bar e 50 °C). Além dos altos rendimentos obtidos através de Sox, o EtOH pode ser indicado como co-solvente de ESC por ser comumente empregado em indústrias alimentícias, devido a sua atoxicidade. Os resultados de ESC com aplicação de etanol estão apresentados na tabela 13.

Tabela 13 Rendimento em óleo (X<sub>0</sub>) e concentrações dos co-solventes utilizados nas ESC do óleo de amêndoa de pêssego a 300 bar, 50 °C e vazão de CO<sub>2</sub> de 8,3 g/min

Etanol (% m/m)	X <sub>0</sub> (%) <sup>(1)</sup>
0	23,5 <sup>a</sup> ± 0,4
2	23,8 <sup>a</sup> ± 0,8
5	24 <sup>a</sup> ± 1

<sup>(1)</sup> Letras iguais não diferem significativamente (p < 0,05)

O rendimento da ESC de óleo de amêndoa de pêssego a 300 bar e 50 °C aumenta de 23,5 ± 0,4 % utilizando CO<sub>2</sub> puro para 23,8 ± 0,8 % e 24 ± 1 % quando 2 % e 5 % de etanol

absoluto é utilizado como co-solvente (tabela 13). O aumento no rendimento, embora não estatisticamente significativo, deve-se a maior solubilização de compostos polares pela mistura etanol/CO<sub>2</sub>, já que estes compostos possuem solubilidade limitada no CO<sub>2</sub> puro.

Segundo o Teste de Tukey, os rendimentos obtidos com diferentes concentrações de etanol não apresentaram diferença ao nível de 5 % de significância, ou seja, aplicando-se co-solvente nas concentrações de 2 % e 5 % o rendimento da extração é o mesmo. Estes resultados podem ser justificados de três formas: (1) a concentração de etanol utilizada pode ter sido insuficiente para a obtenção de rendimentos superiores àqueles alcançados quando da utilização de CO<sub>2</sub> puro; (2) como a amêndoa de pêssego possui grande diversidade de compostos com polaridades variadas, a similaridade de rendimento das extrações com e sem co-solvente não indica semelhança no perfil químico dos extratos, como comprovam os resultados do item 5.2.3.4; (3) ao comparar os valores de X<sub>0</sub> obtidos a 300 bar e 50 °C com e sem aplicação de co-solvente com o rendimento em lipídeos observado na tabela 8 (25 ± 2 %), pode-se supor que a massa total de soluto extraível da matéria-prima foi alcançada.

### 5.2.3.2 Determinação do perfil em ácidos graxos dos extratos

As tabelas 14 e 15 apresentam os perfis em ácidos graxos saturados e insaturados, respectivamente, obtidos por cromatografia gasosa do óleo de amêndoa de pêssego obtido nas extrações convencionais, e ESC com CO<sub>2</sub> puro e adição de co-solvente. As figuras 12 e 13 apresentam, respectivamente, os gráficos de barras para os rendimentos relativos dos ácidos graxos saturados esteárico e palmítico, e insaturados oléico e linoléico, em função das técnicas, solventes e condições utilizadas.

De acordo com as tabelas 14 e 15, na fração lipídica da amêndoa de pêssego foram identificados cadeias carbônicas contendo de 8 a 20 carbonos, apresentando de zero a três insaturações.

Os ácidos graxos saturados (tabela 14) representaram entre 8,3 % (Sox-Hx) a 37 % (Mac-H<sub>2</sub>O) do total de ácidos graxos, o que é esperado por se tratar de uma matriz vegetal. De maneira geral o ácido palmítico seguido do esteárico foram os ácidos graxos saturados mais representativos. Os ácidos graxos mirístico e araquídico apresentaram quantidades traços (inferiores a 0,3 %).

Tabela 14 Perfil em ácidos graxos saturados do óleo de amêndoa de pêssgo obtido por extrações convencionais e supercrítica utilizando CO<sub>2</sub> puro e co-solventes

Extração <sup>(1)</sup>	Solvente(s) <sup>(2)</sup>	Ácido graxo (%) <sup>(3)</sup>				
		Mirístico	Palmítico	Estearico	Araquídico	Saturados
Sox	Hx	0,1 ± 0,1	6,0 <sup>a</sup> ± 0,3	2,25 <sup>a</sup> ± 0,09	0,05 ± 0,06	8,3 ± 0,3
Sox	DCM	0	6,31 <sup>a</sup> ± 0,08	2,5 <sup>a</sup> ± 0,1	0,14 ± 0,04	8,9 ± 0,2
Sox	EtOH	0,04 ± 0,05	6,2 <sup>a</sup> ± 0,6	2,4 <sup>a</sup> ± 0,1	0,15 ± 0,01	8,7 ± 0,7
Sox	EtOAc	0,2 ± 0,2	6,2 <sup>a</sup> ± 0,2	2,62 <sup>a</sup> ± 0,06	0,14 ± 0,01	9,1 ± 0,3
Sox	EtOH/ H <sub>2</sub> O	2 ± 2	14,8 <sup>bd</sup> ± 1,3	5,1 <sup>b</sup> ± 0,9	0	21,46 ± 0,06
Sox	Hx/DCM	0	5,63 <sup>a</sup> ± 0,06	2,27 <sup>a</sup> ± 0,08	0,15 ± 0,04	8,04 ± 0,03
Mac	EtOH	0,6 ± 0,1	20,7 <sup>ce</sup> ± 0,3	15,4 <sup>c</sup> ± 0,6	0	36,7 ± 0,1
Mac	Hx	0,11 ± 0,03	8,0 <sup>a</sup> ± 0,7	2,16 <sup>a</sup> ± 0	0,1 ± 0,1	10,3 ± 0,8
Mac	DCM	3 ± 4	11 <sup>ab</sup> ± 2	3,2 <sup>a</sup> ± 0,8	0	17 ± 3
Mac	EtOAc	0	16,7 <sup>cd</sup> ± 0,7	5,11 <sup>b</sup> ± 0,08	0	21,8 ± 0,8
Mac	H <sub>2</sub> O	0,6 ± 0,9	23 <sup>e</sup> ± 6	12,7 <sup>d</sup> ± 0,9	0	37 ± 6
HD	H <sub>2</sub> O	0,7 ± 0,1	21,4 <sup>e</sup> ± 0,1	3,3 <sup>a</sup> ± 0,2	0	25,4 ± 0,2
ESC 30 °C/100 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,07 ± 0,09	6,0 <sup>a</sup> ± 0,4	2,5 <sup>a</sup> ± 0,1	0	8,6 ± 0,7
ESC 40 °C/100 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,04 ± 0,05	6,3 <sup>a</sup> ± 0,1	2,3 <sup>a</sup> ± 0,1	0,1 ± 0,1	8,7 ± 0,6
ESC 50 °C/100 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,3 ± 0,3	9,2 <sup>a</sup> ± 0,2	2,4 <sup>a</sup> ± 0,1	0,05 ± 0,06	11,9 ± 0,3
ESC 30 °C/200 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,03 ± 0,04	5,9 <sup>a</sup> ± 0,1	2,28 <sup>a</sup> ± 0,04	0,1 ± 0,1	8,32 ± 0,04
ESC 40 °C/200 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,02 ± 0,02	6,0 <sup>a</sup> ± 0,4	2,39 <sup>a</sup> ± 0,09	0,14 ± 0	8,6 ± 0,5
ESC 50 °C/200 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,2 ± 0,2	5,9 <sup>a</sup> ± 0,4	2,26 <sup>a</sup> ± 0,04	0,13 ± 0,04	8,4 ± 0,2
ESC 30 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> puro	0	5,9 <sup>a</sup> ± 0,3	2,5 <sup>a</sup> ± 0,5	0,1 ± 0,2	9 ± 1
ESC 40 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,1 ± 0,2	6,0 <sup>a</sup> ± 0,5	2,5 <sup>a</sup> ± 0,1	0,03 ± 0,04	8,7 ± 0,2
ESC 50 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,05 ± 0,07	5,9 <sup>a</sup> ± 0,6	2,5 <sup>a</sup> ± 0,1	0,1 ± 0,1	8,5 ± 0,4
ESC 50 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> + 2 % EtOH	1 ± 1	6,3 <sup>a</sup> ± 0,2	2,4 <sup>a</sup> ± 0,1	0,1 ± 0,1	10 ± 2
ESC 50 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> + 5 % EtOH	4 ± 5	7 <sup>a</sup> ± 1	2,6 <sup>a</sup> ± 0,6	0,2 ± 0,3	14 ± 7

<sup>(1)</sup> Sox = soxhlet; HD = hidrodestilação; Mac = maceração; <sup>(2)</sup> Hx = hexano; DCM = diclorometano; EtOH = etanol; EtOAc = acetato de etila; H<sub>2</sub>O = água; CO<sub>2</sub> = dióxido de carbono; <sup>(3)</sup> Letras iguais em mesma coluna não diferem significativamente (p < 0,05).

Tabela 15 Perfil em ácidos graxos insaturados do óleo de amêndoa de pêssigo obtido por extrações convencionais e supercrítica utilizando CO<sub>2</sub> puro e co-solventes

Extração <sup>(1)</sup>	Solvente(s) <sup>(2)</sup>	Ácido graxo (%) <sup>(3)</sup>				
		Palmitoléico	Oléico	Linoléico	Linolênico	Insaturados
Sox	Hx	0,30 ± 0,04	71,9 <sup>a</sup> ± 0,2	19,5 <sup>ab</sup> ± 0,1	0	91,7 ± 0,3
Sox	DCM	0,3 ± 0,1	72,4 <sup>a</sup> ± 0,4	18,51 <sup>ab</sup> ± 0,08	0	91,2 ± 0,4
Sox	EtOH	0,28 ± 0,01	70,48 <sup>a</sup> ± 0,03	20,5 <sup>ab</sup> ± 0,7	0	91,3 ± 0,7
Sox	EtOAc	0,26 ± 0,04	72 <sup>a</sup> ± 2	19 <sup>ab</sup> ± 1	0,06 ± 0,08	90,9 ± 0,3
Sox	EtOH/ H <sub>2</sub> O	0	52,5 <sup>b</sup> ± 0,3	26,1 <sup>ac</sup> ± 0,3	0	78,55 ± 0,06
Sox	Hx/DCM	0,19 ± 0,03	71,4 <sup>a</sup> ± 0,2	20,3 <sup>ab</sup> ± 0,2	0,06 ± 0,08	91,88 ± 0,08
Mac	EtOH	1,1 ± 0,1	42,2 <sup>c</sup> ± 0,3	18,81 <sup>ab</sup> ± 0,07	1,2 ± 0,2	63,3 ± 0,3
Mac	Hx	0,22 ± 0,05	63 <sup>dc</sup> ± 2	26,1 <sup>ac</sup> ± 0,8	0,1 ± 0,1	89,7 ± 0,8
Mac	DCM	1 ± 1	59 <sup>e</sup> ± 6	23 <sup>ab</sup> ± 10	0,3 ± 0,4	83 ± 3
Mac	EtOAc	0	45,2 <sup>c</sup> ± 0,3	33,0 <sup>c</sup> ± 0,5	0	78,2 ± 0,8
Mac	H <sub>2</sub> O	0,7 ± 0,9	44,1 <sup>c</sup> ± 0,5	18 <sup>ab</sup> ± 4	0,3 ± 0,4	63 ± 6
HD	H <sub>2</sub> O	0	42,3 <sup>c</sup> ± 0,4	32,4 <sup>cd</sup> ± 0,2	0	74,7 ± 0,2
ESC 30 °C/100 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,21 ± 0,08	72,5 <sup>a</sup> ± 0,4	19 <sup>ab</sup> ± 1	0	91,3 ± 0,5
ESC 40 °C/100 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,27 ± 0,03	72,47 <sup>a</sup> ± 0,06	18,6 <sup>ab</sup> ± 0,6	0	91,3 ± 0,5
ESC 50 °C/100 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,6 ± 0,3	67,6 <sup>ad</sup> ± 0,1	19,90 <sup>ab</sup> ± 0,06	0	88,1 ± 0,3
ESC 30 °C/200 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,27 ± 0,04	72,19 <sup>a</sup> ± 0,18	19,2 <sup>ab</sup> ± 0,2	0,05 ± 0,07	91,68 ± 0,03
ESC 40 °C/200 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,29 ± 0,01	72,4 <sup>a</sup> ± 0,3	18 <sup>ab</sup> ± 1	0,14 ± 0,05	91 ± 1
ESC 50 °C/200 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,27 ± 0,04	71,97 <sup>a</sup> ± 0,05	19,2 <sup>ab</sup> ± 0,3	0,19 ± 0,06	91,6 ± 0,2
ESC 30 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,22 ± 0,08	72,7 <sup>a</sup> ± 0,4	19 <sup>ab</sup> ± 1	0	91 ± 1
ESC 40 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,24 ± 0	72,3 <sup>a</sup> ± 0,7	18,6 <sup>ab</sup> ± 0,7	0,2 ± 0,3	91,3 ± 0,2
ESC 50 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,26 ± 0,05	72,9 <sup>a</sup> ± 0,9	18,3 <sup>ab</sup> ± 0,3	0,11 ± 0,15	91,5 ± 0,4
ESC 50 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> + 2 % EtOH	0,3 ± 0,4	70 <sup>a</sup> ± 3	19,5 <sup>ab</sup> ± 0,2	0,3 ± 0,4	90 ± 2
ESC 50 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> + 5 % EtOH	0,9 ± 0,9	68 <sup>a</sup> ± 4	15 <sup>b</sup> ± 3	1,1 ± 0,1	85 ± 6

<sup>(1)</sup> Sox = soxhlet; HD = hidrodestilação; Mac = maceração; <sup>(2)</sup> Hx = hexano; DCM = diclorometano; EtOH = etanol; EtOAc = acetato de etila; H<sub>2</sub>O = água; CO<sub>2</sub> = dióxido de carbono; <sup>(3)</sup> Letras iguais em mesma coluna e para diferentes técnicas não diferem significativamente (p < 0,05).

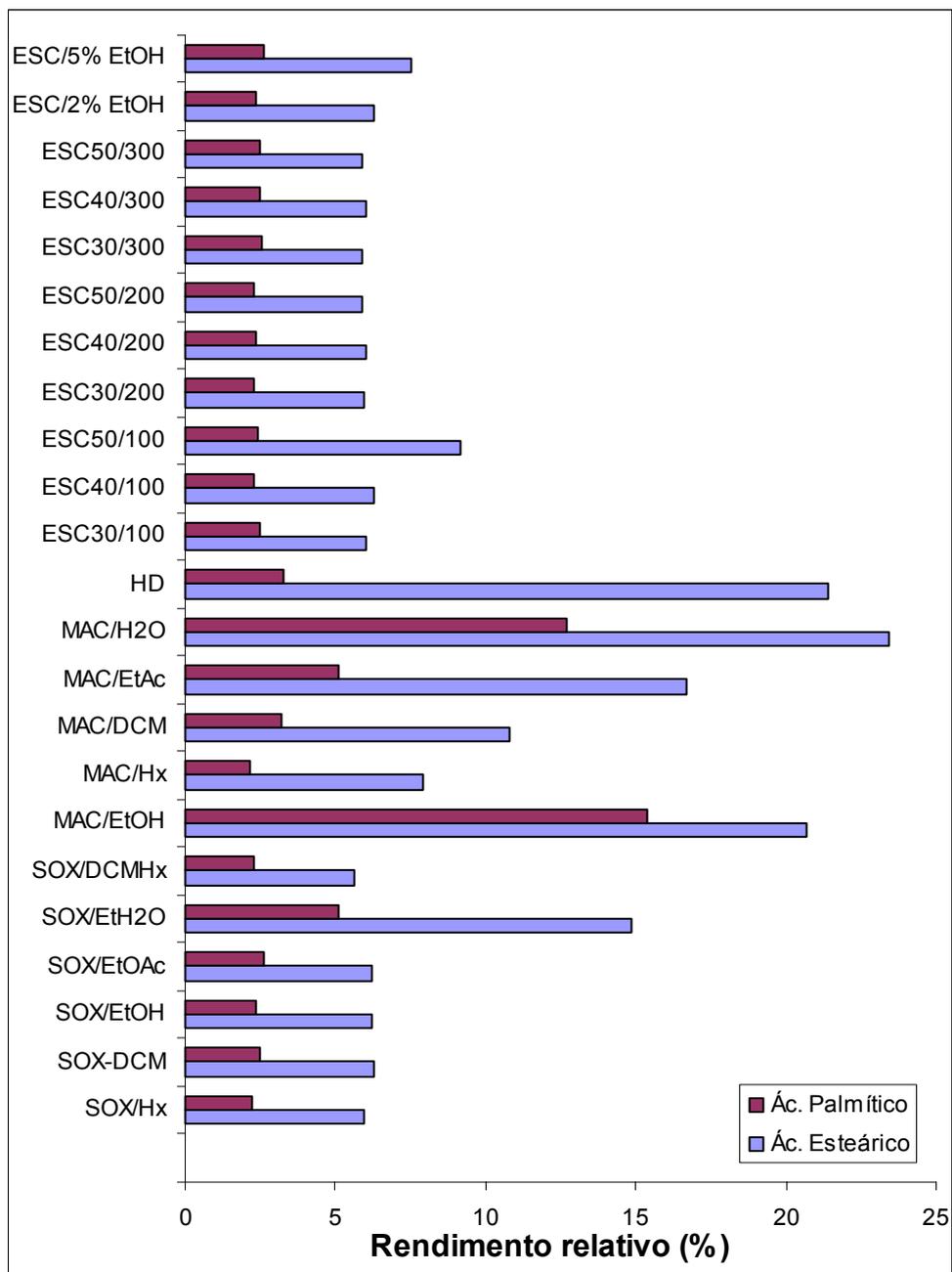


Figura 12 Gráfico de barras para o rendimento relativo dos ácidos graxos saturados esteárico e palmítico em função das técnicas, solventes e condições utilizadas

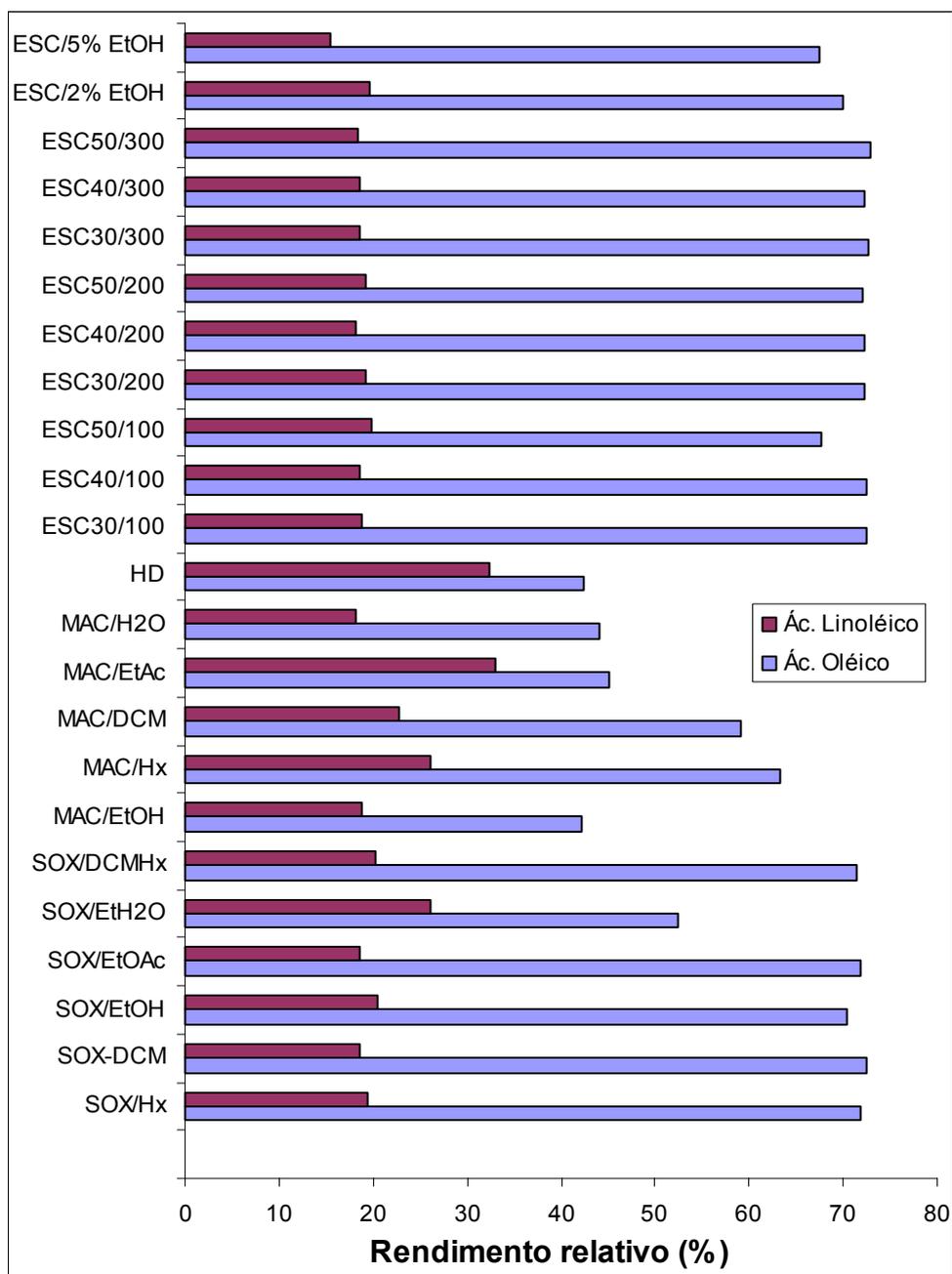


Figura 13 Gráfico de barras para o rendimento relativo dos ácidos graxos insaturados oléico e linoléico em função das técnicas, solventes e condições utilizadas

Ao analisar os perfis de ácidos graxos de cada uma das técnicas convencionais de extração, observaram-se diferenças significativas de rendimento relativo dos ácidos palmítico, esteárico, oléico e linoléico entre uma mesma técnica, principalmente na Mac com fracionamento (tabelas 14 e 15). Na técnica de Sox, essas diferenças foram observadas para os ácidos palmítico, esteárico e oléico com a mistura dos solventes etanol e água em comparação com a utilização dos demais solventes. Na Mac o rendimento relativo destes ácidos graxos

diferiu significativamente em quase todas as frações obtidas com os diferentes solventes. Em princípio estas diferenças de perfis entre uma mesma técnica poderiam aparentar incoerência de dados, visto que os extratos obtidos nestas técnicas não foram inicialmente esterificados e, portanto, a polaridade do solvente só poderia interferir no rendimento de extração e não no fracionamento dos ácidos graxos. Entretanto, diversos fatores podem ter colaborado com esses resultados, são eles:

a) Como a moagem das amêndoas foi realizada antes da secagem, houve exposição da matéria-prima as lipases, enzimas presentes naturalmente na matéria-prima e que degradam os triglicerídeos a ácidos graxos;

b) A secagem foi realizada a 30 °C, temperatura baixa para inativação dessas enzimas;

c) A moagem e a secagem prolongada favoreceram o processo de oxidação, que proporciona degradação dos triglicerídeos;

d) A técnica de Mac foi realizada com a imersão das amêndoas em etanol durante 7 dias, o que também proporciona uma limitada esterificação dos triglicerídeos;

e) Um óleo é caracterizado como uma mistura complexa de triglicerídeos, os quais são compostos de diferentes composições de ácidos graxos e, então, a polaridade dos solventes pode favorecer a extração de certos triglicerídeos ricos em específicos ácidos graxos.

De acordo com as justificativas citadas para que se houvesse esterificação “natural” dos ácidos graxos presentes na amêndoa de pêssego, pode-se dizer que as diferenças entre os rendimentos relativos dos ácidos graxos em uma mesma técnica convencional de extração (tabelas 14 e 15) foram influenciadas pela polaridade do solvente ou mistura de solventes utilizados, conforme melhor relatado a seguir.

Nas extrações utilizando solventes de alta polaridade ( $> 4,4$ ) promoveu-se a maior extração de ácido palmítico, como por exemplo, quando se utilizou água como solvente como na Mac-H<sub>2</sub>O ( $23 \pm 0,6$  %) e HD ( $21,4 \pm 0,1$  %), teores estatisticamente iguais a Sox-EtOH/H<sub>2</sub>O, Mac-EtOH e Mac-EtOAc, conforme a tabela 14. Já as menores concentrações foram obtidas quando se utilizou solventes menos polares (como Sox-Hx/DCM:  $5,63 \pm 0,06$  % e ESC:  $5,9 \pm 0,6$  % a  $9,2 \pm 0,2$  %), teores não significativamente diferentes a todas as ESC restantes, todas Sox com solventes puros, Mac-DCM e Mac-Hx.

Ainda na tabela 14, pode-se observar um comportamento semelhante para o ácido esteárico, o qual foi extraído em maiores concentrações na Mac-EtOH ( $15,4 \pm 0,6$  %), solvente com polaridade alta. Os menores rendimentos deste ácido graxo é obtido nas extrações Sox com solventes puros ( $2,25 \pm 0,09$  % a  $2,62 \pm 0,06$  %), Mac-Hx ( $2,15 \pm 0$  %),

Mac-DCM ( $3,2 \pm 0,8$  %) e em todas as ESC ( $2,26 \pm 0,04$  % a  $2,6 \pm 0,6$  %), solventes de polaridade média a nula, todos estatisticamente iguais.

As moléculas dos triglicerídeos e ácidos graxos podem ter simultaneamente uma parte polar e uma parte apolar e se as moléculas forem suficientemente grandes, cada uma destas partes pode apresentar as respectivas características de solubilidade. As partes polares dissolvem-se em água e outros solventes polares, como o etanol; as apolares dissolvem-se em solventes apolares, como o CO<sub>2</sub> (MORRISON; BOYD, 1981).

Os ácidos graxos saturados palmítico e esteárico possuem cadeia apolar de carbonos de 16 e 18 carbonos e ligações simples, conferindo maior polaridade de suas moléculas quando comparados com os demais ácidos graxos, principalmente os insaturados, justificando a maior extração destes quando se utiliza solventes mais polares.

Conforme a tabela 15, a fração lipídica da amêndoa de pêssego apresentou predominância de ácidos graxos insaturados, de 63 % para Mac-H<sub>2</sub>O a 91,88 % para Sox-Hx/DCM. Os ácidos graxos insaturados predominantes foram o oléico ( $42,2 \pm 0,3$  % a  $72,9 \pm 0,9$  %) e o linoléico ( $15 \pm 3$  % a  $32,4$  %), ressaltando-se o elevado conteúdo de ácido oléico principalmente nas ESC. Os ácidos graxos palmitoléico e linolênico apresentaram quantidades traços (inferiores a 0,9 %).

As extrações Sox e ESC, em geral, não apresentaram diferença significativa quanto ao teor de ácido oléico, sendo as melhores técnicas para a maior obtenção deste ácido graxo. Neste caso, o efeito pressão/temperatura provavelmente foi superior ao efeito da polaridade do solvente na extração deste ácido graxo, presente em altas quantidades na amêndoa de pêssego como já relatado na literatura (RAHMA; EL-AAL, 1988; CALGAROTO et al., 2005; BERACA, 2006).

O ácido oléico é um ácido carboxílico de cadeia longa, possuindo 18 carbonos na sua estrutura. O ácido oleico participa do nosso metabolismo desempenhando um papel fundamental na síntese dos hormônios. O ácido oléico tem ação no organismo humano para a redução dos triglicerídeos, do colesterol LDL, do colesterol total e do índice glicêmico no sangue (SPECHER, 1981).

Já para o ácido linoléico (tabela 15), quando se utilizou um solvente polar (EtOH) a 5 % como co-solvente a ESC, houve uma diminuição em seu teor ( $15 \pm 3$  %), embora não estatisticamente significativo. Além disso, o uso da técnica de Mac com um solvente de polaridade intermediária a baixa, como o EtOAc e Hx (teores estatisticamente iguais), proporcionou a maior concentração ( $33,0 \pm 0,5$  % - tabela 15) desse ácido graxo. Nestes casos, o efeito da baixa polaridade dos solventes foi predominante na extração deste ácido

graxo, de cadeia longa (18 carbonos) e 2 insaturações, o que o caracteriza como bastante apolar perante os demais ácidos graxos.

O teor de ácido linoléico obtido por Mac-EtOAc é estatisticamente igual ao apresentado pela HD. Mesmo a água sendo um solvente de alta polaridade. A existência de insaturação na cadeia carbônica provoca uma diminuição no ponto de fusão do composto (MORRISON; BOYD, 1981), o que justifica o alto rendimento obtido neste caso, devido a temperatura de operação alta quando comparada as outras técnicas de extração, além de poder extrair este componente por arraste.

O ácido linoléico é importante do ponto de vista nutricional, visto que é considerado ácido graxo essencial, portanto não produzido pelo metabolismo animal, devendo ser administrado através da alimentação (TURATTI, 2000). O ácido linoléico, um ácido graxo essencial pertencente ao grupo dos ácidos graxos ômega 6, tem importância na preservação e no desenvolvimento do sistema nervoso, além de ser essencial ao desempenho das funções fisiológicas do organismo humano. Como benefícios para a saúde, o ômega 6 pode reduzir os níveis de colesterol LDL e do colesterol total (FAGUNDES, 2002).

Os teores obtidos de ácidos oléico e linoléico para todas as amostras enquadram-se na faixa de valores adotados tanto pelo regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais quanto pela comissão do Codex Alimentarius para óleo de amendoim (35 % a 72 %; 13 % a 45 %) (BRASIL, 1999; CODEX ALIMENTARIUS, 1993).

A tabela 16 apresenta a composição de ácidos graxos palmítico, palmitoléico, oléico e linoléico de diferentes óleos vegetais.

Em comparação com outras fontes de óleos vegetais (tabela 16), o óleo de amêndoa de pêssego caracteriza-se por apresentar teor relativamente baixo do ácido graxo saturado palmítico, baixo teor do ácido graxo insaturado palmitoléico, teores elevados de ácidos graxos monoinsaturados (oléico) e teor intermediário do ácido graxo polinsaturado linoléico. Sua composição em ácidos graxos é muito próxima ao óleo de oliva, principalmente quanto aos altos níveis de ácido oléico, e ao óleo de amêndoas, principalmente quanto aos teores de ácido linoléico. Ainda, o perfil em ácidos graxos óleo de amêndoa de pêssego, principalmente se tratando do teor de oléico e linoléico, se apresenta muito semelhante ao óleo de avelã (80 % e 11 %, respectivamente – Özkal et al., 2005b) e amêndoa da castanha do caju (60 % e 19 %, respectivamente – Men de Sá Filho et al., 1991).

Tabela 16 Composição dos ácidos graxos palmítico, palmitoléico, oléico e linoléico de diferentes óleos vegetais

Produto	Ácidos graxos (%)				Fonte
	Palmítico	Palmitoléico	Oléico	Linoléico	
Óleo de algodão	-	0,1 - 1,5	12,4 – 20,0	48,6 – 58,7	TANGO et al., 2004
Óleo de amendoim	9,5 – 16,8	-	42,5 – 50,9	26,2 – 43,6	ZULLO et al., 1993
Óleo de amêndoas	4,0 – 13,0	0,2 – 0,8	43,0 – 70,0	20,0 – 34,0	CAMPESTRE, 2007
Óleo de gergelim	8,4 – 10,0	0,1 – 2,0	31,0 – 48,0	36,0 – 52,0	TANGO et al., 2004
Óleo de girassol	5,0 – 6,5	0,1 – 0,3	18,0 – 36,0	56,0 – 72,0	TANGO et al., 2004
Óleo de oliva	11,0 – 19,0	1,0 – 3,5	61,0 – 71,0	11,0 – 17,0	TANGO et al., 2004
Óleo de milho	9,6 – 14,5	-	32,4 – 46,3	38,7 – 52,2	TANGO et al., 2004
Óleo de soja	9,3 – 12,5	-	19,9 – 25,0	54,4 – 61,5	CAMPESTRE, 2007

A tabela 17 apresenta ANOVA para avaliação do efeito da temperatura e da pressão de ESC sobre o teor de ácido oléico do óleo de amêndoa de pêssego.

Segundo a ANOVA (tabela 17) a temperatura ( $p = 0,02053$ ), a pressão ( $p = 0,02109$ ) e o efeito da interação da pressão + temperatura ( $0,00303$ ) apresentaram efeito significativo no rendimento de ácido oléico, ao nível de 5 % de significância, através de ESC de óleo de amêndoa de pêssego.

Tabela 17 ANOVA para avaliação do efeito da temperatura (T) e pressão (P) de ESC sobre o teor de ácido oléico do óleo de amêndoa de pêssego

Efeito	SQ <sup>(1)</sup>	F <sup>(2)</sup>	p <sup>(3)</sup>
(1) Temperatura (°C)	10,10	5,47	0,02053
(2) Pressão (bar)	10,01	5,41	0,02109
Interação (1)*(2)	12,65	13,69	0,00303
Erro	11,09	-	-
SQ <sup>(1)</sup> total	43,84	-	-

<sup>(1)</sup> SQ = soma dos quadrados; <sup>(2)</sup> F = estatística de teste; <sup>(3)</sup> p = probabilidade.

A figura 14 apresenta a superfície de resposta da influência da temperatura e pressão de ESC no rendimento de ácido oléico.

A superfície de resposta (figura 14) indica que os maiores teores de ácido oléico são obtidos até 32 °C em todas as pressões do intervalo apresentado, de 32 °C a 44 °C em

pressões acima de 160 bar e, acima desta temperatura, os teores máximos de ácido oléico são obtidos apenas nas pressões máximas (acima de 240 bar).

O modelo com os termos linear, quadrático e de interação entre as variáveis (T e P) no teor de ácido oléico (TAO) é representado pela equação (23):

$$TAO = 70,7117 + 0,253T - 0,0073T^2 - 0,0236P - 0,00005P^2 + 0,0013TP \quad (23)$$

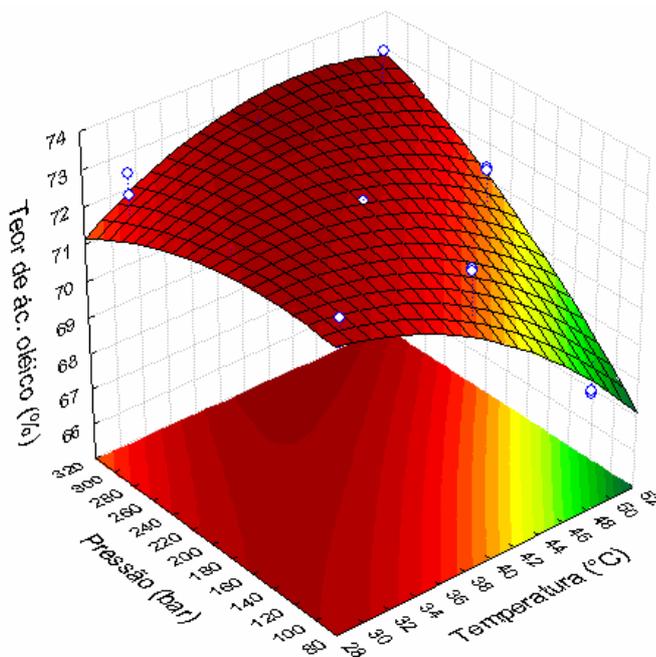


Figura 14 Superfície de resposta da influência da temperatura e pressão no teor de ácido oléico na extração supercrítica do óleo de amêndoa de pêsego

A equação (23), obtida a partir da superfície de resposta, pode ser aplicada para prever teores de ácido oléico em outras condições de temperatura e pressão, mas que estejam dentro da faixa avaliada neste estudo.

A tabela 18 apresenta ANOVA para avaliação do efeito da temperatura e da pressão de ESC sobre o teor de ácido linoléico do óleo de amêndoa de pêsego.

Segundo a ANOVA apresentada na tabela 18, nenhum dos fatores (temperatura, pressão e interação entre ambos) teve efeito significativo no rendimento de ácido linoléico, ao nível de 5 % de significância, através de ESC de óleo de amêndoa de pêsego.

Tabela 18 ANOVA para avaliação do efeito da temperatura (T) e pressão (P) de ESC sobre o teor de ácido linoléico do óleo de amêndoa de pêsego

Efeito	SQ <sup>(1)</sup>	F <sup>(2)</sup>	p <sup>(3)</sup>
(1) Temperatura (°C)	1,26403	0,996642	0,397713
(2) Pressão (bar)	1,03170	0,813456	0,466340
Interação (1)*(2)	0,95911	1,512447	0,242333
Erro	7,60975		
SQ <sup>(1)</sup> total	10,86460		

<sup>(1)</sup> SQ = soma dos quadrados; <sup>(2)</sup> F = estatística de teste; <sup>(3)</sup> p = probabilidade.

### 5.2.3.3 Determinação do teor de fenólicos totais

Os compostos fenólicos são os principais responsáveis pela atividade antioxidante de extratos de produtos naturais. Embora não deva caracterizar completamente a atividade antioxidante a determinação do conteúdo de fenólicos totais através do método de Folin-Ciocalteu representa uma boa estimativa da atividade antioxidante de amostras de alimentos (ROGINSKY; LISSI, 2005).

A tabela 19 apresenta os resultados da determinação do teor de fenólicos totais (TFT) dos óleos de amêndoa de pêsego obtidos pelas técnicas convencionais de extração e por ESC com CO<sub>2</sub> puro e com co-solvente.

A tabela 19 informa que o extrato obtido por Sox quando se utilizou EtOH como solvente apresentou o melhor TFT ( $128 \pm 5$  %). O etanol absoluto é o melhor solvente para a extração de compostos antioxidantes, pois, devido a sua característica polar, o EtOH promove a extração de compostos como os ácidos fenólicos (BISCAIA, 2007) e, assim, se confirma sua indicação como co-solvente ao CO<sub>2</sub> em ESC.

Altos TFT também foram obtidos na fração de EtOH e de Hx da Mac ( $83 \pm 3$  % e  $93 \pm 5$  %, respectivamente – tabela 19), solventes de polaridade alta e nula. Estes valores foram similares aos encontrados por Kornsteiner et al. (2006) para óleo de nozes pecans (128 mg GAE/g) e óleo de pistaches (86 mg GAE/g), obtidos por extração soxhlet utilizando éter como solvente. Porém, os rendimentos globais de extração apresentados na tabela 9 indicam baixos rendimentos para a técnica de Mac, enquanto a Sox com EtOH apresenta o maior rendimento. Assim, quando se deseja aliar o teor de fenólicos totais e rendimento dos extratos, pode-se dizer que a melhor opção é através da extração Sox com EtOH.

Tabela 19 Concentração de fenólicos totais dos óleos de amêndoa de pêsego obtidos pelas extrações convencionais e ESC com CO<sub>2</sub> puro e com co-solvente

Extração <sup>(1)</sup>	Solvente(s) <sup>(2)</sup>	Teor de fenólicos totais (mg GAE/g) <sup>(3)</sup>
Sox	Hx	50 <sup>a</sup> ± 5
Sox	DCM	22 <sup>bcd</sup> ± 3
Sox	EtOH	128 <sup>e</sup> ± 5
Sox	EtAc	13,1 <sup>bf</sup> ± 0,9
Sox	EtOH/ H <sub>2</sub> O	0,3 <sup>g</sup> ± 0,1
Sox	Hx/DCM	14 <sup>bcd</sup> ± 3
Mac	EtOH	83 <sup>h</sup> ± 3
Mac	Hx	93 <sup>h</sup> ± 5
Mac	DCM	0,3 <sup>g</sup> ± 0,1
Mac	EtOAc	0,3 <sup>g</sup> ± 0,1
Mac	H <sub>2</sub> O	4,4 <sup>cfg</sup> ± 0,9
HD	H <sub>2</sub> O	-
ESC 30 °C/100 bar	CO <sub>2</sub> puro	14 <sup>bcd</sup> ± 2
ESC 40 °C/100 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,27 <sup>g</sup> ± 0,06
ESC 50 °C/100 bar	CO <sub>2</sub> puro	0,18 <sup>g</sup> ± 0,07
ESC 30 °C/200 bar	CO <sub>2</sub> puro	7 <sup>fg</sup> ± 2
ESC 40 °C/200 bar	CO <sub>2</sub> puro	31 <sup>d</sup> ± 2
ESC 50 °C/200 bar	CO <sub>2</sub> puro	6,4 <sup>fg</sup> ± 0,1
ESC 30 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> puro	26 <sup>di</sup> ± 5
ESC 40 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> puro	27 <sup>di</sup> ± 4
ESC 50 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> puro	31 <sup>d</sup> ± 8
ESC 50 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> + 2 % EtOH	32 <sup>d</sup> ± 3
ESC 50 °C/300 bar	CO <sub>2</sub> + 5 % EtOH	34 <sup>d</sup> ± 4

<sup>(1)</sup> Sox = soxhlet; Mac = maceração; HD = hidrodestilação; <sup>(2)</sup> Hx = hexano; DCM = diclorometano; EtOH = etanol; EtOAc = acetato de etila; H<sub>2</sub>O = água; CO<sub>2</sub> = dióxido de carbono; <sup>(3)</sup> Letras iguais em mesma coluna não diferem significativamente (p < 0,05).

Ainda na tabela 19, na ESC com CO<sub>2</sub> puro existe uma tendência de aumento do TFT com o aumento da pressão. Os menores valores de TFT foram obtidos na pressão de 100 bar e 50 °C, enquanto os maiores TFT foram obtidos a 300 bar em todas as temperaturas avaliadas

e a 200 bar e 40 °C (todos estatisticamente iguais ao nível de 5 % de significância). Os TFT obtidos por ESC de óleo de amêndoa de pêssego foram similares aos obtidos por Kornsteiner et al. (2006) para óleo de nozes brasileiras (11 mg GAE/g), de amêndoa com pele (23 mg GAE/g) e de amendoim com pele (42 mg GAE/g), obtidos por extração soxhlet com éter de petróleo. Estes resultados permitem dizer que a ESC na extração de óleo de amêndoa de pêssego fornece boa extração de compostos fenólicos quando comparada a extração destes componentes através de técnicas convencionais de outras oleaginosas.

Os compostos fenólicos são caracterizados como polares, contudo alguns destes compostos apresentam uma ampla faixa de polaridade podendo também ser solubilizadas por Hx e CO<sub>2</sub> supercrítico (ZIAKOVA; BRANDSTETEROVA, 2002).

Os TFTs do óleo de amêndoa de pêssego obtidos em todas as técnicas e solventes, com exceção da ESC a 100 bar a 40 °C e 50 °C, e Mac com DCM e EtOAc, foram superiores aos TFTs relatados por Kornsteiner et al. (2006) para óleo de macadâmia (4,6 mg GAE/g), de amêndoa sem pele (4,7 mg GAE/g) e de pinha (3,2 mg GAE/g). Isto indica que a amêndoa de pêssego é uma boa fonte de compostos fenólicos e que, com exceção das técnicas e solventes relatados, há uma extração satisfatória de TFT principalmente através das técnicas Sox e ESC. Além da afinidade de polaridade entre os solventes e os compostos fenólicos presentes no óleo de amêndoa de pêssego estudada, as altas temperaturas empregadas na extração Sox e o efeito da pressão na ESC pode ter favorecido os altos TFT observados por estas técnicas, assim como já mencionado nos ensaios de rendimento global.

A utilização de 2 % e 5 % (m/m) de etanol como co-solvente na condição de 300 bar e 50 °C promoveu um aumento no TFT dos extratos de  $31 \pm 8$  mg GAE/g para  $32 \pm 3$  mg GAE/g e  $34 \pm 4$  mg GAE/g, respectivamente (tabela 19), entretanto os TFT obtidos com aplicação de co-solvente não diferiram significativamente aos obtidos com CO<sub>2</sub> puro. Conforme já se sugeriu, as concentrações de etanol utilizadas podem ter sido insuficientes também para um aumento significativo de extração de compostos fenólicos.

A tabela 20 apresenta a análise de variância avaliando o efeito da temperatura e da pressão de ESC sobre o TFT do óleo de amêndoa de pêssego.

Conforme apresentado na tabela 20, apenas a pressão teve efeito significativo no TFT do óleo de amêndoa de pêssego.

A figura 15 apresenta a superfície de resposta da influência da temperatura e da pressão de ESC no TFT do óleo de amêndoa de pêssego.

Tabela 20 ANOVA para avaliação do efeito da temperatura (T) e pressão (P) de ESC sobre o teor de fenólicos totais do óleo de amêndoa de pêssego

Efeito	SQ <sup>(1)</sup>	F <sup>(2)</sup>	p <sup>(3)</sup>
(1) Temperatura (°C)	149,783	1,01841	0,390368
(2) Pressão (bar)	1637,718	11,13524	0,001843
Interação (1)*(2)	178,286	178,2865	0,145426
Erro	882,452		
SQ <sup>(1)</sup> total	2848,239		

<sup>(1)</sup> SQ = soma dos quadrados; <sup>(2)</sup> F = estatística de teste; <sup>(3)</sup> p = probabilidade.

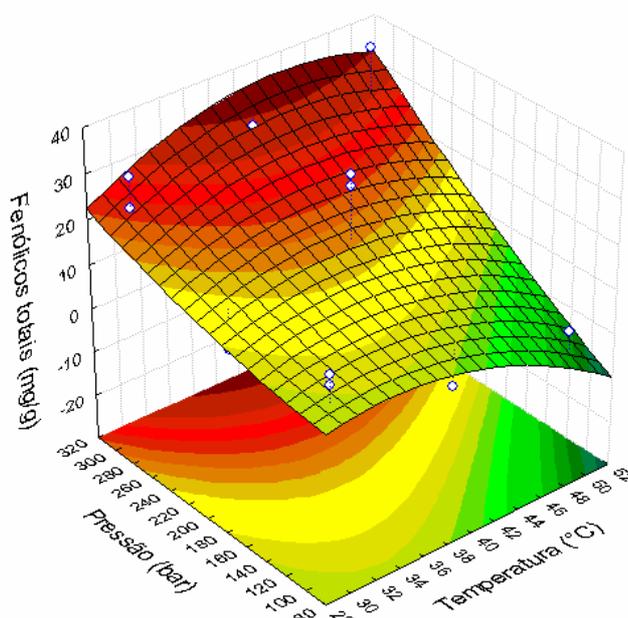


Figura 15 Superfície de resposta da influência da temperatura e pressão no teor de fenólicos totais na extração supercrítica do óleo de amêndoa de pêssego

A superfície de resposta apresentada na figura 16 indica que os maiores TFT são obtidos na pressão de 300 bar. Entretanto, valores intermediários de TFT podem ser obtidos no intervalo de pressão de 200 bar a 300 bar em todas as temperaturas avaliadas.

O modelo com os termos linear, quadrático e de interação entre as variáveis (T e P) no teor de fenólicos totais (TFT) é representado pela equação (24):

$$TFT = 38,9102 + 3,135T - 0,0531T^2 - 0,1331P + 0,00015P^2 + 0,0047TP \quad (24)$$

#### 5.2.3.4 Determinação do perfil químico fracionado

A figuras 16 a 22 apresentam os cromatogramas obtidos na determinação do perfil químico fracionado por CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêsego obtidos, respectivamente, por Sox com EtOH e Hx/DCM; Mac com EtOH; ESC com CO<sub>2</sub> puro a 200 bar e 40 °C, 300 bar a 40 °C e 50 °C; ESC com CO<sub>2</sub> + 5 % de etanol a 300 bar e 50 °C.

Conforme as figuras 16 a 22, os extratos apresentaram perfis químicos semelhantes conforme a técnica utilizada para a extração, com exceção da ESC com aplicação de co-solvente (figura 22).

A tabela 21 apresenta a porcentagem relativa dos compostos identificados nos cromatogramas, conforme método explicado na seção 4.9.3, para as amostras avaliadas.

Na tabela 21 pode-se observar que os extratos obtidos através de Sox com EtOH e Hx/DCM apresentaram como componentes majoritários o benzaldeído (16,50 % e 44,44 %, respectivamente), o álcool benzílico (50,69 % e 36,34 %, respectivamente) e o ácido etil ester benzóico (19,88 % e 8,55 %, respectivamente), compostos não detectados nas amostras obtidas por ESC.

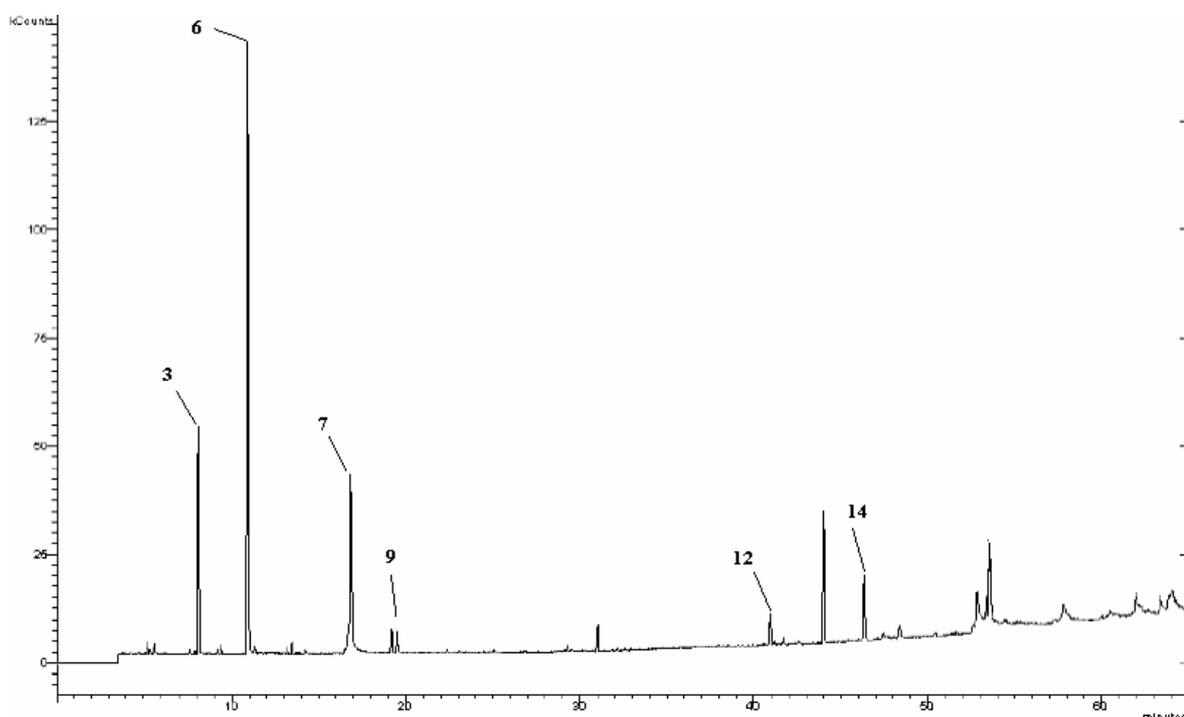


Figura 16 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêsego obtida por soxhlet com etanol

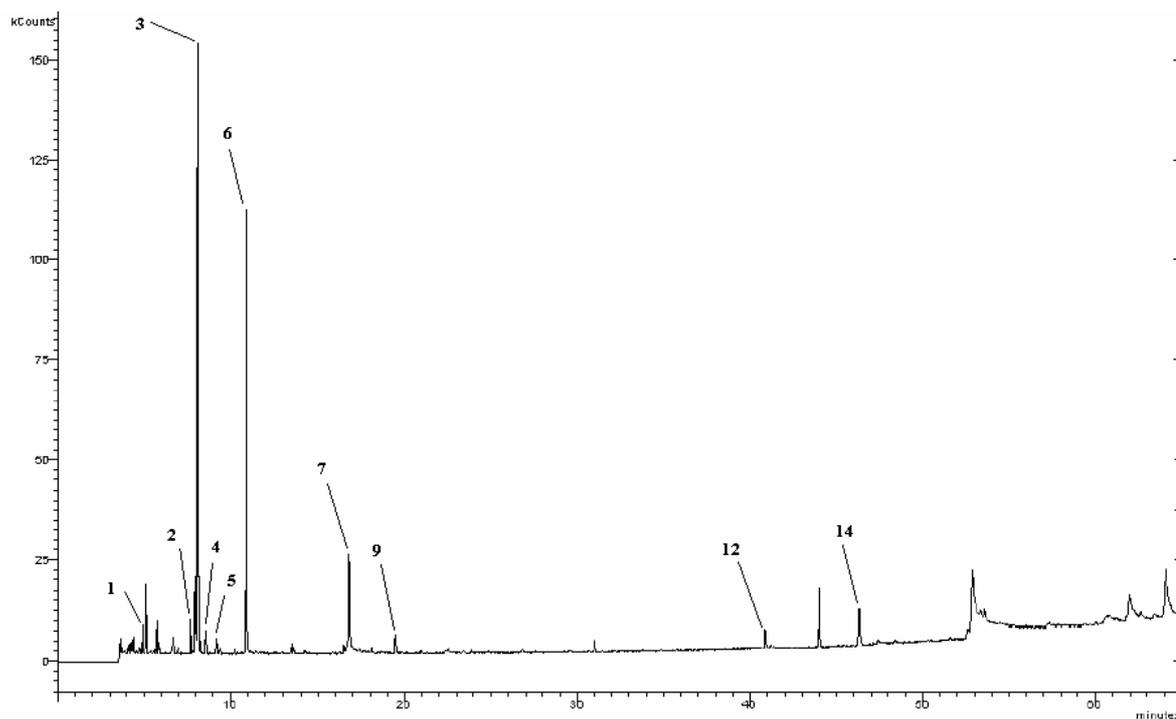


Figura 17 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêsego obtida por soxhlet com 50 % diclorometano e 50 % hexano

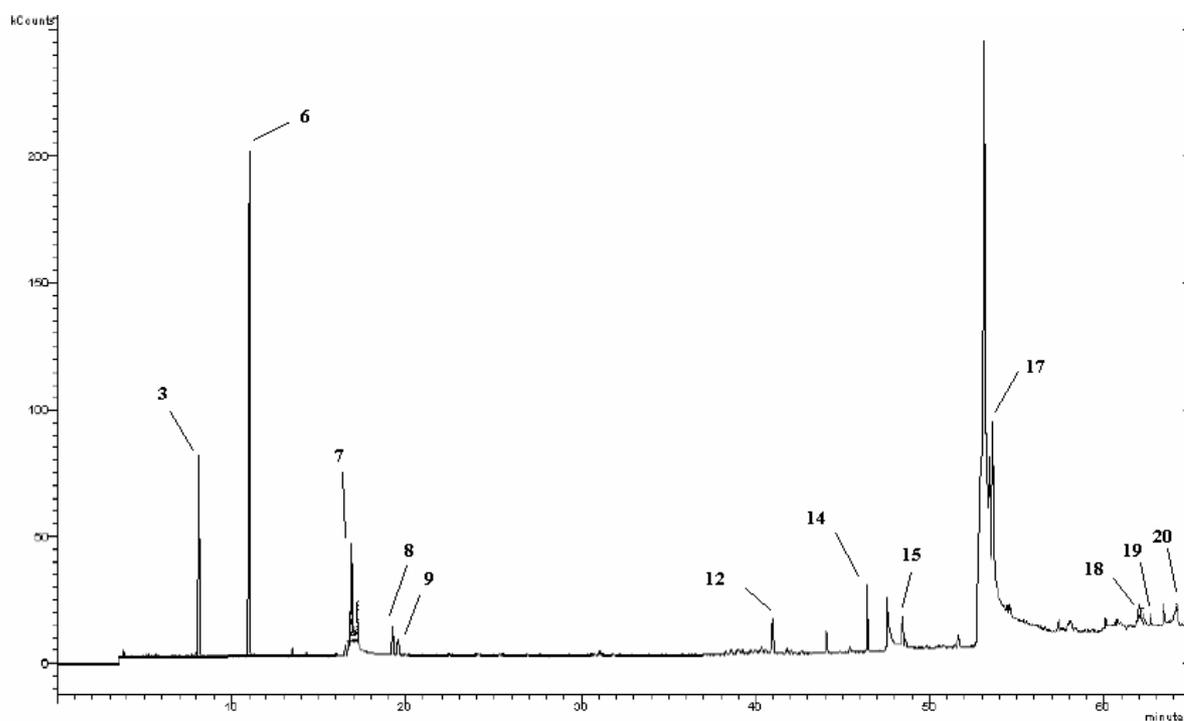


Figura 18 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêsego obtida por maceração com etanol

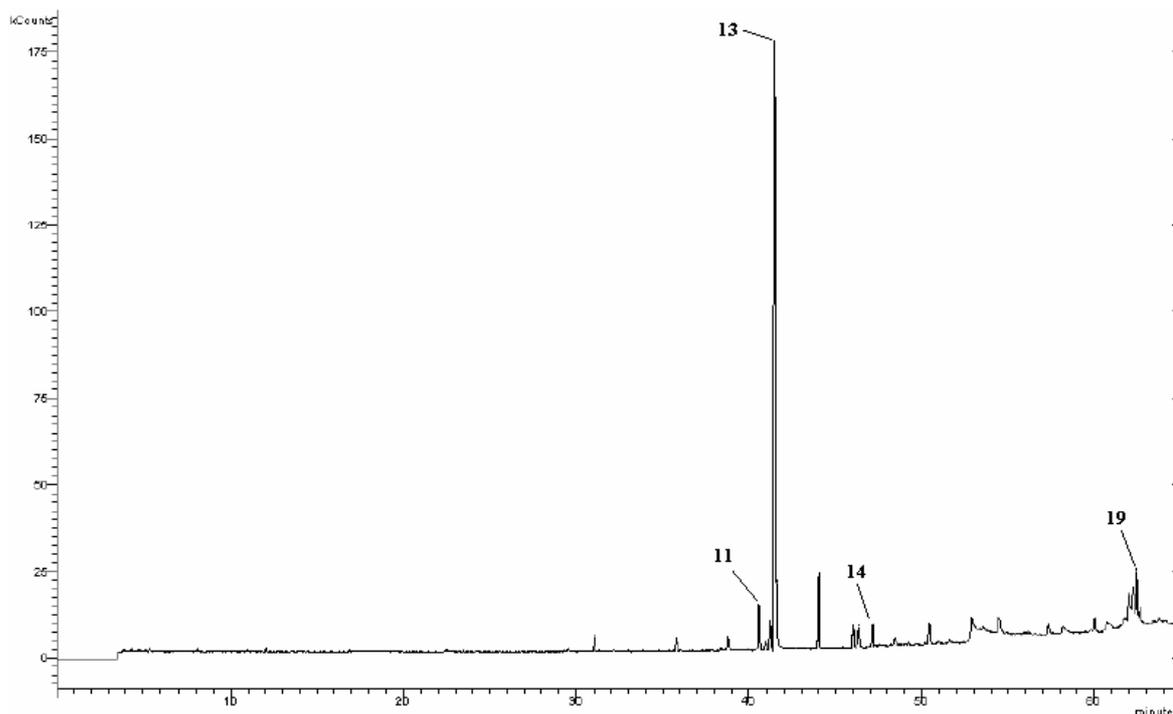


Figura 19 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêsego obtida por ESC com CO<sub>2</sub> puro a 200 bar e 40 °C

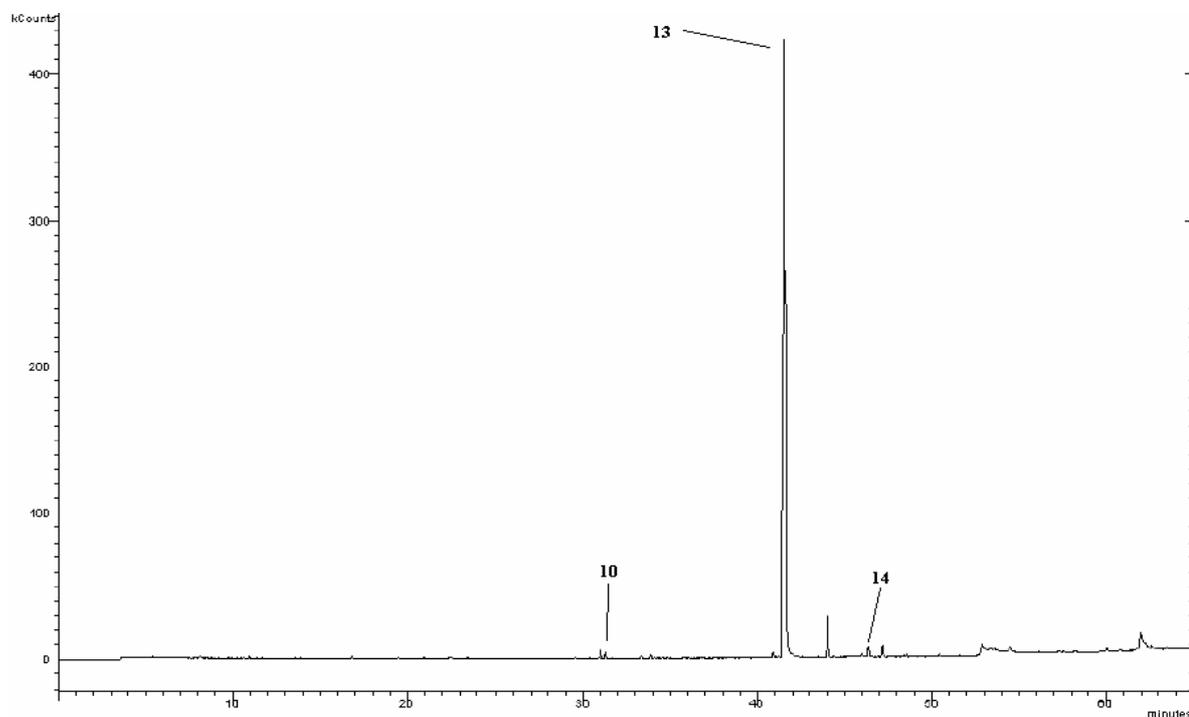


Figura 20 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêsego obtida por ESC com CO<sub>2</sub> puro a 300 bar e 40 °C

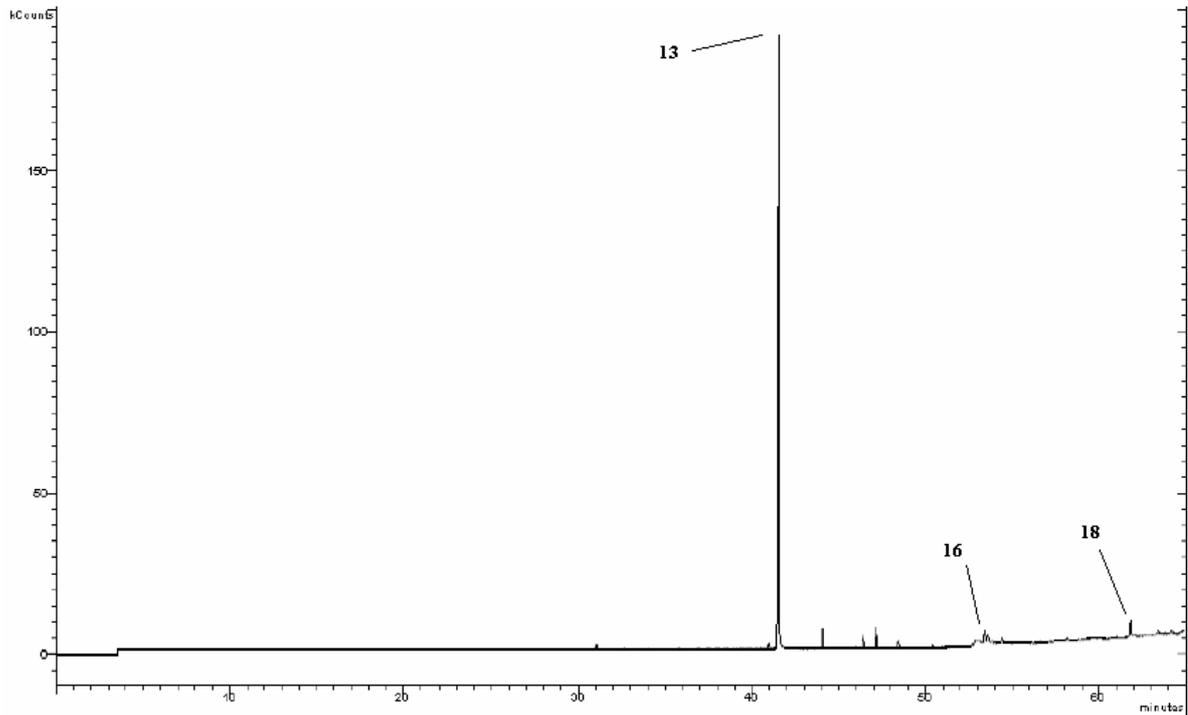


Figura 21 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêsego obtida por ESC com CO<sub>2</sub> puro a 300 bar e 50 °C

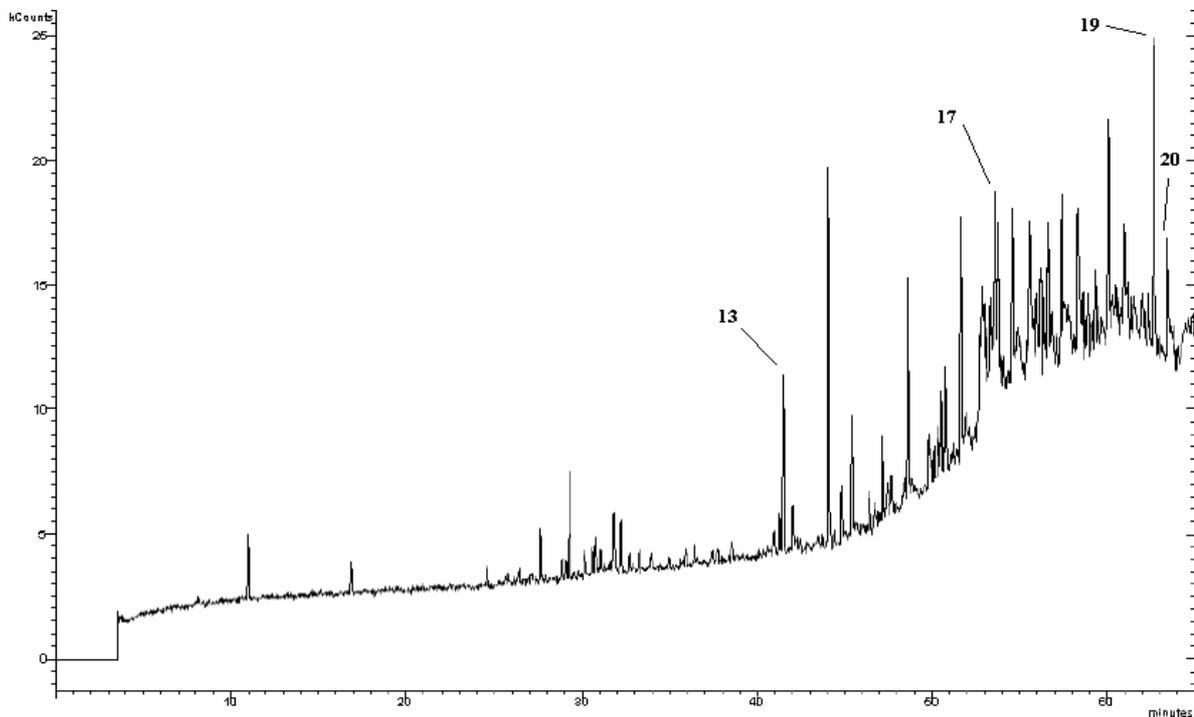


Figura 22 CG-EM dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêsego obtida por ESC com CO<sub>2</sub> + 5 % de etanol a 300 bar e 50 °C

Tabela 21 Perfil químico fracionado dos compostos voláteis presentes no óleo de amêndoa de pêsego obtido por extração supercrítica, soxhlet e maceração

Pico	Componente	Área relativa (%)							
		Tempo de retenção (min)	Sox EtOH	Sox Hx/DCM	Mac EtOH	ESC 40 °C/ 200 bar	ESC 40 °C/ 300 bar	ESC 50 °C/ 300 bar	ESC CO <sub>2</sub> + 5 % EtOH
1	Etilbenzeno	4,913	-	1,87	-	-	-	-	-
2	Propil-benzeno	7,695	-	2,72	-	-	-	-	-
3	Benzaldeído	8,084	16,50	44,44	10,76	-	-	-	-
4	1,2,4-trimetil-benzeno	8,593	-	1,80	-	-	-	-	-
5	1,2,3-trimetil benzeno	9,203	-	1,25	-	-	-	-	-
6	Álcool benzílico	10,924	50,69	36,34	36,86	-	-	-	-
7	Ác. etil ester benzóico	16,834	19,88	8,55	8,93	-	-	-	-
8	4(1-hidroxietil) benzaldeído	19,243	-	-	1,96	-	-	-	-
	Ac. $\alpha$ -hidroxi-( $\pm$ )-benzenoacético	19,504	2,23	1,93	1,21	-	-	-	-
9									
10	2,4-bis(1,1-dimetiletil)- fenol	31,312	-	-	-	-	0,37	-	-
	$\alpha$ -metil-propanoato-	40,556	-	-	-	4,80	-	-	-
11	benzenometanol								
12	Benzil benzoato	40,915	3,34	2,16	2,92	-	-	-	-
13	N-butyl-benzenosulfonamida	41,463	-	-	-	90,85	98,83	97,08	14,98
	$\alpha$ -(benzoyloxy)-	46,337	7,36	3,54	5,66	2,08	0,80	-	-
14	benzeneacetonitrila								
15	Ác. etil ester hexadecanóico	48,449	-	-	2,34	-	-	-	-
	Ác. etil ester 9,12-	53,414	-	-	-	-	-	1,78	-
16	octadecadienóico								
17	Etil oleato	53,611	-	-	26,08	-	-	-	23,14
18	Coumarin 153	61,797	-	-	0,54	-	-	1,13	-
19	2-metil, 1-hexadecanol	62,667	-	-	0,67	2,27	-	-	39,59
20	Ac. diiso octil ester 1,2-benzenodicarboxílico	63,438	-	-	2,04	-	-	-	22,29

A mistura de solventes Hx/DCM em Sox proporcionou a extração de uma maior variedade de compostos, como propil-benzeno e  $\alpha$ -(benzoyloxy)-benzeneacetonitrila, maior extração de benzaldeído e menor de ácido etil éster benzóico. Esta diferença entre a

composição e variedade dos compostos identificados se deve à diferença de polaridade apresentada entre o EtOH (9,0) e a mistura Hx/DCM (9,0 e 1,5 - tabela 9).

O benzaldeído é formado por um anel de benzeno com um grupo aldeído solúvel em etanol e insolúvel em água. É um dos mais simples representantes dos aldeídos aromáticos e um dos membros dessa família de compostos mais utilizados industrialmente (HAFFENDEN et al., 2001). Está presente na maioria das amêndoas e apresenta odor típico e, portanto, é utilizado como aroma artificial de amêndoas. É um componente primário do extrato de amêndoas amargas e pode ser extraído de inúmeras fontes naturais como sementes de damasco, cereja, caju, pêssego, e combinado a um glicosídeo na forma de amigdalina em certas oleaginosas. Amêndoas, sementes de damasco, maçã e cereja contêm quantidades significativas de amigdalina, tóxica a seres vivos. Este glicosídeo é quebrado em uma catálise enzimática a benzaldeído, ácido cianídrico e duas moléculas de glicose (WOOD; LARGENT, 1999; LEE et al., 2001).

Embora seja empregado comercialmente na indústria alimentícia como aromatizante de amêndoa ou como solventes industrial, o benzaldeído é usado principalmente na síntese de outros compostos orgânicos, variando de produtos farmacêuticos a aditivos plásticos. É também um importante intermediário para o processamento de perfumes e compostos aromatizantes, e na preparação de corantes (WIKIPEDIA, 2007).

O álcool benzílico, também conhecido como fenilmetanol, é um líquido incolor com um agradável odor aromático, muito utilizado na indústria de cosméticos. Tem ponto de fusão a  $-15^{\circ}\text{C}$  e baixa pressão de vapor, é considerado um bom solvente, possui baixa toxicidade e é solúvel em água, álcool etílico e éter. O álcool benzílico e o benzaldeído juntos produzem um aroma doce de anis e de amêndoa (WOOD; LARGENT, 1999; RAPIOR et al., 2002).

O ácido etil ester benzóico, ou etil benzoato, é um ester formado pela condensação do ácido benzóico e etanol. É um líquido incolor, praticamente insolúvel em água e miscível na maioria dos solventes orgânicos. Assim como muitos ésteres voláteis, o etil benzoato tem um odor agradável, é muito usado na indústria de perfumaria com o nome de “essência de Niobe”, além de ser componente de muitos flavorizantes artificiais de frutas (OPDYKE, 1974).

O extrato bruto proveniente da maceração (Mac-EtOH) apresentou um perfil com uma ampla variedade de compostos, tendo como principais componentes o benzaldeído (10,76 %), álcool benzílico (36,86 %), ácido etil ester benzóico (8,93 %), além do etil oleato (26,08 %) (tabela 21). Quando comparado ao uso do mesmo solvente EtOH, mas através da técnica de Sox, pode-se perceber que a Mac proporcionou a extração do etil oleato que provavelmente é

degradado termicamente na extração Sox, pelas altas temperaturas empregadas no processo, e menor extração de benzaldeído e etil ester benzóico.

O etil oleato é um éster formado pela condensação do ácido graxo oléico e etanol. É usado como solvente para preparo de medicamentos envolvendo substâncias lipofílicas como esteróides, além de ser usado como lubrificante e plastificante (WIKIPEDIA, 2007).

Também na tabela 21, o perfil químico fracionado dos extratos obtidos através de ESC com CO<sub>2</sub> puro foi semelhante, apresentando como componente majoritário o n-butil-benzenosulfonamida. Comparando os perfis apresentados pelas amostras de ESC em igual temperatura de 40 °C e pressões de 200 bar e 300 bar, pode-se ver que houve um aumento na extração do n-butil-benzenosulfonamida (de 90,85 % para 98,83 %), provavelmente pelo efeito da pressão conforme já mencionado na seção 5.2.3.1. Já ao avaliar o efeito da temperatura, nas amostras ESC 40 °C/300 bar e ESC 50 °C/300 bar, praticamente não houve diferença na porcentagem relativa do n-butil-benzenosulfonamida, mas houve a extração do Courmarin 153.

N-butil-benzenosulfonamida, também conhecido como Plasthall BSA ou Uniplex 214, é um líquido plastificante utilizado na medicina, em tintas para tingimento e de impressão e em plásticos, numa série de resinas, como poliacetatos, policarbonatos e na extrusão de poliamidas. A adição desse plastificante contribui para uma série de propriedades como: facilidade de usinagem, melhor acabamento, boa estabilidade ao calor a 80 °C, reduzida absorção de água e, portanto, melhor estabilidade (KUMAR et al, 2007).

Quando se utilizou 5 % de EtOH como co-solvente em mesmas condições de pressão e temperatura (300 bar/50 °C), houve uma diminuição do n-butil-benzenosulfonamida (de 97,08 % para 14,98 %), entretanto identificaram-se outros compostos majoritários, o etil oleato (23,14 %), 2-metil 1-hexadecanol (39,59 %) e o ác. diiso octil ester 1,2-benzenodicarboxílico (22,29 %).

O 2-metil, 1-hexadecanol é um constituinte aromático presente em folhas de chá (PANRONG et al., 2007).

#### 5.2.4 Conclusões

O uso do resíduo agroindustrial amêndoa de pêssego é uma matéria-prima viável para a obtenção de óleo mediante o emprego de diferentes técnicas de extração, sendo estes métodos adequados para a extração de ácidos graxos. O óleo obtido através das técnicas estudadas neste trabalho apresentou como compostos predominantes os ácidos oléico e

linoléico, especificamente para os extratos obtidos por ESC, com CO<sub>2</sub> puro e adicionado de co-solvente. A composição em ácidos graxos dos extratos ESC se apresentou similar à de outras oleaginosas como de castanha de caju, de amêndoas e de avelã. Além disto, dependendo da técnica utilizada, uma grande variedade de compostos foi identificada no perfil fracionado, como compostos aromatizantes da classe dos aldeídos, álcoois e ésteres.

A extração Sox proporcionou os maiores rendimentos de extração de óleo de amêndoa de pêssego, de ácidos oléico e de TFT, devido principalmente a temperatura de operação, o reciclo de solvente e as interações entre os solventes e os componentes da amêndoa de pêssego. As técnicas de HD e Mac resultaram em menores rendimentos de extração, de teor de ácido oléico e de ácido linoléico, além de maiores concentrações dos ácidos graxos saturados esteárico e palmítico.

A ESC apresentou efeitos significativos de temperatura e pressão no rendimento de extração e do teor de ácido oléico, enquanto que o rendimento em ácido linoléico não variou significativamente com a temperatura e pressão de operação. A inversão das isotermas de rendimento de extração foi observada entre as pressões de 260 bar e 280 bar. De uma forma geral, a ESC na pressão máxima proporcionou os maiores rendimentos de extração, de TFT e de conteúdo de ácido oléico. O uso de etanol como co-solvente na concentração de até 5 % não apresentou efeito significativo em nenhum dos parâmetros avaliados, sugerindo que as concentrações de etanol utilizadas podem ter sido insuficientes.

### **5.3 Avaliação da cinética, modelagem matemática, ampliação de escala e estudo de custos do processo de ESC do óleo de amêndoa de pêssego**

#### **5.3.1 Introdução**

São inúmeras as matérias-primas adequadas para a realização de estudos com a tecnologia supercrítica visando a agregação de valor de produtos derivados. Dentre estes está o caroço de pêssego, que constitui o principal resíduo do processamento do pêssego, constituído por uma amêndoa rica em óleo (32 % a 55 %) (BERACA, 2006). Uma das maneiras de aproveitar este resíduo, normalmente empregado na alimentação animal ou como combustível, é a extração do óleo da amêndoa, rico em ácido oléico e linoléico, com possíveis aplicações nas indústrias farmacêutica, de alimentos e de cosméticos.

O emprego da extração supercrítica (ESC) em processos industriais vem ganhando espaço, principalmente devido aos fatores ambientais e de qualidade envolvidos, além de ser um processo flexível devido à possibilidade de ajuste do poder de solvatação e seletividade do solvente (BRUNNER, 1994; MICHIELIN et al., 2005; REVERCHON; DE MARCO, 2006). O estudo da cinética de extração e o conhecimento dos efeitos causados pelas variáveis operacionais do processo de ESC permitem a definição do volume do extrator e da vazão de solvente ( $Q_{CO_2}$ ). As curvas de extração podem ser divididas em três etapas: a) Etapa de taxa constante de extração (CER) onde a resistência à transferência de massa (TM) está na fase solvente; b) Etapa de taxa decrescente de extração (FER); e c) Etapa controlada pela difusão (SOVOVÁ, 1994; FERREIRA; MEIRELES, 2002).

Existe um grande número de modelos matemáticos presentes na literatura descrever as curvas de extração de óleos vegetais com  $CO_2$  pressurizado. Um modelo não deve ser apenas um instrumento matemático, mas deve refletir a visão física da estrutura sólida e das observações experimentais (REVERCHON; DE MARCO, 2006), para assim ser usado como uma ferramenta na simulação de curvas e aplicação industrial da tecnologia supercrítica.

A ampliação de escala (AE) é uma questão presente no estudo de processos de ESC. A partir de dados obtidos em laboratório ou planta-piloto, faz-se necessário predizer o desempenho de processos em escala industrial, para então avaliar a viabilidade técnica e econômica do processo. O grande desafio da AE é a escolha dos critérios, isto é: quais parâmetros e condições devem ser mantidos constantes, e quais devem variar, e como devem variar, para reproduzir em grande escala curvas de rendimento em função do tempo de um processo de ESC realizado em laboratório (MARTÍNEZ et al., 2007).

O objetivo deste artigo foi estudar o processo de extração supercrítica (ESC) do óleo de amêndoa de pêssego, avaliando a cinética e modelagem de ESC, a fim de propor métodos de ampliação de escala (AE) e realizar estimativa de custos do processo.

### 5.3.2 Material e Métodos

Os caroços de pêssego foram divididos em dois lotes: lote 1, fornecido pela Conservas Oderich S/A (Pelotas/RS), o qual foi utilizado para a etapa de avaliação de parâmetros de operação na cinética e modelagem de ESC; lote 2, fornecido pela Icalda Indústria de Conservas Alimentícias Leon (Pelotas/RS), o qual foi utilizado para a etapa de avaliação de parâmetros para AE de ESC. As amêndoas foram moídas por 15 s em moedor doméstico (LiqFaz, Wallita, São Paulo/SP), secas em estufa (E.L. 003, Odontobrás, Ribeirão Preto/SP) a 30 °C por 25 h e caracterizadas quanto ao tamanho através de análise granulométrica, conforme explicado na seção 4.2. No lote 1 foram separados dois níveis de diâmetros de partícula ( $d_p$ ):  $d_{p1}$ , referente às peneiras de 16 a 48 Mesh (tipo 2); e  $d_{p2}$ , referente à peneira 6 Mesh (tipo 3), com valores de diâmetro médio equivalente calculados de acordo com Gomide (1983), como já explicado na seção 4.5.1. Nos ensaios de AE, as frações do lote obtida na peneira de 16 Mesh (tipo 4), peneira 6 Mesh (tipo 5) e nas peneiras 16 a 32 Mesh (tipo 6), foram selecionadas para a realização dos experimentos.

Os experimentos cinéticos de ESC de óleo de amêndoa de pêssego foram conduzidos a 40 °C, com pressões de 150 bar e 250 bar, nas vazões de CO<sub>2</sub> de 3,3 g/min e 10,0 g/min, conforme o planejamento apresentado na tabela 5, da seção 4.8.3. A modelagem das curvas de extração foi realizada através dos modelos: logístico (LM) (MARTÍNEZ et al., 2003); de Sovová (1994); difusivo de placa (SSP) (GASPAR et al., 2003); de difusão (CRANK, 1975); e o modelo de Esquível et al., 1999, a partir do software Mass Transfer (CORREIA et al., 2006) e de um método de otimização global, proposto por Martinez e Martinez (2007).

Os experimentos de AE foram realizados a 200 bar e 40 °C e comparados a dois experimentos em escala pequena nas mesmas condições de temperatura e pressão. A modelagem das curvas em escala pequena e nas quatro propostas de AE foi realizada através do modelo de Sovová (1994), por apresentar os melhores ajustes na etapa de avaliação de parâmetros na modelagem de ESC (seção 5.3.3.2). Os parâmetros do modelo foram ajustados através de um método de otimização global (MARTÍNEZ; MARTÍNEZ, 2007).

Foram empregadas quatro propostas para AE de ESC de óleo de amêndoa de pêssego, de acordo com a tabela 6 da seção 4.8.4. Três delas foram baseadas nos mecanismos

de transferência de massa envolvidos na ESC, apresentados por Clavier e Perrut (2004): proposta 1 - manter constante a relação  $m_{\text{solv}}/M$ ; proposta 2 - manter constante a relação  $Q_{\text{CO}_2}/M$ ; proposta 3 - manter constantes ambas as relações  $m_{\text{solv}}/M$  e  $Q_{\text{CO}_2}/M$ . A quarta proposta de AE foi sugerida mantendo-se constante o número adimensional  $Re$ . O número de  $Re$  foi mantido constante variando-se o diâmetro de partícula de amêndoa de pêssego, conforme explicado na seção 4.8.4, e calculado conforme a equação (3). Os parâmetros utilizados no cálculo ( $\rho_{\text{CO}_2}$ ,  $d_p$ ,  $v$  e  $\mu$ ) foram calculados conforme as seções 4.6, 4.5.1, 4.7 e 4.7, respectivamente.

O rendimento global de extração ( $X_0$ ) foi calculado pela razão entre a massa final de óleo extraído pela massa de matéria-prima utilizada em base úmida (b.u.), o tempo de duração das etapas CER ( $t_{\text{CER}}$ ) calculado através de um método de otimização global (MARTÍNEZ; MARTÍNEZ, 2007), enquanto as taxas de extração na etapa CER ( $M_{\text{CER}}$ ) e os rendimentos de extração na etapa CER ( $X_{\text{CER}}$ ) foram determinados a partir do  $t_{\text{CER}}$  e ajuste de tendência das curvas de extração na etapa CER.

### 5.3.3 Resultados e Discussão

#### 5.3.3.1 Avaliação de parâmetros na cinética de ESC

O tamanho médio das partículas de amêndoa de pêssego utilizadas para as extrações foi para o  $d_{p1}$  igual a 882  $\mu\text{m}$  e para o  $d_{p2}$  igual a 3360  $\mu\text{m}$ . A massa de amêndoa de pêssego utilizada nas extrações foi de  $12,02 \pm 0,02$  g ocupando um volume de  $13,0 \pm 0,2$   $\text{cm}^3$  para  $d_{p1}$  e  $13,9 \pm 0,2$   $\text{cm}^3$  para  $d_{p2}$ . A tabela 22 apresenta os resultados obtidos na caracterização do leito de partículas os quais foram utilizados para a modelagem dos dados experimentais.

Tabela 22 Características do leito de partículas de amêndoa de pêssego utilizadas para modelagem de ESC

Característica	Lote 1 de amêndoa de pêssego
Massa específica real ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1040
Massa específica aparente ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	$880 \pm 4$
Porosidade do leito (-)	$0,15 \pm 0,03$

As curvas de ESC para os diferentes diâmetros de partículas, pressão de operação e vazões de CO<sub>2</sub> estão apresentadas na figura 23 e os dados das massas obtidas em função do tempo estão apresentadas no Apêndice III.

A figura 24 apresenta quatro das oito curvas da figura 23, demonstrando o efeito do diâmetro de partícula e da vazão de solvente na pressão de 150 bar, enquanto a figura 25 demonstra o efeito do diâmetro de partícula e da pressão de operação na vazão de solvente de 10,0 g/min. A tabela 23 apresenta parâmetros cinéticos das curvas de ESC obtidas em diferentes condições de processo.

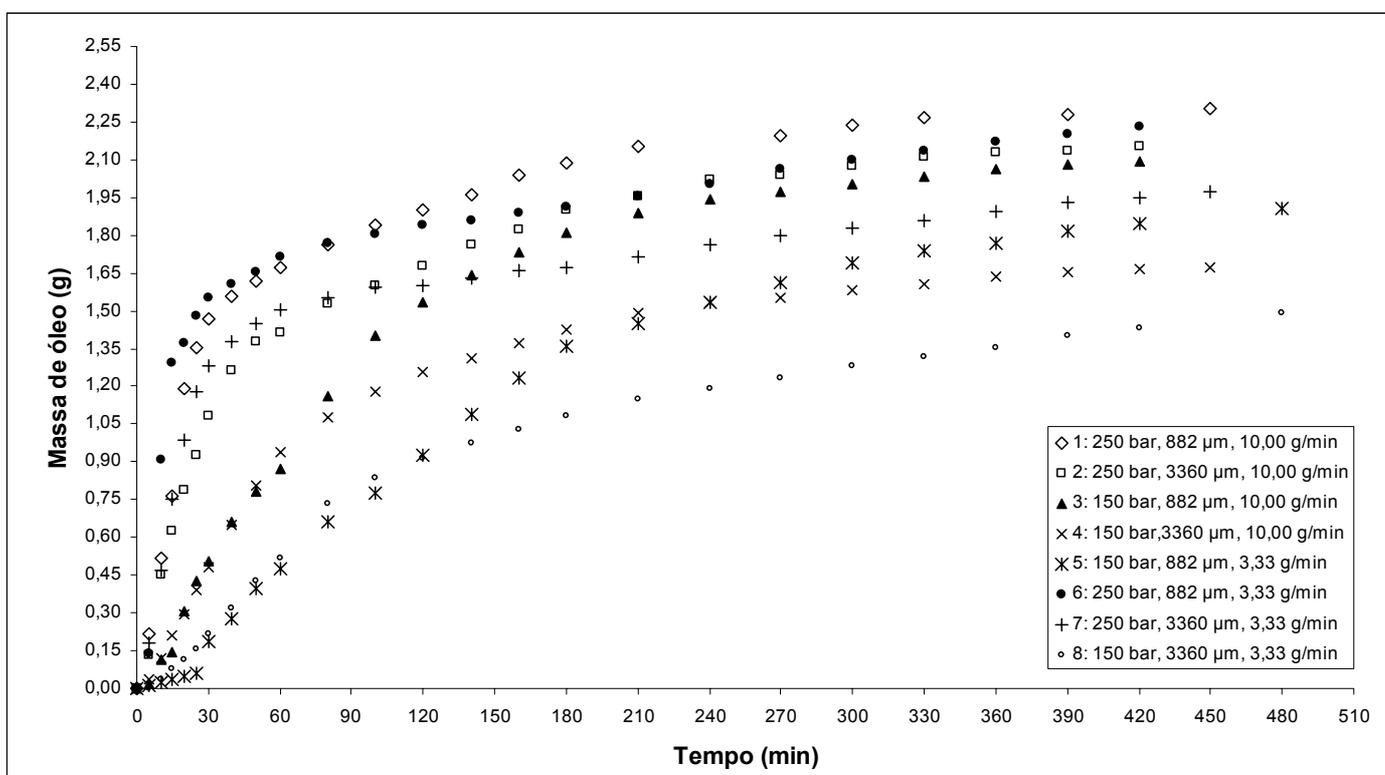


Figura 23 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêsego avaliando efeito do diâmetro de partícula, pressão de operação e vazão de CO<sub>2</sub>

Na figura 24, observando a massa final de óleo extraído com o  $d_p$  de 3360  $\mu\text{m}$  e 10,0 g/min de  $Q_{\text{CO}_2}$  ( $\times$ ), verifica-se que na mesma vazão e com o  $d_p$  de 882  $\mu\text{m}$  ( $\blacktriangle$ ) pode-se alcançar a mesma massa em 150 min, ou seja, em um tempo três vezes menor que o tempo necessário na curva com  $d_p$  maior. Da mesma forma, na mesma figura, para se alcançar a massa final de óleo extraído na curva com  $d_p$  de 3360  $\mu\text{m}$  e  $Q_{\text{CO}_2}$  de 3,3 g/min ( $\circ$ ), com o  $d_p$  de 882  $\mu\text{m}$  ( $\times$ ) é necessário um tempo 2,2 vezes menor (230 min). A redução do tamanho de partícula de amêndoa de pêsego se faz necessário com o intuito de diminuir o tempo de

extração, como já observado por Özkal et al (2005a), estudando a cinética de ESC de semente de damasco e Genema (2005), na ESC de alecrim.

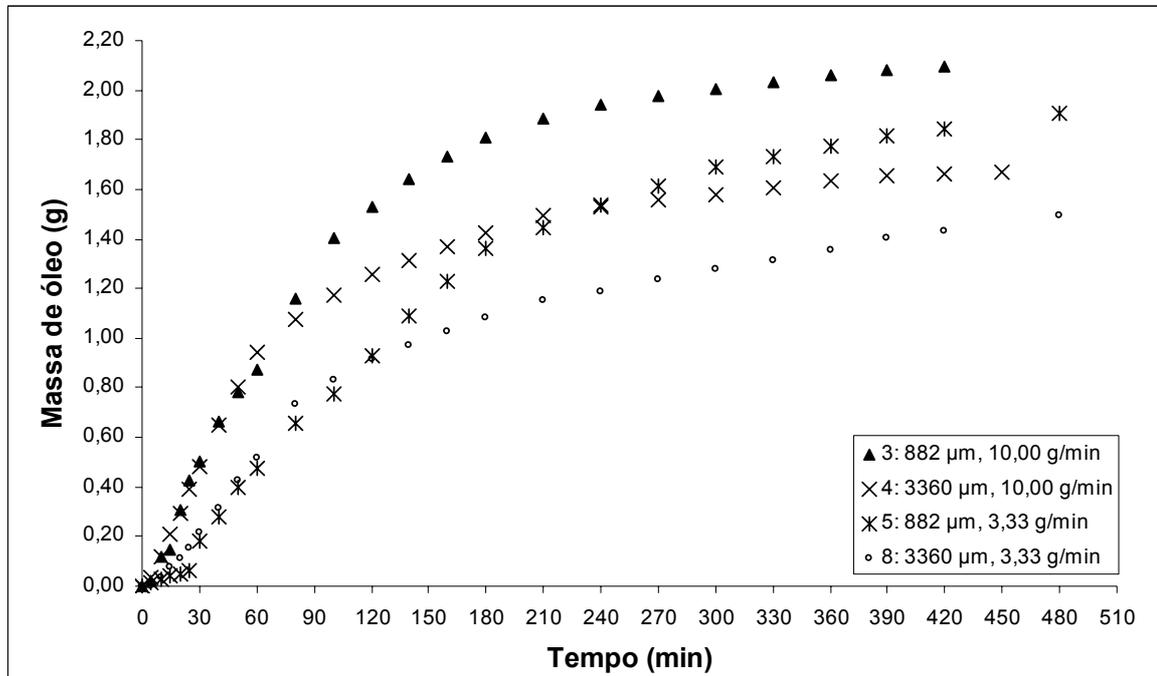


Figura 24 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêsego a 150 bar de pressão avaliando efeito do diâmetro de partícula e vazão de  $\text{CO}_2$

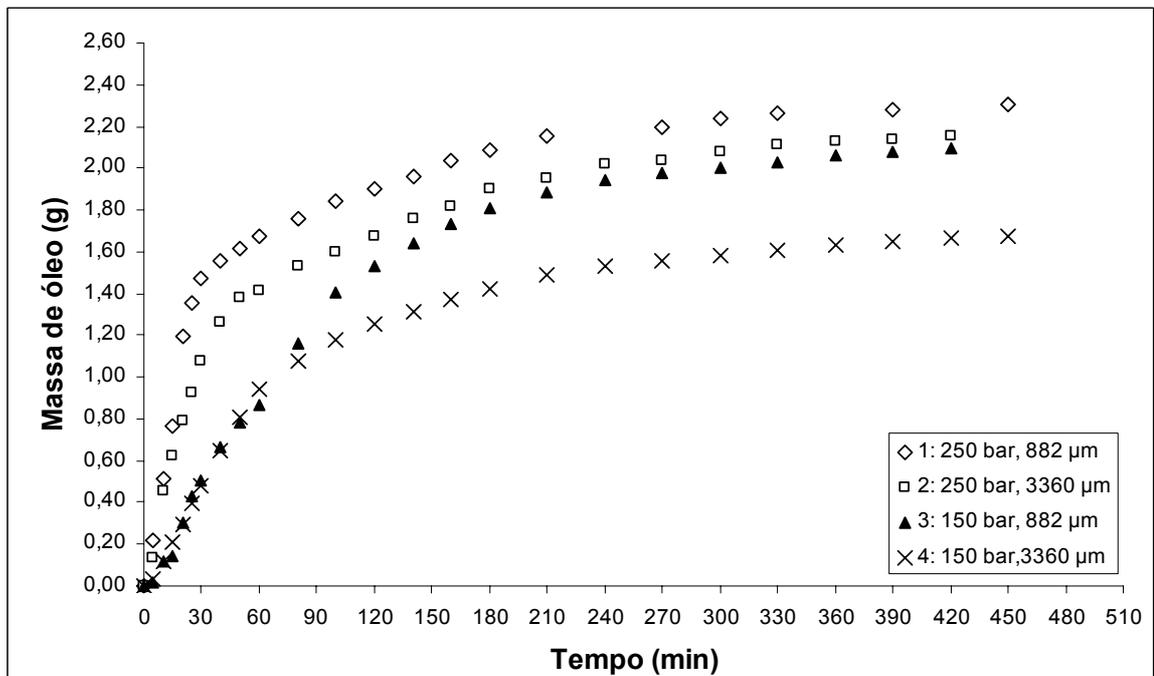


Figura 25 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêsego obtidas com vazão de  $\text{CO}_2$  de 10,0 g/min avaliando efeito do diâmetro de partícula e da pressão de operação

Tabela 23 Tempo ( $t_{CER}$ ), taxa de extração ( $M_{CER}$ ) e concentração de soluto na fase solvente ( $Y_{CER}$ ) na etapa constante de extração, massa específica do solvente ( $\rho$ ) e rendimento global de extração ( $X_0$ ) para as curvas de extração supercrítica em função da pressão de operação, diâmetro de partícula e vazão de  $CO_2$  avaliados

Curva	P (bar)/ $d_p$ ( $\mu m$ )/ $Q_{CO_2}$ (g/min)	$t_{CER}$ (min)	$M_{CER}$ (g/min)	$Y_{CER}$ (g/g)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$X_0$ (% b.u.)
1	250/882/10,0	18,5	0,0554	$5,5 \cdot 10^{-3}$	880	19,51
2	250/3360/10,0	25,7	0,0381	$3,8 \cdot 10^{-3}$	880	18,21
3	150/882/10,0	32,9	0,0158	$1,6 \cdot 10^{-3}$	781	17,72
4	150/3360/10,0	41,3	0,0168	$1,7 \cdot 10^{-3}$	781	14,15
5	150/882/3,3	65,9	0,0082	$2,5 \cdot 10^{-3}$	781	16,10
6	250/882/3,3	8,5	0,0752	$22,8 \cdot 10^{-3}$	880	18,86
7	250/3360/3,3	8,8	0,0446	$13,5 \cdot 10^{-3}$	880	16,72
8	150/3360/3,3	40,5	0,0084	$3,8 \cdot 10^{-3}$	781	12,65

Ao visualizar as etapas das curvas apresentadas nas figuras 23, 24 e 25, nota-se que o efeito do  $d_p$  é mais visível nas etapas FER e difusional, e praticamente não percebido na etapa CER. Isto pode ser melhor observado na tabela 23 nos valores próximos de  $M_{CER}$  (que representa a inclinação da etapa CER) para as curvas 3 e 4, e 5 e 8: 0,0158 g/min e 0,0168 g/min; 0,0082 g/min e 0,0084 g/min, respectivamente. Este efeito foi também observado de forma menos acentuada por Ziémons et al. (2005) no estudo da curva de ESC de tagitinina C a partir de *Tithonia diversifolia*. Isto pode indicar que a variação do  $d_p$  influencia de forma mais acentuada o mecanismo de transferência de massa difusional e menos a convecção do soluto no solvente no leito de ESC. No processo de ESC, a difusão ocorre principalmente dentro da partícula, ou seja, da parte mais interna para a superfície da partícula. Ao diminuir o tamanho das partículas de amêndoa de pêssego, diminui-se a resistência à difusão intraparticular. Baseado nessa afirmação e nos resultados obtidos pode-se dizer que o efeito da variação de  $d_p$  de amêndoa de pêssego é maior nas etapas FER e difusional, nas quais o principal mecanismo envolvido nestas etapas é a difusão.

A concentração de soluto na fase solvente  $Y_{CER}$  é determinada através da inclinação da etapa CER ( $M_{CER}$ ). Segundo a tabela 23 maiores concentrações de soluto na fase solvente são obtidas com maiores massas específicas de  $CO_2$  (880 kg/m<sup>3</sup>). O maior valor de  $Y_{CER}$  foi de  $22,8 \times 10^{-3}$  g óleo/g  $CO_2$  para a maior massa específica de  $CO_2$  utilizada, onde o número de compostos solúveis é maior devido ao aumento do poder de solvatação do solvente.

Os resultados apresentados na tabela 23 indicam que a taxa de extração é maior (como por ex.:  $M_{CER} = 0,0554$  g/min para  $d_p$  de 882  $\mu\text{m}$  – curva 1) se o óleo está disponível na superfície das partículas, e isto é comparativamente menor ( $M_{CER} = 0,0381$  g/min para  $d_p$  de 3360  $\mu\text{m}$  – curva 2) quando ele está incorporado nas partículas de amêndoa. Estas mesmas conclusões foram obtidas para extração de óleo de canola (EGGERS; SIEVERS, 1989), semente de uva (GÓMEZ et al., 1996), semente de damasco (ÖZKAL et al, 2005a) e alecrim (GENEMA, 2005). Por outro lado, a produção de partículas muito pequenas pode aumentar significativamente os custos de moagem e produzir um leito muito compacto com a formação de caminhos preferenciais para o solvente supercrítico ao longo do leito, reduzindo a eficiência da extração (ÖZKAL et al, 2005a). Segundo Hardin et al. (2002), a transferência de massa é diretamente proporcional à área superficial, e conseqüentemente ao tamanho da partícula disponível para o contato entre o fluido e o sólido sendo que qualquer procedimento que aumenta esta área de contato entre o soluto e o solvente irá melhorar a taxa de transferência de massa.

A figura 26 apresenta quatro das oito curvas da figura 23, demonstrando o efeito da vazão de solvente e da pressão de operação no diâmetro de partícula de 3360  $\mu\text{m}$ .

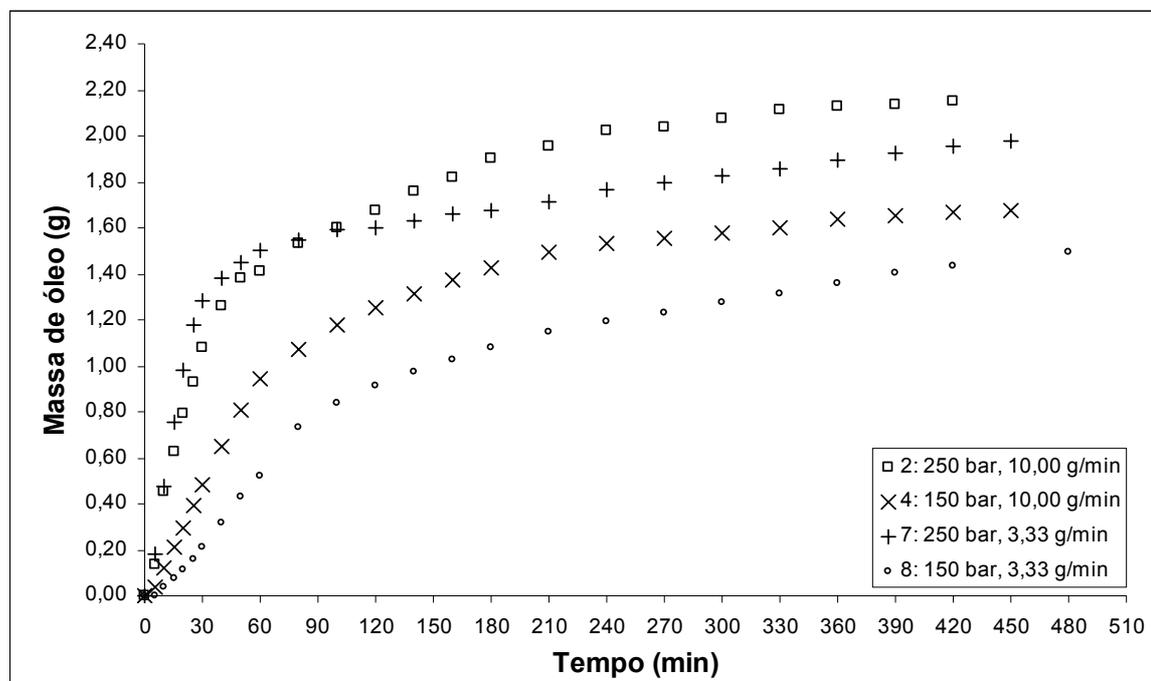


Figura 26 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêsego com diâmetro de partícula de 3360  $\mu\text{m}$  avaliando efeito da pressão de operação e vazão de  $\text{CO}_2$

Ao se observar as curvas obtidas com partículas de mesmo  $d_p$  e  $P$  (figura 24), mas com diferentes  $Q_{CO_2}$  (curvas 3 e 5; 4 e 8), pode-se identificar que o aumento na  $Q_{CO_2}$  ocasionou uma inclinação maior da primeira parte da curva ( $M_{CER}$  – tabela 23), correspondente a etapa CER. Segundo Marrone et al. (1998), durante a primeira parte do processo de extração, a massa de óleo extraída é independente tanto do tamanho da partícula como da vazão de solvente aplicada a esta etapa da extração. A maior disponibilidade de solvente no extrator por unidade de tempo proporciona um maior gradiente de concentração entre o sólido e o solvente, ocasionando uma maior taxa de transferência de massa. Isto acontece pela diminuição da resistência à transferência de massa como resultado do aumento da convecção, causado pela não saturação do  $CO_2$  pelo soluto.

Efeitos similares de aumento da taxa de extração na etapa CER com o aumento da  $Q_{CO_2}$  foram observados por Kitzberger (2005), para a ESC de cogumelo shiitake, por Özkal et al. (2005a) na ESC de óleo de semente de damasco, por Biscaia (2007) na ESC de própolis e por Weinhold et al. (2008) na ESC de oleoresina de *Polygala cyparissias*.

Observando novamente as figuras 25 e 26 e avaliando o efeito da pressão em diferentes  $d_p$  e  $Q_{CO_2}$ , respectivamente, observa-se que a massa de óleo extraído é maior quando se utiliza pressão maior em ambos os casos. O aumento na pressão ocasionou uma inclinação maior da primeira parte da curva, correspondente a etapa CER, obtendo-se maiores concentrações de soluto na fase solvente e menores tempos nesta etapa ( $Y_{CER}$  e  $t_{CER}$ , respectivamente – tabela 23) e maiores  $X_0$ . Conforme apresentado na seção 5.2.3, com a obtenção da faixa de inversão entre as pressões de 260 bar e 280 bar, em pressões abaixo desta faixa a perda do poder de solvatação do solvente induzido pela massa específica mais baixa prevalece. Assim, o aumento de  $X_0$  de 150 bar para 250 bar, deve-se ao aumento da massa específica do solvente (de  $781 \text{ kg/m}^3$  para  $880 \text{ kg/m}^3$  – tabela 23).

O efeito da pressão sobre o  $X_0$  já é conhecido, conforme a seção 5.2.3. Porém, ao estudar a variação da pressão na descrição da curva de ESC, outros efeitos são observados. Com o aumento da pressão há um aumento no  $X_0$  pelo aumento da concentração de compostos solúveis na condição de maior pressão e, conseqüentemente na taxa de extração de cada etapa da curva representada pela inclinação destas. Entretanto, ao avaliar somente o  $X_0$  não se pode dizer se esse aumento é ocasionado pelo aumento da concentração de soluto de fácil acesso ou difícil acesso. Assim, ao visualizar a inclinação das etapas CER e difusional das curvas apresentadas nas figuras 25 e 26, pode-se observar que o aumento da pressão, em mesmas condições de  $d_p$  e  $Q_{CO_2}$ , proporciona uma maior taxa de extração da etapa CER e igual taxa de extração da etapa difusional. Como a etapa CER é caracterizada pela extração

dos compostos prontamente disponíveis ao solvente, o soluto de fácil acesso, e a etapa difusional pela extração dos compostos interligados à matriz vegetal, ou então soluto de difícil acesso, pode-se dizer que o aumento da pressão de operação proporciona um aumento da concentração de soluto de fácil acesso e, conseqüentemente, do  $X_0$  de ESC.

Ainda, quando se observam os rendimentos obtidos nas curvas (tabela 23) pode-se verificar o rendimento é até 12 % maior para as curvas com  $Q_{CO_2}$  de 10,0 g/min do que para as curvas com vazão de 3,3 g/min. Segundo Jochmann (2000), o aumento no rendimento da extração com o aumento da vazão deve-se à maior velocidade com que o solvente escoar no leito, diminuindo a espessura do filme que envolve a partícula sólida e conseqüentemente a resistência à transferência de massa. O mesmo acontece com a diminuição do  $d_p$  e com o aumento da  $P$ , com um aumento aproximado de até 25 % e 32 % do rendimento, respectivamente.

### 5.3.3.2 Avaliação de parâmetros na modelagem de ESC

As figuras 27, 28, 29 e 30 apresentam os dados experimentais e modelados obtidos para a ESC de óleo de amêndoa de pêssego, respectivamente: na vazão de 10,0 g/min,  $d_p$  de 882  $\mu\text{m}$  e pressões de 150 bar e 250 bar; na vazão de 10,0 g/min,  $d_p$  de 3360  $\mu\text{m}$  e pressões de 150 bar e 250 bar; na vazão de 3,3 g/min,  $d_p$  de 882  $\mu\text{m}$  e pressões de 150 bar e 250 bar; na vazão de 3,3 g/min,  $d_p$  de 3360  $\mu\text{m}$  e pressões de 150 bar e 250 bar. A tabela 24 apresenta os coeficientes, parâmetros ajustáveis e os erros médios quadráticos (EMQ) obtidos para os diversos modelos utilizados: Difusão de Crank (1975), SSP de Gaspar et al. (2003), LM de Martínez et al. (2003), de Esquível et al. (1999) e de Sovová (1994).

Através da visualização das curvas das figuras 27 a 30 e dos EMQ apresentados na tabela 24, pode-se dizer que os modelos que melhor se ajustaram às curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego foram o LM, o de Esquível et al. (1999) e o de Sovová (1994). O LM se ajustou melhor às curvas obtidas na pressão de 150 bar e 882  $\mu\text{m}$  de  $d_p$  (curvas 3 e 5), o de Esquível et al. (1999) às curvas nas quais se operou na pressão de 250 bar e vazão de  $CO_2$  de 3,3 g/min (curvas 3 e 5), e o Sovová nas curvas obtidas com o maior tamanho de partícula (curvas 2, 4 e 8), além da curva 1.

O parâmetro ajustável  $t_m$  corresponde ao tempo em que a taxa de extração é máxima. Porém, com exceção da curva a 150 bar, 882  $\mu\text{m}$  e g/min ( $t_m = 56$  min – tabela 24), todas as curvas modeladas apresentaram o valor negativo para este parâmetro, perdendo seu

significado físico. Nestes casos, a taxa de extração é decrescente, ou seja, tem o seu valor máximo no instante inicial da extração, no tempo igual a zero (MARTÍNEZ et al., 2003).

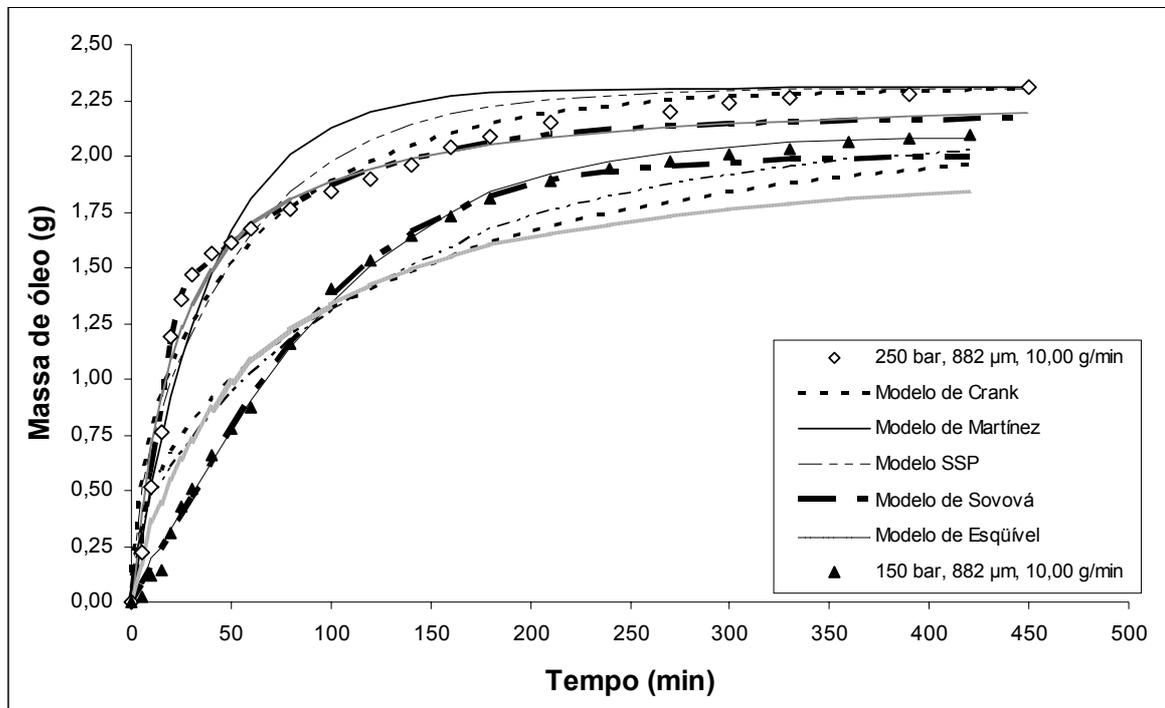


Figura 27 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêsego experimentais e modeladas na vazão de 10,0 g/min,  $d_p$  de 882  $\mu\text{m}$  e pressões de 150 bar e 250 bar

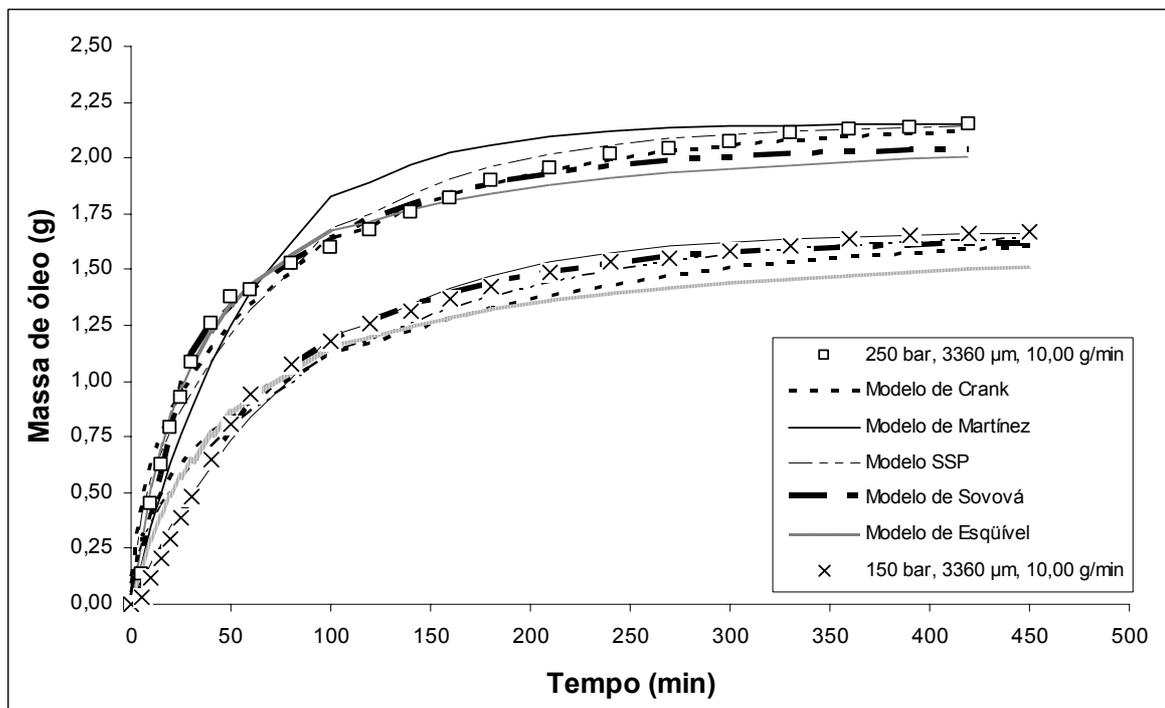


Figura 28 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêsego experimentais e modeladas na vazão de 10,0 g/min,  $d_p$  de 3360  $\mu\text{m}$  e pressões de 150 bar e 250 bar

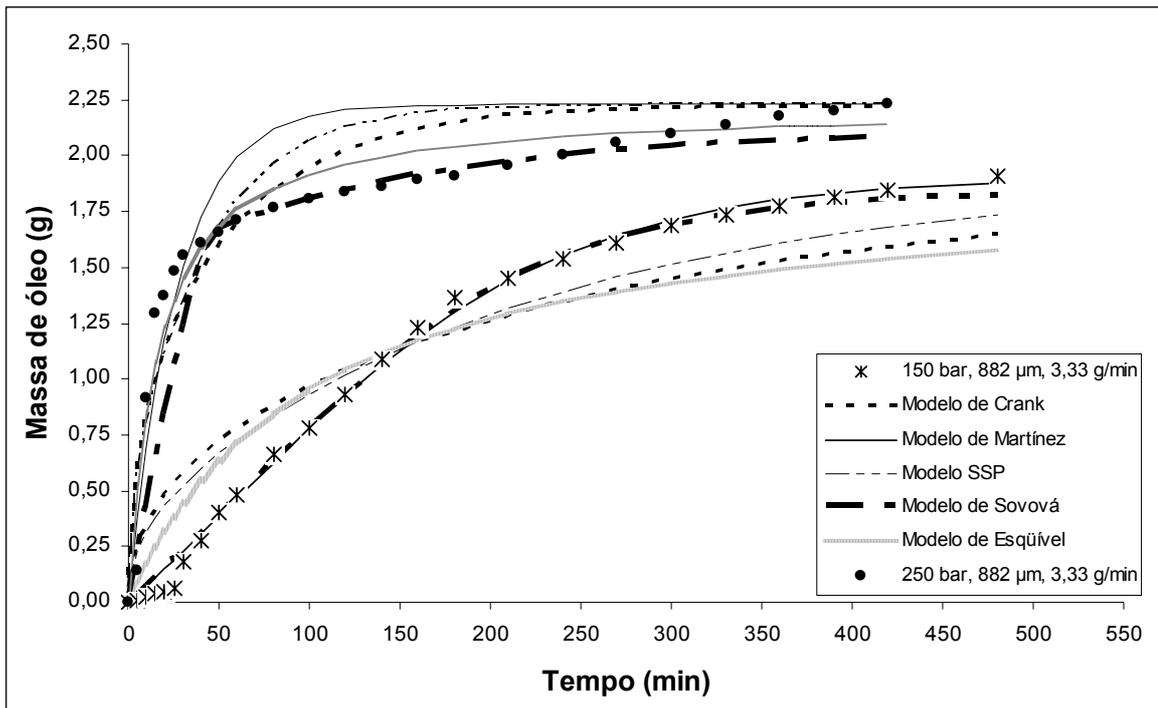


Figura 29 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssigo experimentais e modeladas na vazão de 3,3 g/min,  $d_p$  de 882  $\mu\text{m}$  e pressões de 150 bar e 250 bar

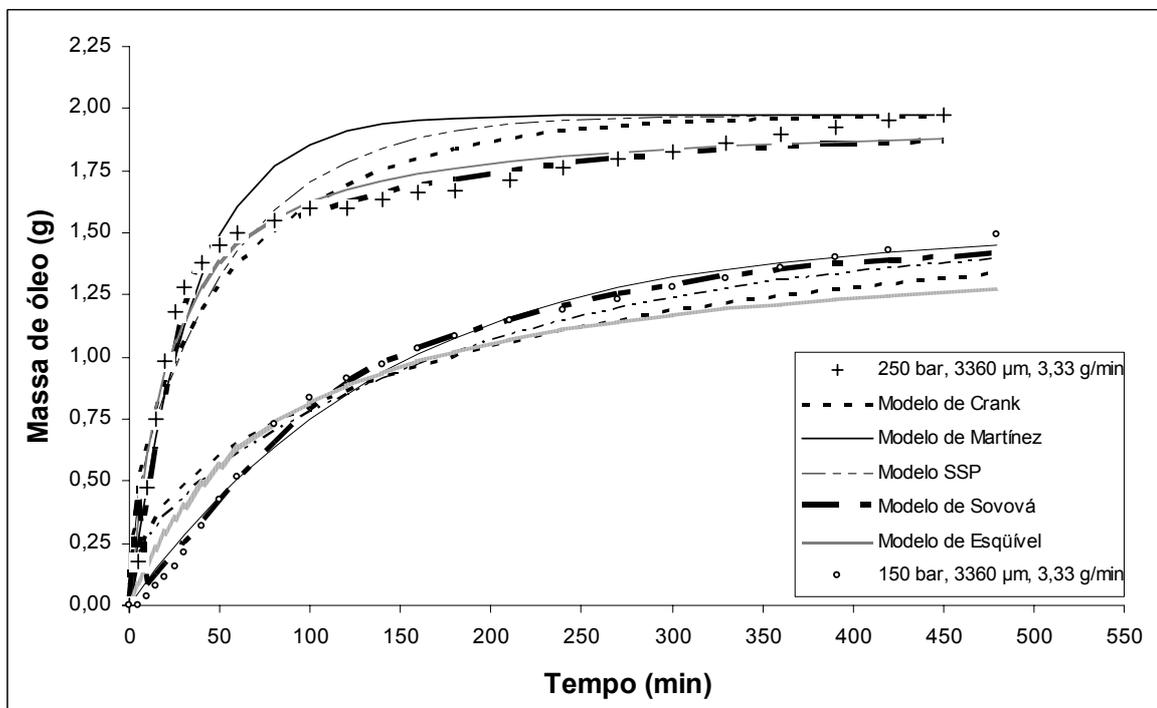


Figura 30 Curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssigo experimentais e modeladas na vazão de 3,3 g/min,  $d_p$  de 3360  $\mu\text{m}$  e pressões de 150 bar e 250 bar.

Tabela 24 Coeficientes, parâmetros ajustáveis e erros médios quadráticos (EMQ) dos modelos obtidos por modelagem das curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego em diferentes vazões ( $Q_{CO_2}$ ), diâmetros de partícula ( $d_p$ ) e pressões (P).

Curva		1	2	3	4	5	6	7	8	
P (bar)/ $d_p$ ( $\mu\text{m}$ )/ $Q_{CO_2}$ (g/min)		250/882/ 10,0	250/3360/ 10,0	150/882/ 10,0	150/3360/ 10,0	150/882/ 3,3	250/882/ 3,3	250/3360/ 3,3	150/3360/ 3,3	
Parâmetros de modelagem em função do modelo	Difusão	$D$ ( $\text{m}^2/\text{min}$ )	$9,60 \cdot 10^{-10}$	$0,01 \cdot 10^{-10}$	$4,27 \cdot 10^{-10}$	$0,70 \cdot 10^{-10}$	$2,46 \cdot 10^{-10}$	$0,12 \cdot 10^{-10}$	$0,01 \cdot 10^{-10}$	$0,42 \cdot 10^{-10}$
		EMQ	0,0192	0,0092	0,0551	0,0210	0,7256	0,0363	0,0192	0,0264
	LM	$b$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0255	0,0174	0,0114	0,0119	0,0108	0,0374	0,0281	0,0074
		$t_m$ (min)	-1711	-2522	-15	-280	56	-1171	-1554	-347
	SSP	EMQ	0,0306	0,0180	0,0016	0,0019	0,0020	0,0557	0,0303	0,0024
		$D_m$ ( $\text{m}^2/\text{min}$ )	$0,10 \cdot 10^{-11}$	$7,06 \cdot 10^{-11}$	$4,38 \cdot 10^{-11}$	$4,88 \cdot 10^{-11}$	$2,62 \cdot 10^{-11}$	$0,14 \cdot 10^{-11}$	$0,10 \cdot 10^{-11}$	$3,00 \cdot 10^{-11}$
	Empírico	EMQ	0,0230	0,0091	0,0332	0,0121	0,0497	0,0463	0,0248	0,0169
		$b_1$ (min)	22,01	30,55	56,90	48,23	100,65	16,21	21,62	82,91
	Sovová	EMQ	0,0101	0,0078	0,0440	0,0167	0,0485	0,0157	0,0067	0,0157
		$k_{y,a}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,6878	0,3802	0,9336	0,8380	0,6646	1,7058	1,2309	0,7010
		$k_{x,a}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0110	0,0104	0,0153	0,0095	0,0113	0,0069	0,0202	0,0060
		EMQ	0,0041	0,0032	0,0021	0,0009	0,0052	0,0443	0,0188	0,0014
		$x_p$ (kg/kg)	0,1483	0,1206	0,0744	0,0918	0,1070	0,1645	0,1377	0,0753
		$x_p/x_0$ (%)	76,00	66,24	41,98	64,88	66,43	87,21	82,34	59,48

O modelo de Esquível et al. (1999) descreve a curva global de extração de uma forma hiperbólica, característica de sistemas onde o soluto tem um fácil contato com o solvente e, assim, extraído facilmente (SOUSA et al., 2005), o que acontece com a ESC de óleo de amêndoa de pêssego pela sua alta concentração de óleo e, ainda mais facilmente nas maiores pressões, como foi o caso dos melhores ajustes deste modelo (250 bar). Para o ajuste do modelo de Esquível et al. (1999) é necessário conhecer apenas o valor de  $X_0$  e da massa inerte de material sendo, portanto, um modelo de fácil aplicação. Os efeitos termodinâmicos e de transferência de massa são representados por um único parâmetro ajustável ( $b$ ) e, assim, não é possível verificar a influência dos diferentes mecanismos na descrição da curva de extração.

A modelagem do processo de extração, em especial na aplicação do modelo de Sovová, faz necessário o conhecimento de variáveis do processo, tais como a solubilidade (Apêndice I), densidade do solvente (tabela 23), dados específicos da matéria-prima já citados anteriormente, do leito da partícula (tabela 22), e ainda, dados específicos da curva de extração a ser modelada, como o  $x_0$  (razão mássica de extrato na matéria-prima), no caso do modelo de Sovová (1994) calculado a partir da matéria-prima inerte. A solubilidade foi

calculada conforme a seção 4.10.1, a determinação realizada nas pressões de 150 bar e 250 bar e os resultados iguais a 0,003 g/g e 0,013 g/g, respectivamente (conforme Apêndice I).

O modelo de Sovová (1994) apresenta bons resultados quando as curvas experimentais têm um período de taxa constante de extração bem definido e sua principal vantagem é a descrição do fenômeno que ocorre no processo de ESC que dá um claro significado físico aos parâmetros ajustáveis. Por outro lado, este modelo é limitado aos sistemas onde a solubilidade do soluto no solvente é conhecida à temperatura e pressão do processo (SOUSA et al., 2005).

Novamente visualizando os dados da tabela 24, pode-se identificar que o valor da constante  $k_y a$  aumenta, nas curvas obtidas a 250 bar, com o aumento da  $Q_{CO_2}$  (curvas: 1 e 6; 2 e 7), já que esta constante representa o coeficiente de transferência de massa na fase fluida ( $k_y a$ ), o qual é afetado pela velocidade de escoamento do fluido. Igualmente, porém de forma menos acentuada, o valor da constante  $k_x a$  aumentou com o aumento da  $Q_{CO_2}$ , já que o coeficiente de transferência de massa na fase sólida não sofre a influência da vazão do solvente. A mesma observação da influência da vazão de solvente sobre o  $k_y a$  e  $k_x a$  foi relatada por Campos (2005), na ESC de bagaço de uva *Cabernet Sauvignon* e Ribeiro (2007), na obtenção de polifenóis antioxidantes do bagaço de maçã.

Observando os valores de  $k_x a$  em função do  $d_p$  utilizado, pode-se ver que há uma ligeira diminuição do parâmetro com o aumento do tamanho das partículas (curvas 1 e 2; 3 e 4; 5 e 8; 6 e 7 - tabela 24). Isto se deve a que esta constante representa o coeficiente de transferência de massa na fase sólida, o qual é afetado principalmente pela transferência de massa intraparticular e, conseqüentemente, pelo  $d_p$  de amêndoa de pêssego.

Os valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa na fase sólida ( $k_x a$ ) para todas as curvas foram inferiores aos valores do coeficiente de transferência de massa na fase fluida ( $k_y a$ ). O soluto localizado internamente as partículas tem mais dificuldade e, assim, gasta maior tempo para vencer a interface sólido-fluido que o soluto localizado na superfície das partículas (WEINHOLD et al., 2008). Desta forma, os menores  $k_x a$  obtidos indicam que o mecanismo de difusão é menos representativo quando comparado com a convecção na ESC de óleo de amêndoa de pêssego. Estes efeitos foram observados também por Weinhold et al. (2008) na ESC de oleoresina de *Polygala cypris* e por Campos et al. (2005) na ESC de calêndula.

Os valores de  $x_p$  apresentados na tabela 24 mostram o efeito da pressão na concentração de soluto de fácil acesso, isto é, com o aumento da pressão há um aumento nos valores de  $x_p$  (curvas 1 e 3, 2 e 4, 3 e 6, 7 e 8), devido a elevação da densidade do  $\text{CO}_2$ , conforme já observado e comentado previamente com a visualização das etapas das curvas. O efeito da pressão foi o mesmo sobre os valores de  $x_p/x_0$ , aumentando na maior pressão avaliada, alcançando até 87,21 % quando operou-se a 250 bar, 3,3 g/min de  $Q_{\text{CO}_2}$  e 882  $\mu\text{m}$  de  $d_p$  (curva 6). Alternativamente, o aumento da vazão de solvente (curvas 1 e 6, 2 e 7, 3 e 5) e do  $d_p$  (curvas 1 e 2, 5 e 8, 6 e 7) provocaram menores valores da relação  $x_p/x_0$ . Ou seja, a maior disponibilidade de solvente no extrator e as partículas de amêndoa com maior tamanho proporcionam maior quantidade de soluto de difícil acesso a ser extraído no leito supercrítico.

Os modelos de Difusão e SSP consideram que o processo de extração é controlado unicamente pela difusão. Estes modelos apresentaram os piores ajustes quando comparados aos outros modelos avaliados, provavelmente por desconsiderarem ambos os diferentes mecanismos de transferência de massa (convecção e difusão), ao contrário dos demais modelos, conforme já observado por Campos et al. (2005). Entretanto, avaliando-se estes modelos separadamente, em geral, os melhores ajustes foram obtidos para os maiores  $d_p$ ,  $Q_{\text{CO}_2}$  e  $P$ . Os melhores ajustes obtidos nos maiores tamanhos de partícula (maiores  $d_p$ ) são justificados exatamente pela consideração de que o processo de extração é controlado pela difusão, que no processo de ESC ocorre principalmente do centro para a superfície das partículas, ou seja, quanto maior o tamanho da partícula, maior será a influência da difusão intraparticular.

Ao avaliar os efeitos do  $d_p$ ,  $Q_{\text{CO}_2}$  e  $P$  nos parâmetros  $D$  e  $D_m$  na tabela 24, pode-se observar que: o aumento da  $Q_{\text{CO}_2}$  praticamente não influenciou nos valores dos parâmetros; a  $P$  de 250 bar, de maneira geral, proporcionou menores valores de  $D$  e  $D_m$ ; o maior tamanho de partícula (3360  $\mu\text{m}$ ) provocou menores valores de  $D$  e, com exceção das curvas 1 e 2, praticamente não influenciou nos valores de  $D_m$ . A maior influência do  $d_p$  quando comparada a  $Q_{\text{CO}_2}$  e  $P$  nos parâmetros dos modelos de Difusão e SSP se deve, como já mencionado, à consideração de que o processo de extração é controlado pela difusão, que ocorre principalmente dentro das partículas de amêndoa de pêssego.

A modelagem das curvas de ESC dos dados experimentais do óleo de amêndoa de pêssego 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. 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 amêndoa de pêssego/CO<sub>2</sub> supercrítico (fenômenos convectivos e difusivos).

### 5.3.3.3 Avaliação de parâmetros para AE de ESC

O tamanho das partículas de amêndoa de pêssego do lote 2 utilizadas para as propostas 1, 2 e 3 e respectiva escala pequena foi referente a peneira 16 Mesh, com diâmetro de partícula de 1000 µm. A partir dos estudos do efeito do  $d_p$  na cinética e modelagem de ESC de óleo de amêndoa de pêssego, considerou-se esse tamanho como adequado para os ensaios de AE. Já para a proposta 4 e escala pequena de Re foram utilizados os diâmetros de partículas de 610 µm e de 3360 µm, respectivamente, diâmetros aproximados devido à dificuldade de separar as partículas de amêndoa de pêssego pelo alto teor de óleo na matéria-prima. Os experimentos de Re (escala pequena de Re e proposta 4) foram realizados com  $d_p$  diferentes para que se mantivesse o número de Re constante no leito de ESC.

Os ensaios de ESC foram realizados conforme especificado na tabela 6 da seção 4.8.4, sendo que as vazões de solvente e os tempos de ESC utilizados foram calculados visando manter constantes os critérios de AE: proposta 1 ( $m_{\text{solv}}/M$  constante e igual a 109,5 g/g); proposta 2 ( $Q_{\text{CO}_2}/M$  constante e igual a 17,3 g/g.min); proposta 3 ( $m_{\text{solv}}/M$  e  $Q_{\text{CO}_2}/M$  constantes e iguais a 104,1 g/g e 17,3 g/g.min, respectivamente) e proposta 4 (Re,  $m_{\text{solv}}/M$  e  $Q_{\text{CO}_2}/M$  constantes e iguais a  $7,8 \cdot 10^{-7}$ , 104,1 g/g e 17,3 g/g.min, respectivamente). As condições operacionais de temperatura e pressão (200 bar e 40 °C) foram selecionadas a partir de limitações do equipamento (devido às altas  $Q_{\text{CO}_2}$  requeridas) e dos resultados de rendimento global obtidos na seção 5.2.3.1. A massa de amêndoa de pêssego utilizada nas extrações em pequena escala foi de  $12,05 \pm 0,02$  g ocupando um volume de  $12,4 \pm 0,9$  cm<sup>3</sup>, enquanto que para as extrações em escala ampliada utilizaram-se  $65,2 \pm 0,2$  g, ocupando um volume de  $88 \pm 3$  cm<sup>3</sup>.

A modelagem das curvas de AE foi realizada através do modelo de Sovová (1994) por apresentar os melhores ajustes na avaliação de modelos matemáticos na aplicação em curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego (figuras 27 a 30 da seção 5.3.3.2) e pelo claro significado físico dos parâmetros ajustáveis deste modelo no processo de ESC de óleo de amêndoa de pêssego.

As curvas experimentais e modeladas de ESC obtidas com as propostas 1, 2, 3 e 4 de AE em comparação as curvas em escala menor estão apresentadas nas figuras 31, 32, 33 e 34, respectivamente.

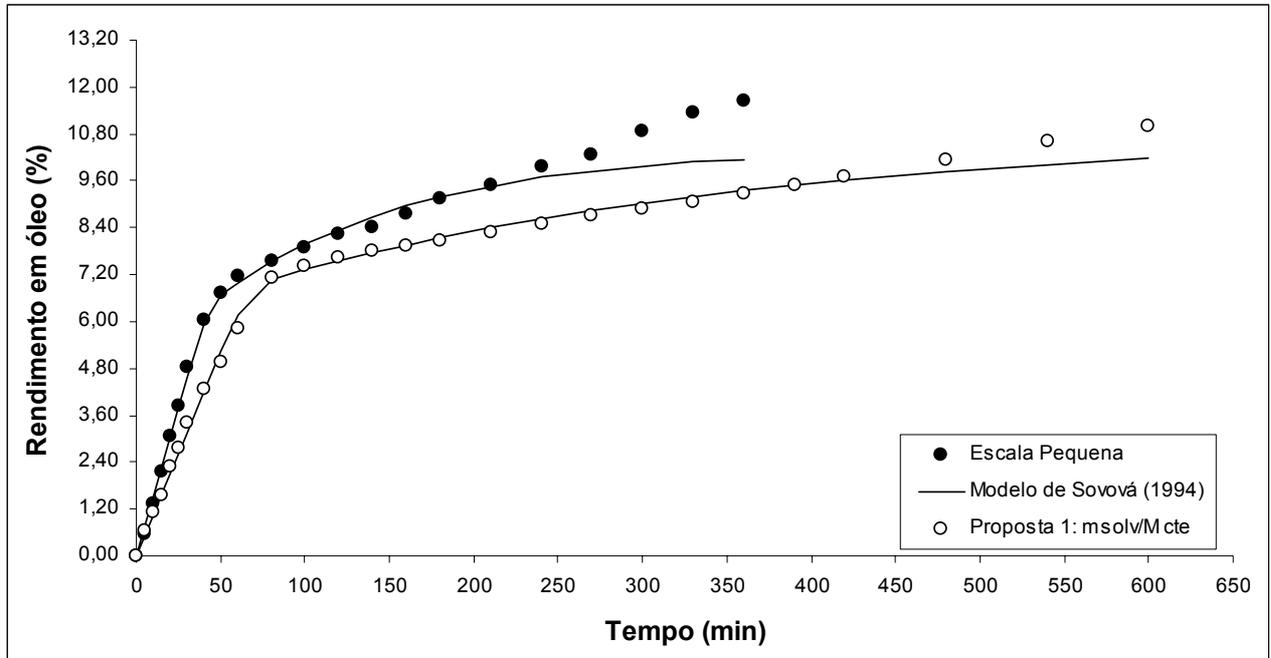


Figura 31 Curvas experimentais e modeladas para a proposta 1 ( $m_{\text{solv}}/M$  constante) de ampliação de escala e escala pequena de ESC de óleo de amêndoa de pêssgo

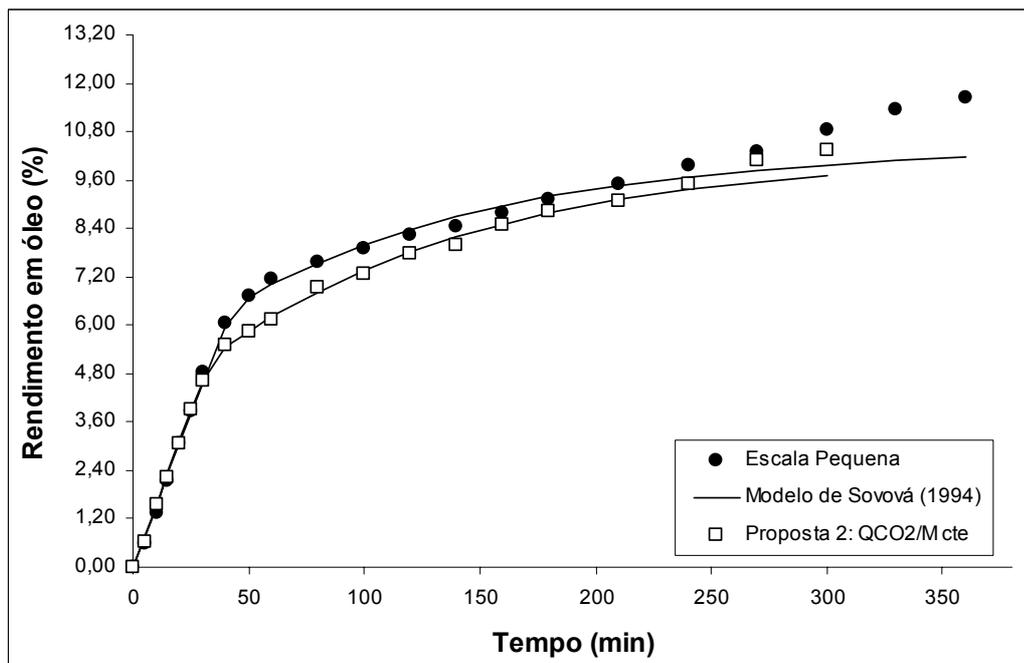


Figura 32 Curvas experimentais e modeladas para a proposta 2 ( $Q_{\text{CO}_2}/M$  constante) de ampliação de escala e escala pequena de ESC de óleo de amêndoa de pêssgo

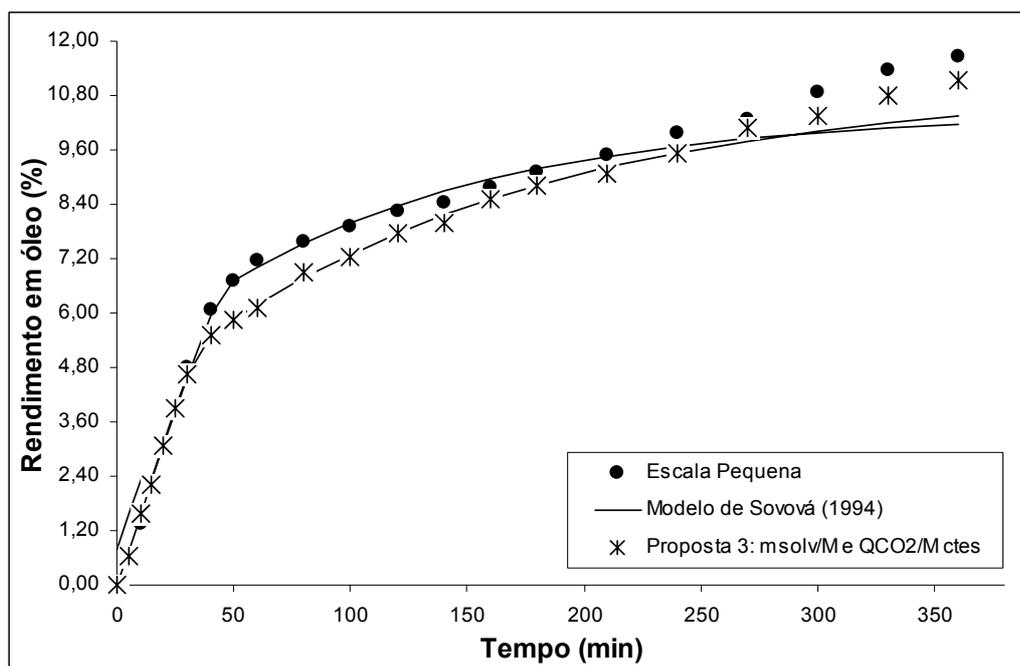


Figura 33 Curvas experimentais e modeladas para a proposta 3 ( $m_{\text{solv}}/M$  e  $Q_{\text{CO}_2}/M$  constantes) de ampliação de escala e escala pequena de ESC de óleo de amêndoa de pêssego

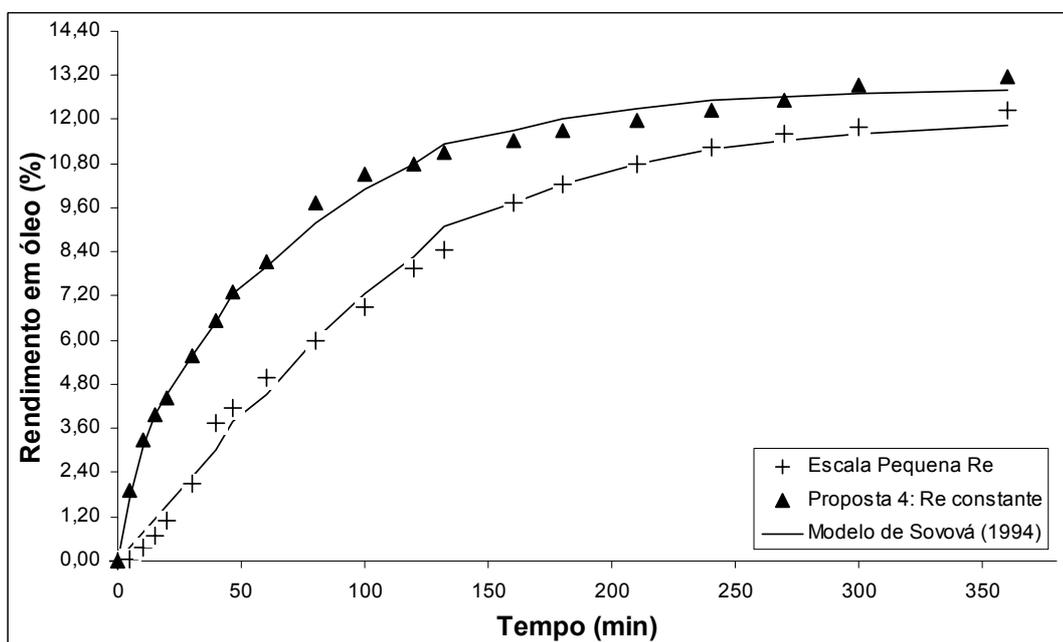


Figura 34 Curvas experimentais e modeladas para a proposta 4 ( $m_{\text{solv}}/M$ ,  $Q_{\text{CO}_2}/M$  e  $Re$  constantes) de ampliação de escala e escala pequena de ESC de óleo de amêndoa de pêssego

Comparando-se as figuras 31, 32 e 33 pode-se observar que a proposta que apresentou maior desvio foi a proposta 1, que manteve-se constante a relação  $m_{\text{solv}}/M$  (Figura 31). Esta proposta usou o critério da solubilidade como parâmetro limitante ao processo de

transferência de massa, o que indica que essa hipótese pode não ser totalmente verdadeira para o sistema estudado. Destaca-se também que as curvas apresentadas na figura 31 tiveram comportamentos diferentes na primeira etapa da extração, que representa a importância da solubilidade do extrato no solvente no caso da ESC de óleo de amêndoa de pêssego e, conseqüentemente da seleção correta da  $Q_{CO_2}$  requerida no processo.

A tabela 25 apresenta os parâmetros cinéticos das escalas pequenas e das quatro propostas de AE.

Tabela 25 Tempo de duração, taxa de extração e rendimento obtidos na etapa CER, tempo de etapa FER, rendimento total da extração e relação entre os rendimentos da etapa CER e total para as escalas pequenas e as quatro propostas de AE.

Experimento	$t_{CER}$ (min) <sup>(1)</sup>	$M_{CER}$ (g/min) <sup>(1)</sup>	$X_{CER}$ (%) <sup>(1)</sup>	$t_{FER}$ (min) <sup>(1)</sup>	$X_0$ (%) <sup>(1)</sup>	$X_{CER}/X_0$ (%)
Escala pequena	32,85 <sup>a</sup> ± 0,03	0,0181 <sup>a</sup> ± 0,0001	5,1 <sup>a</sup> ± 0,2	50,5 <sup>a</sup> ± 0,7	11,63 <sup>a</sup> ± 0,08	43,85
Proposta 1 de AE	49 <sup>b</sup> ± 3	0,0671 <sup>b</sup> ± 0,0000	5,2 <sup>a</sup> ± 0,1	79 <sup>b</sup> ± 2	11,0 <sup>b</sup> ± 0,1	47,27
Proposta 2 de AE	25,42 <sup>c</sup> ± 0,02	0,0994 <sup>c</sup> ± 0,0001	3,9 <sup>b</sup> ± 0,2	40,01 <sup>c</sup> ± 0,07	10,4 <sup>c</sup> ± 0,02	37,50
Proposta 3 de AE	25,98 <sup>c</sup> ± 0,03	0,0994 <sup>c</sup> ± 0,0001	4,0 <sup>b</sup> ± 0,2	40,7 <sup>d</sup> ± 0,1	11,1 <sup>ab</sup> ± 0,2	36,04
Escala pequena/Re	65,02 <sup>A</sup> ± 8	0,0109 <sup>A</sup> ± 0,0002	3,7 <sup>A</sup> ± 0,3	81 <sup>A</sup> ± 11	12,2 <sup>A</sup> ± 0,2	30,33
Proposta 4 de AE	3,7 <sup>B</sup> ± 0,3	0,2079 <sup>B</sup> ± 0,009	1,3 <sup>B</sup> ± 0,3	13 <sup>B</sup> ± 3	13,2 <sup>B</sup> ± 0,2	9,85

<sup>(1)</sup> Letras iguais em mesma coluna não diferem significativamente ( $p < 0,05$ ).

Na tabela 25 e realizando uma comparação entre os tempos da etapa constante de extração ( $t_{CER}$ ) das três primeiras propostas de AE com o da escala pequena (32,85 ± 0,03 min), observou-se que os valores que mais se aproximaram foram os das propostas 2 (25,42 ± 0,02 min) e 3 (25,98 ± 0,03 min), embora estatisticamente diferentes. A taxa de extração na etapa CER ( $M_{CER}$ ) também se apresentou diferente estatisticamente à escala pequena para as três propostas. Analisando os rendimentos da etapa CER ( $X_{CER}$ ) na tabela 25, pode-se identificar que a proposta 1 e a escala pequena foram iguais estatisticamente. Já observando o rendimento global ( $X_0$  - tabela 25), pode-se ver que a proposta 3 se apresentou estatisticamente igual ao obtido para a menor escala, reproduzindo melhor este parâmetro.

Embora a proposta 1 tenha apresentado  $X_{CER}$  igual estatisticamente à escala pequena, observando os demais parâmetros e as figuras 31 a 33, pode-se dizer que ambos os critérios das propostas 2 e 3 de AE proporcionaram boa reprodução da etapa CER em escala maior. Isto se dá provavelmente porque, dentre os mecanismos avaliados pelas três propostas de AE (solubilidade e difusão), o principal mecanismo limitante do processo é a difusão

(principalmente interna), considerado em ambas as propostas 2 e 3 e não considerado na proposta 1.

Ao observar a figura 34 e a tabela 25, pode-se observar que a proposta de ampliação de escala mantendo  $Re$  constante, através da variação do  $d_p$  entre as escalas pequena e grande, não promoveu uma boa reprodução das curvas de ESC de amêndoa de pêssego para os níveis estudados. Através da análise estatística dos parâmetros da tabela 25, pode-se observar que nenhum dos parâmetros foi estatisticamente igual entre as escalas pequena e ampliada, indicando uma ampliação não satisfatória. Isto pode ter ocorrido pelo fato que, ao diminuir o tamanho de partícula da amêndoa de pêssego de 3360  $\mu\text{m}$  a 610  $\mu\text{m}$ , há uma modificação na importância de cada mecanismo de transferência de massa envolvido no processo, ou seja, aumenta-se a área de contato do solvente ao soluto, aumentando a convecção e diminuindo a difusão intraparticular. Conforme já observado, o fator limitante na ESC de óleo de amêndoa de pêssego é a difusão, especialmente intraparticular. Assim, pode-se dizer que a manutenção do número de  $Re$  através da variação do  $d_p$  não foi adequada para a amêndoa de pêssego, porém pode vir a ser no caso de matérias-primas nas quais o fator limitante do processo não é a difusão. Para matérias-primas as quais a ESC é limitada pela difusão, como a amêndoa de pêssego, outra forma de manter o número de  $Re$  constante sem alterar os mecanismos de transferência de massa seria variar o diâmetro do leito de extração juntamente com a vazão de solvente e, assim, manter-se constante a velocidade do solvente no leito.

A tabela 26 apresenta os coeficientes, parâmetros ajustáveis e os erros médios quadráticos (EMQ) obtidos para o modelo de Sovová (1994).

Tabela 26 Parâmetros ajustáveis e erro quadrático médio (EMQ) obtidos através de modelagem das curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego nas escalas pequenas e nas quatro propostas de AE.

Experimento	$k_{xa} (\text{min}^{-1})^{(1)}$	$k_{ya} (\text{min}^{-1})^{(1)}$	$xX_p (\text{kg/kg})$	EMQ
Escala pequena	$0,008^a \pm 0,0002$	$0,19^a \pm 0,01$	$0,73^a \pm 0,02$	$0,004 \pm 0,001$
Proposta 1 de AE	$0,002^b \pm 0,001$	$0,10^b \pm 0,02$	$0,774^b \pm 0,01$	$0,0179 \pm 0,0004$
Proposta 2 de AE	$0,006^a \pm 0,002$	$0,16^a \pm 0,02$	$0,57^c \pm 0,01$	$0,0164 \pm 0,0002$
Proposta 3 de AE	$0,005^a \pm 0,001$	$0,16^a \pm 0,02$	$0,59^c \pm 0,03$	$0,024 \pm 0,006$
Escala pequena/Re	$0,092^A \pm 0,001$	$0,0129^A \pm 0,0008$	$0,449^A \pm 0,001$	$0,0076 \pm 0,0005$
Proposta 4 de AE	$0,014^B \pm 0,002$	$0,901^B \pm 0,001$	$0,31^B \pm 0,02$	$0,023 \pm 0,001$

<sup>(1)</sup> Letras iguais em mesma coluna não diferem significativamente ( $p < 0,05$ ).

A partir da visualização das curvas modeladas das figuras 31 a 34 e dos EMQ apresentados na tabela 26, pode-se dizer que o modelo de Sovová (1994) ajustou bem a todas as curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego em escala pequena e ampliada. O melhor ajuste foi obtido para a escala pequena das propostas 1, 2 e 3 e o pior ajuste foi apresentado pela proposta 3 de AE.

Analisando a similaridade dos parâmetros ajustáveis do modelo de Sovová (1994) (tabela 26), pode-se observar que as propostas 2 e 3 apresentaram valores de  $k_{x,a}$  e  $k_{y,a}$  iguais estatisticamente aos da escala pequena, indicando serem as melhores propostas de transposição de escala.

Ainda na tabela 26, observando os parâmetros ajustáveis do modelo de Sovová (1994) para a proposta 4 e escala pequena de Re, pode-se visualizar que ambos os coeficientes  $k_{x,a}$  e  $k_{y,a}$  foram estatisticamente diferentes para as escalas pequena e grande de Re. Assim, embora o modelo de Sovová (1994) tenha se ajustado bem às curvas em escala pequena e na proposta 4 (EMQ =  $0,0076 \pm 0,0005$  e  $0,023 \pm 0,001$ , respectivamente – tabela 26), a diferença entre os parâmetros do modelo entre as diferentes escalas confirmaram que a quarta proposta de AE (Re constante) não promoveu uma boa ampliação para a matéria-prima e os níveis estudados.

Como já mencionado em 5.3.3.2, o modelo de Sovová (1994) apresenta bons resultados quando as curvas experimentais têm um período de taxa constante de extração bem definido, o caso das curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego, e sua principal vantagem é a descrição do fenômeno que ocorre no processo de ESC. Os valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa na fase fluida ( $k_{y,a}$ ) para todas as curvas foram inferiores aos valores do coeficiente de transferência de massa na fase sólida ( $k_{x,a}$ ), assim como já observado na seção 5.3.3.2. Como já explicado, isto indica que a convecção do soluto no solvente é mais representativa que a difusão na ESC de óleo de amêndoa de pêssego.

Sabe-se que a razão  $Q_{CO_2}/M$ , mantida constante nas propostas 2 e 3, é inversamente proporcional ao tempo de residência do solvente no extrator, e deve ser conservada para o processo de ESC limitado pela difusão, especialmente interna. Ainda, sabe-se que a relação  $m_{solv}/M$  deve ser conservada no caso de extração limitada pela solubilidade do extrato no fluido. Assim, através dos bons resultados apresentados pelas propostas 2 e 3 e pelos significados físicos dos coeficientes do modelo de Sovová (1994), pode-se dizer que o processo de ESC do óleo da amêndoa de pêssego é influenciado principalmente pela convecção do extrato no fluido, limitado pela difusão (especialmente intraparticular) e a solubilidade não é um fator limitante do processo.

O estudo da cinética e modelagem de ampliação de escala de ESC de óleo de amêndoa de pêssego permite que se realizem projetos em escalas industriais. A partir dos valores dos parâmetros cinéticos (tabela 25) e do modelo de Sovová (tabela 26) obtidos nas melhores proposta de AE (2 e 3), juntamente com os dados da nova escala (massa de matéria-prima e dimensões do extrator) e mantendo-se constantes os parâmetros conforme realizado nos ensaios de AE, pode-se prever curvas de ESC iguais às obtidas em laboratório.

#### 5.3.3.4 Estimativa de custos de ESC de óleo de amêndoa de pêssego

As propostas de AE que melhor representaram o mecanismo de extração da escala laboratorial de ESC de óleo de amêndoa de pêssego, obtidas na seção 5.3.3.4, foram a 2 e 3. Como a proposta 3 possui um tempo maior que a 2 e a estimativa de custos visou, entre outras coisas, avaliar a influência do tempo de ESC no custo de manufatura, a análise de custos foi realizada com a proposta 3 e, assim, considerou-se que a escala industrial apresenta mesma performance desta proposta. Os parâmetros avaliados pelo software Tecanalysis (ROSA; MEIRELES, 2005a) para o cálculo de custos do processo foram, conforme referências apresentadas em 4.11:

a) Investimento inicial: cálculo com intenção de processar mais de 50 % da amêndoa de pêssego seca referente à produção anual do resíduo caroço de pêssego na região de Pelotas/RS.

a.1) Análise 1: US\$ 2.000.000,00 - unidade com 2 colunas de 400 L;

a.2) Análise 3: US\$ 1.800.000,00 – unidade com 3 colunas de 300 L;

b) Tempo total de operação anual: 7920 h/ano considerando jornadas de trabalho de 24 h/dia, durante 330 dias no ano;

c) Custo de operadores: US\$ 3,00/h;

d) Custo da matéria-prima sólida: 0;

e) Custo com transporte: 0;

f) Umidade inicial da matéria-prima: 50 %;

g) Umidade final da matéria-prima: 35 %;

h) Custos de moagem e secagem: US\$ 30,00/t<sub>matéria-prima</sub>;

i) Custo do CO<sub>2</sub>: US\$ 0,15/kg;

j) Perda de CO<sub>2</sub> (em relação ao total utilizado em um ciclo): 2 % (considerando perda de CO<sub>2</sub> total durante a extração por dissolução no extrato após a separação ou nas partículas da matriz);

- k) Custo elétrico: US\$ 0,0703/Mcal;
- l) Custo de refrigeração da água: US\$ 0,0837/Mcal;
- m) Custo de vapor saturado: US\$ 0,0133/Mcal;
- n) Depreciação: 10 %/ano;
- o) Custo de transporte: 0 (considerando que a unidade estaria na mesma localidade da empresa que gera o resíduo);
- p) Tempo de extração:
  - p.1) Análise 1: 360 min;
  - p.2) Análise 2: 300 min;
  - p.3) Análise 3: 240 min;
  - p.4) Análise 4: 180 min;
- q) Temperatura e pressão de operação: 40 °C e 200 bar (condições utilizadas na proposta 3 de AE da seção 5.3.3.3);
- r) Pressão de separação: 40 bar (nesta condição considera-se que todo o extrato está na fase líquida);
- s) Vazão de CO<sub>2</sub>:
  - s.1) Análise 1: para as colunas de 400 L são necessárias 5,16 t/h de CO<sub>2</sub> para manter constante a razão utilizada na proposta 3 ( $m_{\text{solv}}/M$  e  $Q_{\text{CO}_2}/M$ );
  - s.2) Análise 2: para as colunas de 300 L são necessárias 7,74 t/h de CO<sub>2</sub> para manter constante a razão utilizada na proposta 3 ( $m_{\text{solv}}/M$  e  $Q_{\text{CO}_2}/M$ );
- t) Massa específica do leito: 762 kg/m<sup>3</sup>;
- u) Proposta de ampliação de escala: Razão constante entre massa de matéria-prima e vazão de CO<sub>2</sub> - Rendimento igual a:
  - u.1) Para 6 h de ESC: 0,1113 kg extrato/kg matéria-prima (b.u.);
  - u.2) Para 5 h de ESC: 0,1035 kg extrato/kg matéria-prima (b.u.);
  - u.3) Para 4 h de ESC: 0,0952 kg extrato/kg matéria-prima (b.u.);
  - u.4) Para 3 h de ESC: 0,0882 kg extrato/kg matéria-prima (b.u.);
- v) Custo de tratamento de resíduos: 0.

Assim, os custos do processo avaliando-se o uso de dois extratores de volumes diferentes e variando o tempo de ESC estão apresentados na tabela 27.

Tabela 27 Custos estimados do processo de ESC de óleo de amêndoa de pêsego avaliando tempos de extração e extratores diferentes

Extrator	Tempo de ESC	FRI <sup>(1)</sup> (US\$/ano)	CMP <sup>(1)</sup> (US\$/ano)	COP <sup>(1)</sup> (US\$/ano)	CUT <sup>(1)</sup> (US\$/ano)	CTR <sup>(1)</sup> (US\$/ano)
2 x 400 L	6 h	607407,40	166261,33	120200,67	267723,32	0
	5 h	607407,40	169241,60	120200,67	267723,32	0
	4 h	607407,40	173712,00	120200,67	267723,32	0
	3 h	607407,40	181162,67	120200,67	267723,32	0
3 x 300 L	6 h	546666,60	238216,00	120200,67	401584,98	0
	5 h	546666,60	240451,20	120200,67	401584,98	0
	4 h	546666,60	243804,00	120200,67	401584,98	0
	3 h	546666,60	249392,00	120200,67	401584,98	0

<sup>(1)</sup> FRI = fração de investimento; CMP = custo de matéria-prima; COP = custo com operadores; CUT = custo de utilidades; CTR = custo com tratamento de resíduos.

Os dados apresentados na tabela 27 indicam que o tempo de ESC somente influi no custo de matéria-prima (CMP). O tempo não apresenta influência nos demais custos porque a fração de investimento (FRI) depende somente do custo do equipamento, o custo com operadores (COP) é dependente do que equipamento considerado requer e o CUT depende somente do custo de cada utilidade necessária para o funcionamento do equipamento de ESC, ou seja, custo com energia para o funcionamento da bomba, com água de resfriamento, entre outros. Já o CMP é influenciado pois se o tempo de ESC é menor, maior será o número de extrações realizadas e, assim, maior será a quantidade de matéria-prima a necessitar de pré-processamento (moagem e secagem) e maior será a massa de CO<sub>2</sub> de reposição, porque a perda de CO<sub>2</sub> é considerada como por dissolução no extrato após a separação ou nas partículas da matriz.

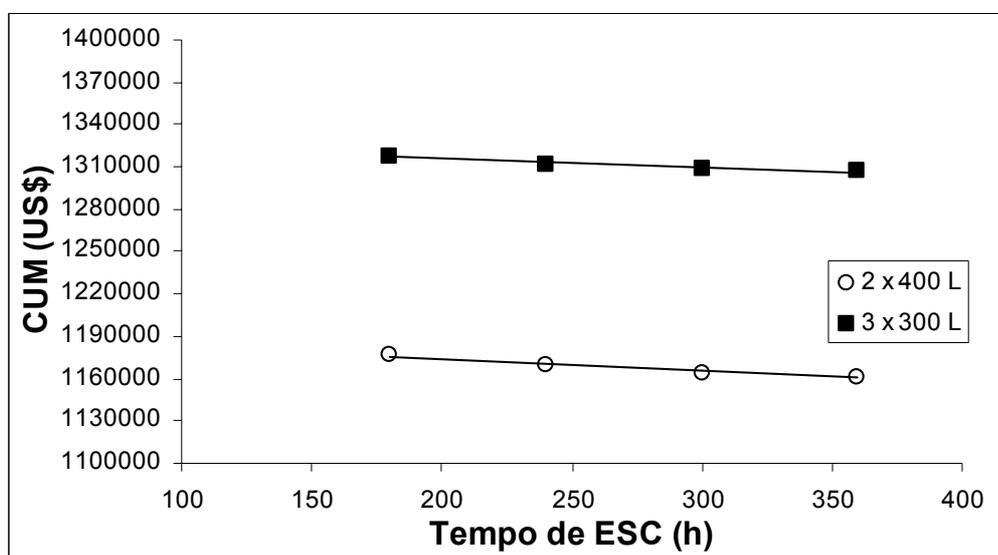
Ainda na tabela 27, pode-se observar que a fração de investimento (FRI) representa a maior parte do custo do processo por se tratar de um equipamento de alto custo devido à complexidade do processo e do material constituinte, seguido do custo de utilidades (CUT), do custo de matéria-prima (CMP), devido à alta vazão de solvente utilizada, e do custo com operadores (COP). O alto investimento com equipamento e de utilidades se dá principalmente pela necessidade de serem feitos de material resistente às altas pressões empregadas no processo e necessitam de um bom aporte de energia para o funcionamento da bomba, com água de resfriamento e vapor saturado.

O custo de matéria-prima (CMP) é baixo (tabela 27), quando comparado ao obtido por Pereira et al. (2007). A amêndoa se localiza internamente ao caroço do pêsego e este é um resíduo agroindustrial destinado à alimentação animal sem custos. O CMP obtido relativamente baixo devido à consideração de custo nulo na obtenção da matéria-prima sólida. Assim, o custo de matéria-prima destinou-se somente à reposição da perda de CO<sub>2</sub> e custos de preparo da matéria-prima (secagem e moagem).

O custo com tratamento de resíduos (CTR) foi considerado nulo (tabela 27) baseado no princípio que o CO<sub>2</sub> está em reciclo com uma perda muito pequena (2 %) e a matriz pode ser utilizada para outros fins, como ração animal conforme já sugerido na seção 5.1.2, ou como combustível de caldeiras.

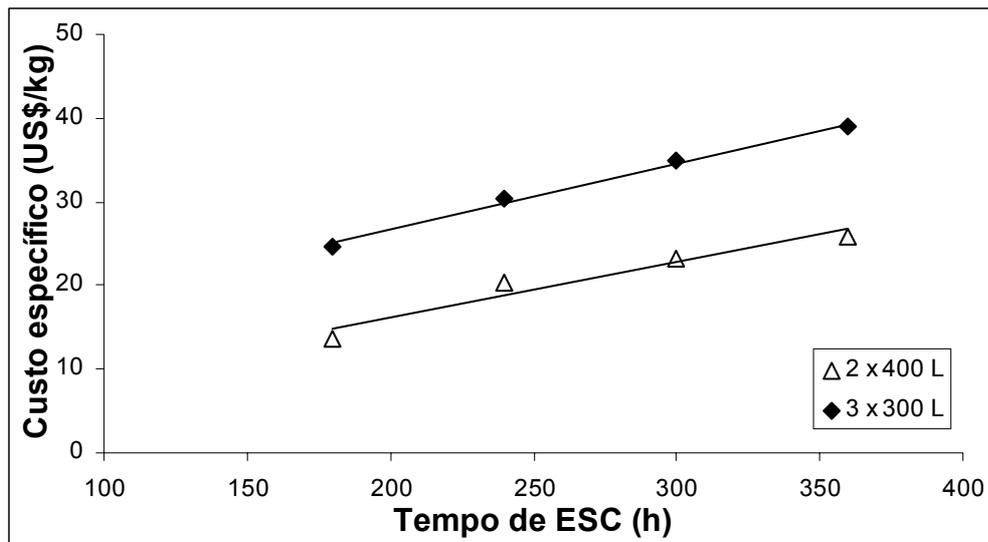
As figuras 35 e 36 apresentam o custo de manufatura (CUM) e o custo específico do processo, respectivamente, em função do equipamento e tempo de ESC avaliados.

Conforme a figura 35 pode-se visualizar que os maiores CUM, assim como os CMP apresentados na tabela 27, foram obtidos nos maiores tempos de ESC para os dois tipos de extratores, sendo este aumento foi de mesma magnitude para os dois equipamentos avaliados.



\*Pontos unidos por linhas somente para melhor observação do comportamento do CUM com o tempo e equipamento de ESC.

Figura 35 Custo de manufatura (CUM) de ESC de óleo de amêndoa de pêsego em função do tempo de extração e do tipo de extrator utilizado



\*Pontos unidos por linhas somente para melhor observação do comportamento do custo específico com o tempo e equipamento de ESC.

Figura 36 Custo específico do óleo de amêndoa de pêssgo em função do tempo de extração e do tipo de extrator utilizado

Observando o comportamento do CUM separadamente para cada extrator, pode-se ver que o extrator com 2 colunas de 400 L apresentou o CUM mais baixo para todos os tempos avaliados, sendo o menor obtido em 360 min (US\$ 1161592,71/kg<sub>matéria-prima</sub>), enquanto o equipamento com 3 colunas apresentou o maiores CUM. Como observado na tabela 27, embora a FRI não apresente diferenças muito expressivas entre os dois extratores em mesmos tempos avaliados, o CMP é mais elevado no equipamento com 3 colunas de 300 L, porque a massa total de CO<sub>2</sub> utilizada é maior quando se opera com maior número de colunas. O mesmo acontece com o COP e CUT, pois como o número de colunas é maior, há a necessidade de mais operadores e maiores gastos de energia com utilidades e, consequentemente, elevando o CUM.

Ao visualizar a figura 36, pode-se observar que o comportamento do custo específico com o tempo de ESC foi o inverso ao do CUM apresentado na figura 38. O extrator com 2 colunas de 400 L apresentou o custo específico mais baixo (US\$ 16,58/kg<sub>óleo</sub>) em 180 min de ESC e o equipamento com 3 colunas de 300 L apresentou o maior custo específico em 360 min (US\$ 38,91/kg<sub>óleo</sub>). Embora o CUM tenha diminuído com o aumento do tempo de ESC, o rendimento de ESC nos menores tempos continua alto, devido a que o comportamento do rendimento nas 3 h finais da curva de ESC (pontos experimentais da proposta 3 de AE apresentada na figura 33 da seção 5.3.3.3), etapa FER e difusional, é praticamente linear e,

por se tratar de etapas de taxa decrescente de extração, inviabiliza o prolongamento do processo acima de 180 min e o custo específico é maior.

O tempo de ESC e o rendimento de óleo em função deste tempo são fatores determinantes para a estimativa de custos do processo, sendo de fundamental importância a observação do comportamento do rendimento do processo em função do tempo, ou seja, das etapas da curva de extração.

Pelo fato de não haver produção industrial de óleo de amêndoa de pêssego e, assim, preço de mercado, a avaliação da viabilidade do processo de ESC não pôde ser concluída. Para fins de aproximação, utilizou-se o preço de óleo de oliva, de abacate, de avelã, de macadâmia e de amêndoas, os quais apresentam características qualitativas semelhantes ao óleo de amêndoa de pêssego, conforme já observado nos estudo da qualidade dos extratos de ESC de amêndoa de pêssego (seção 5.2.3.2). Os valores de mercado foram obtidos em websites de indústrias nacionais de cosméticos, conforme a tabela 28, apresentadas em valores aproximados de US\$/kg<sub>óleo</sub>.

Os valores apresentados na tabela 28 variaram entre US\$ 40,00 e US\$ 150,00 por kg de óleo, todos custos acima do custo específico apresentado pelo óleo de amêndoa de pêssego (US\$ 16,58/kg<sub>óleo</sub> a US\$ 38,91/kg<sub>óleo</sub>) . O óleo de avelã apresenta a composição de ácidos graxos mais semelhante ao de amêndoa de pêssego e possui um custo intermediário aos apresentados na tabela 28. Assim, considerou-se o óleo de avelã como o produto do processo avaliado e a partir disso pode-se dizer que o processo de ESC de óleo de amêndoa de pêssego com fins de aplicação na indústria de cosméticos nas condições estudadas é viável economicamente.

Tabela 28 Valores de mercado de óleos com perfis de ácidos graxos semelhantes ao óleo de amêndoa de pêssego

Produto	Preço de mercado (US\$/kg <sub>óleo</sub> )	Fonte
Óleo de oliva	80,00	Firenze (2007)
Óleo de abacate	140,00	Quatro Luas (2007)
Óleo de avelã	75,00	Quatro Luas (2007)
Óleo de macadâmia	40,00	Quatro Luas (2007)
Óleo de amêndoas	40,00 a 150,00	Quatro Luas (2007); Firenze (2007); Natura (2007)

Dentre as avaliações de custo realizadas, pode-se dizer que o processo utilizando 180 min de ESC e equipamento com 2 colunas de 400 L é o mais viável, com um custo específico de US\$ 16,58/kg<sub>óleo</sub>, sendo que o preço comercial do óleo (atribuído por semelhança ao óleo de avelã) é de US\$ 75,00/kg<sub>óleo</sub>. Mesmo que esse preço de mercado seja referente ao produto pronto para consumo/uso, ou seja, já embalado de forma a estar pronto ao acesso do consumidor no comércio, a diferença entre custo de extração e preço ao consumidor é de US\$ 58,44/kg<sub>óleo</sub> ou 352 % de lucro.

A figura 37 apresenta a configuração do equipamento proposto para a obtenção de óleo de amêndoa de pêssego através da tecnologia supercrítica nas condições indicadas neste estudo.

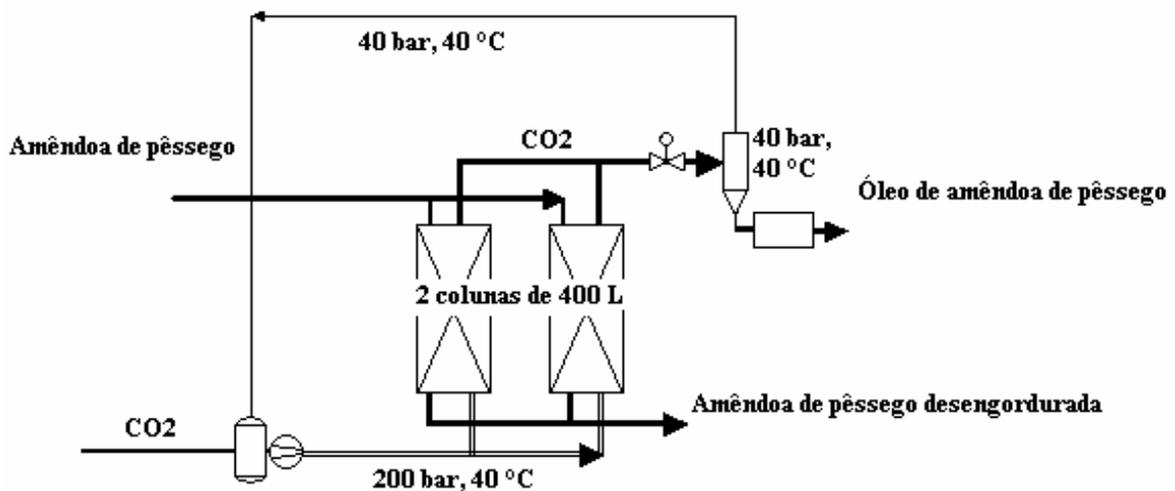


Figura 37 Equipamento proposto para extração supercrítica de óleo de amêndoa de pêssego

### 5.3.4 Conclusões

O estudo da cinética de ESC em função das variáveis  $d_p$ ,  $Q_{CO_2}$  e  $P$  indicaram que estes parâmetros influem na taxa de transferência de massa, no tempo de duração das etapas das curvas, no rendimento de ESC e na facilidade de extrair o soluto da matriz sólida.

A avaliação da modelagem de ESC de óleo de amêndoa de pêssego indicou os melhores ajustes aos modelos de Sovová (1994), LM e de Esquivel et al. (1999), entretanto apenas o modelo de Sovová (1994) fornece informações sobre os diferentes mecanismos de transferência de massa envolvidos. Segundo resultados do modelo de Sovová (1994), a ESC de óleo de amêndoa de pêssego apresenta maior influência da convecção em relação ao processo difusivo (valores de  $k_y a$  maiores do que  $k_x a$ ).

A avaliação dos métodos para AE de ESC indicou que o processo é limitado principalmente pela difusão, quando comparada à solubilidade do soluto no solvente. Dentre os mecanismos de transferência de massa, a convecção é mais representativa do que a difusão, conforme apresentado através dos valores de  $k_y a$  e  $k_x a$ . Os parâmetros cinéticos e ajustáveis do modelo de Sovová (1994) obtidos nas propostas 2 e 3 (razões constantes:  $Q_{CO_2}/M$ ;  $Q_{CO_2}/M$  e  $m_{solv}/M$ , respectivamente) podem ser utilizados na simulação de curvas em escala industrial. A proposta de AE com manutenção do número de Re através da variação do  $d_p$  não foi adequada para a amêndoa de pêssego, devido provavelmente a alteração da importância de cada mecanismo de transferência de massa envolvido no processo (diminuição da importância da difusão perante a convecção na escala ampliada, quando se utilizou  $d_p$  menor). Como a ESC de óleo de amêndoa de pêssego é limitada pela difusão, outra forma de manter o número de Re constante para este tipo de matéria-prima seria através da variação do diâmetro do leito de extração.

O estudo da estimativa de custos da ESC de óleo de amêndoa de pêssego indicou que o prolongamento do processo acima de 180 min. inviabiliza a operação, que a fração de investimento inicial representa a maior parte do custo do processo, que a determinação do tempo ideal e do rendimento a partir do estudo da curva de ESC é de fundamental importância, e que o processo industrial de ESC de óleo de amêndoa de pêssego com fins de aplicação em cosméticos é viável economicamente.

## 6 CONCLUSÃO

O uso do resíduo industrial amêndoa de pêssego na obtenção de óleo através de todas as técnicas é adequado. O uso da tecnologia supercrítica na obtenção de óleo de amêndoa de pêssego para uso em cosméticos é viável economicamente, apresentando vantagens sobre técnicas convencionais quanto à qualidade dos extratos e pela não geração de resíduos, sendo que as maiores pressões proporcionam maiores rendimentos de extração, de ácido oléico e teores de fenólicos totais.

O processo de ESC foi otimizado ao se diminuir o tamanho das partículas de amêndoa de pêssego e ao aumentar-se a vazão de  $\text{CO}_2$  e a pressão de operação. A melhor forma de ampliar escala de ESC de óleo de amêndoa de pêssego foi através da manutenção da razão  $Q_{\text{CO}_2}/M$  unicamente ou conjuntamente com a razão  $m_{\text{solv}}/M$  entre as escalas laboratorial e ampliada, indicando que o processo é limitado pela difusão. Além disso, os parâmetros de modelagem de ESC de óleo de amêndoa de pêssego indicaram a convecção é mais representativa que a difusão no processo, podendo-se realizar projetos de escala industrial através da predição de curvas mantendo-se constantes os parâmetros obtidos através da modelagem.

## 7 REFERÊNCIAS

ADECA - **Administração e Economia Aplicadas ao Agronegócio. Estudo da Viabilidade Sócio-Econômica de Determinadas Culturas no Município de Amparo.** Amparo: Adeca Agronegócios, 2004. 219 p.

AGHEL, N.; YAMINI, Y.; HADJIAKHOONDI, A.; POURMORTAZAVI, S.M. Supercritical carbon dioxide extraction of *Mentha pulegium* L. essential oil. **Talanta**. v. 62, p. 407-411, 2004.

ALDINGTON, S.; BONNERJEA, J. Scale-up of monoclonal antibody purification processes. **Journal of Chromatography B**. v. 848, n. 1, p. 64-78, 2007.

ALONSO, E.; CANTERO, F.J.; GARCÍA, J.; COCERO, M.J. Scale-up for a Process of Supercritical Extraction with Adsorption of Solute onto Active Carbon. Application to Soil Remediation. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 24, p. 123-135, 2002.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; DE REUCK, K. M. **International thermodynamic tables of the fluid state: Carbon dioxide.** Oxford: Pergamon Press, 1976.

ANÔNIMO. **Safra de pêssego.** **Globo Rural**, 22 dezembro 2006. Disponível em: <http://globo.com/globorural>. Acesso em: 06.fev.2007.

A.O.A.C. – Association of Official Agricultural Chemists. **Official methods of analysis.** 11 ed. Washington. D>C> 1141, 1990.

A.O.C.S. – American Oil Chemists Society. **Official methods and recommended practices of the american oil chemists' society.** Method Ce 1f-96 - Determination of cis- and trans-Fatty Acids in Hydrogenated and Refined Oils and Fats by Capillary GLC. Reapproved 1997, Revised 2002.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática.** 2. ed., Viçosa: UFV, 1999.

ARMSTRONG, W. P. ©, 2001. Disponível em: <http://waynesword.palomar.edu>. Acesso em: 23.out.2006.

ARNAO, M. B. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. **Trends in Food Science & Technology**. v. 11, p. 419-421, 2000.

BARBIERI, J. Técnica de extração natural agrega valor aos produtos. **Jornal da Unicamp, Campinas**. v. 291, junho 2005. Disponível em: [http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp\\_hoje/ju](http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju). Acesso em: 10.fev.2007.

BARWICK, V. J. Strategies for solvent selection – a literature review. **Trends in analytical chemistry**. v. 16, n. 6, p. 293-309, 1997.

BERACA Ingredients. Disponível em: <http://www.beraca.com.br/boletins>. Acesso em 25.set.2006.

BISCAIA, D. **Comparação Entre tecnologia supercrítica e técnicas convencionais de extração para obtenção de extratos de própolis avaliados através de suas propriedades**

**biológicas**. 2007. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutrition significance. **Nutrition Reviews**, v. 56, n. 11, p. 317-333, 1998.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003. **Regulamento técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais**. Diário Oficial da União - D.O.U., Poder Executivo, 26 de dezembro de 2003.

BRASIL. Resolução nº 482/99 (Anexo 2: Óleo de amendoim) da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 13 out. 1999.

BRUNNER, G. **Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation process**. v.4. Darmstadt: Steinkopff, 1994.

BUNDE, R. L.; ROSENTRETER, J. J. Development of a flow injection analysis system utilizing piezoelectric crystals for the determination of cyanide employing small sample sizes. **Microchemical Journal**. v. 47, 148-156, 1993.

BYERS, J. A. Catálogo Phenomenex. Disponível em: <http://www.phenomenex.com/phen/Doc/z366.pdf>. Acesso em 15.mai.2007.

CALGAROTO, C.; PILECCO, J.; OLIVEIRA, M. P.; FURLAN, L.; ZAMBIASI, R. Extração e caracterização do óleo de amêndoa de pêssego. In: Congresso de Iniciação Científica da UFPEL, XIV, 2005, Pelotas. **Anais do XIV Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Pelotas**. Pelotas, 2005.

CAMPA, C.; SCHMITT KOPPLIN, PH.; CATALDI, T. R. I.; BUFO, S. A.; FREITAG, D.; KETTRUP, A. Analysis of cyanogenic glycosides by micellar capillary Electrophoresis. **Journal of Chromatography B**. v. 739, p. 95-100, 2000.

CAMPESTRE. Indústria e comércio de óleos vegetais Ltda. Disponível em: [www.campestre.com.br](http://www.campestre.com.br). Acesso em: 26.dez.2007.

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, p. 163-170, 2005.

CARVALHO JÚNIOR, R. **Obtenção de extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo**. 2004. 166 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

CARVALHO JÚNIOR, R.; MOURA, L. S.; ROSA, P.T.V.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical Fluid Extraction from Rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic Data, Extract's Global Yield, Composition and Antioxidant Activity. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 35, p. 197-204, 2005.

CLAVIER, J-Y.; PERRUT, M. **Scale-Up Issues for Supercritical Fluid Processing in Compliance with GMP**. France: Champigneulles, 2004. 37 p.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Fats, oils and related products**. 2. ed. Rome: FAO/WHO, 1993.

CORREIA, J.; MICHIELIN, E.M.Z.; FERREIRA, S.R.S. **Estudo de modelos de transferência de massa para processos de extração supercrítica**. 2006. 31 p. Relatório de iniciação científica (PIBIC- CNPQ). Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Claredon Press: Oxford, 1975. 85 p.

CROFT, K. D. The chemistry and biological effects of flavonoids and phenolic acids. **Annals of the New York Academy of Science**, v. 854, p. 435-442, 1998.

CUNHA, I.B.S.; SAWAYA, A.C.H.F.; CAETANO, F.M.; SHIMIZU, M.T.; MARCUCCI, M.C.; DREZZA, F.T.; POVIA, G.S.; CARVALHO, P.O. Factors that Influence the Yield and Composition of Brazilian Propolis Extracts. **Journal of Brazilian Chemistry Society**. v.15, n. 6, p. 964-970, 2004.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 2 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2002.

DAM, C. E. C.; BOHNEN, T.; KLEIJN, C. R.; HAGEMAN, P. R.; LARSEN, P. K. Scaling up a horizontal HVPE reactor. **Surface & Coatings Technology**. v. 201, p. 8878-8883, 2007.

DANIELSKI, L.; MICHIELIN, E.M.Z.; FERREIRA, S.R.S. Horsetail (*Equisetum giganteum* L.) oleoresin and supercritical CO<sub>2</sub>: Experimental solubility and empirical data correlation. **Journal of Food Engineering**, v.78, p. 1054-1059, 2007.

DANIELSKI, L.; ZETZL, C.; HENSE, H.; BRUNNER, G. A process line for the production of raffinated rice oil from rice bran. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, p 133-141, 2005.

DEL VALLE, J.M.; RIVERA, O.; MATTEA, M.; RUETSCH, L.; DAGHERO, J.; FLORES, A. Supercritical CO<sub>2</sub> Processing of Pretreated Rosehip Seeds: Effect of Process Scale on Oil Extraction Kinetics. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 31, n. 2, p. 159-174, 2004.

DÍAZ-REINOSO, B.; MOURE, A.; DOMÍNGUES, H.; PARAJÓ, J.C. Supercritical CO<sub>2</sub> Extration and Purification of Compounds with Antioxidant Activity. **Journal of Agricultural Food Chemistry**. v.54, p. 2441-2469, 2006.

DUCROQUET, J. H. J.; MONDIN, V. P. **Cadeias produtivas do Estado de Santa Catarina: pessego e ameixa**. Florianópolis: EPAGRI, 1997. 73 p.

EGGERS, R.; SIEVERS, U. In: JOHNSTON, K.P.; PENNINGER, J.M.L. **Supercritical Fluid Science and Technology**. Washington: American Chemical Society, 1989.

EMBRAPA – **Cultivo do pessegueiro**. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pessego/CultivodoPessegueiro>. Acesso em: 03.out.2006.

- ESPINOSA, S.; DIAZ, M. S.; BRIGNOLE, E. A. Process optimization for supercritical concentration of orange peel oil. **Latin American Applied Research**. v. 35, n. 4, p.321-326, 2005.
- ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G.; KING, M. B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil. **Journal of Supercritical Fluids**. v.16, p. 43-58, 1999.
- FAGUNDES, L. A. **Ômega-3 & Ômega-6: o equilíbrio dos ácidos gordurosos essenciais na prevenção de doenças**. Porto Alegre: Fundação de Radioterapia do Rio Grande do Sul, 2002. 111 p
- 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, p. 263-269, 2002.
- FERREIRA, S. R. S.; NIKOLOV, Z. L.; 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, p. 235-245, 1999.
- FIRENZE. Indústria de Cosméticos Ltda. Disponível em: [www.firenzecosméticos.com.br](http://www.firenzecosméticos.com.br). Acesso em 26.dez.2007.
- FIRESTONE, David. **Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes**. Washington: AOAC Press, 1999.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. Tradução de MACEDO, H. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.
- 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.
- GENEMA, A. K. **Extração e caracterização do extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.): estudo de sua atividade antioxidante**. 2005. 179 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- GÓMEZ, A. M.; LÓPEZ, C. P.; DE LA OSSA, E. M. Recovery of grape seed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: A comparison with conventional solvent extraction. **The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal**. v. 61, n. 3, p. 227-231, 1996.
- GOODRUM, J. W.; KILGO, M. B. Peanut oil extraction with SCCO<sub>2</sub>: Solubility and kinetic functions. **Transactions of the ASAE**. v. 30, n.6, p. 1865-1868, 1987.
- GOMIDE, R. **Operações com sistemas sólidos granulares**. v. 1, São Paulo: Catalogação na Publicação Câmara Brasileira do Livro, 1983.
- GRIMM, H. A balanced lipid emulsion—A new concept in parenteral nutrition. **Clinical Nutrition Supplements**. v. 1, p. 25-30, 2005.

- GUPTA, M.; GLEASON, K. K. Large-scale initiated chemical vapor deposition of poly(glycidyl methacrylate) thin films. **Thin Solid Films**. v. 515, p. 1579-1584, 2006.
- HAFFENDEN, L. J. W.; YAYLAYAN, V. A.; FORTIN, J. Investigation of vibrational theory of olfaction with variously labelled benzaldehydes. **Food Chemistry**. v. 73, n. 1, p. 67-72, 2001.
- HAQUE, M. R.; BRADBURY, J. H. Total cyanide determination of plants and foods using the picrate and acid hydrolysis methods. **Food Chemistry**. v. 77, p. 107-114, 2002.
- HARDIN, M. T.; HOWES, T.; MITCHELL, D. A. Mass transfer correlations for rotating drum bioreactors. **Journal of Biotechnology**. v. 97, p. 89-101, 2002.
- ISOZAKI, T.; MATANO, Y.; YAMAMOTO, K.; KOSAKA, N.; TANI, T. Quantitative determination of amygdalin epimers by cyclodextrin-modified micellar electrokinetic chromatography. **Journal of Chromatography A**. v. 923, p. 249-254, 2001.
- IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/F02330.html>. Acesso em: 28.nov.2007.
- JOCHMANN, A. **Extração Supercrítica de oleoresina de calêndula (*Calendula officinalis*)**. 2000. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.
- KIM, Y.; KOO, B.; GONG, D.; LEE, Y.; KO, J.; KIM, C. Comparative effect of *Prunus persica* L. BATSCH-water extract and tacrine (9-amino-1,2,3,4-tetrahydroacridine hydrochloride) on concentration of extracellular acetylcholine in the rat hippocampus. **Journal of Ethnopharmacology**. v. 87, p. 149-154, 2003.
- KING, M. B.; BOTT, T. R. Compressed and liquefied gases as solvents: the commercial applications. In M. B. KING; T. R. BOTT. **Extraction of natural products using near-critical solvents**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995.
- KITZBERGER, C. S. G. **Obtenção de extrato de cogumelo shiitake (*Lentinula edodes*) com CO<sub>2</sub> a alta pressão**. 2005. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- KITZBERGER, C. S. G.; SMÂNICA JÚNIOR, A.; PEDROSA, R. C.; FERREIRA, S. R. S. Antioxidant and antimicrobial activities of shiitake (*Lentinula edodes*) extracts obtained by organic solvents and supercritical fluids. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 631-638, 2007.
- KORNSTEINER, M.; WAGNER, K-H.; ELMADFA, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. **Food Chemistry**. v. 98, p. 381-387, 2006.
- KUMAR, G.; SMITH, Q. R.; HOKARI, M.; PAREPALLY, J.; DUNCAN, M. W. Brain Uptake, Pharmacokinetics, and Tissue Distribution in the Rat of Neurotoxic N-Butylbenzenesulfonamide. **Toxicological Sciences**. v. 97, n. 2, p. 253-264, 2007.

LEE, B. H.; CHOI, W. S.; LEE, S. E.; PARK, B. S. Fumigant toxicity of essential oils and their constituent compounds towards the rice weevil, *Sitophilus oryzae* (L.). **Crop Protection**. v. 20, p. 317-320, 2001.

LUCAS, S.; CALVO, M. P.; PALENCIA, C.; COCERO, M. J. Mathematical model of supercritical CO<sub>2</sub> adsorption on activated carbon: Effect of operating conditions and adsorption scale-up. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 32, p. 193-201, 2004.

MARCUCCI, M.C.; FERRERES, F.; GUARCÍA-VIGUERA, C.; BANKOVA, V.S.; DE CASTRO, S.L.; DANTAS, A.P.; VALENTE, P.H.M.; PAULINO, N. Phenolic Compounds from Brazilian Propolis with Pharmacological Activities. **Journal of Ethnopharmacology**. v.74, p.105-112, 2001.

MARKON, M.; HASAN, M.; DAUD, W. R. W.; SINGH, H.; JAHIM, J. M. Extraction of hydrolysable tannins from *Phyllanthus niruri* Linn.: Effects of solvents and extraction methods. **Separation and Purification Technology**. v. 52, p. 487-496, 2007.

MARRONE, C.; POLETTO, M.; REVERCHON, E.; STASSI, A. Almond oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>: experiments and modeling. **Chemical Engineering Science**. v. 53, n. 21, p. 3711-3718, 1998.

MARTÍNEZ, J. **Extração de Óleos Voláteis e Outros Compostos com CO<sub>2</sub> Supercrítico: Desenvolvimento de uma Metodologia de Aumento de Escala a partir da Modelagem Matemática do Processo e Avaliação dos Extratos Obtidos**. 2005. 190 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MARTÍNEZ, J.; MARTÍNEZ, J.M. Fitting the sovová's supercritical fluid extraction model by means of a global optimization tool. **Computers and Chemical Engineering**, in press, 2007.

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 Engineering of Chemistry Research**. v. 42, p. 1057-1063, 2003.

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P. T. V.; MENUT, C.; LEYDET, A.; BRAT, P.; PALLET, D.; MEIRELES, M. A. A. Valorization of Brazilian Vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash ex Small) Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 52, p. 6578-6584, 2004.

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of Clove and Vetiver Oils with Supercritical Carbon Dioxide: Modeling and Simulation. **The Open Chemical Engineering Journal**. v. 1, p. 1-7, 2007.

MEIRELES, M.A.A. Supercritical Extraction from Solid: Process Design Data (2001-2003). **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. v. 7, p. 321-330, 2003.

MEN DE SÁ FILHO, M. S.; MAIA, G. A.; HOLANDA, L. F. F.; ORIÁ, H. F.; OLIVEIRA, G. S. F.; FIGUEIREDO, R. W. Composição percentual dos ácidos graxos da fração lipídica da amêndoa da castanha de diferentes clones de caju (*Anacardium occidentale* l.). **Ciência Agrônômica**. v. 22, n. 1/2, p. 43-46, 1991.

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

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 6 ed. USA: Wiley, 2005.

MORESCHI, S. R. M.; PETENATE, A. J.; MEIRELES, M. A. A. Hydrolysis of Ginger Bagasse Starch in Subcritical Water and Carbon Dioxide. **Journal of Agricultural Food Chemistry**. v. 52, p. 1753-1758, 2004.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. 7 ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1981.

MOURA, L.S.; CARVALHO JÚNIOR, R.; STEFANINI, M.B.; MING, L.C.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical Fluid Extraction from Fennel (*Foeniculum vulgare*): Global Yield, Composition and Kinetic Data. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 35, n. 3, p. 212-219, 2005.

NATURA. Indústria de Cosméticos Ltda. Disponível em: [www.natura.com.br](http://www.natura.com.br). Acesso em 26.dez.2007.

NIST 98 MS Library. **Espectroteca do Standard Reference Data Series do National Institute of Standard and Technology**. 1998.

NOUT, M. J. R.; TUNÇEL, G.; BRIMER, L. Microbial degradation of amygdalin of bitter apricot seeds (*Prunus armeniaca*). **International Journal of Food Microbiology**. v. 24, p. 407-412, 1995.

OPDYKE, D. L. J. Monographs on fragrance raw materials : Ethyl benzoate. **Food and Cosmetics Toxicology**. v. 12, n. 5-6, p. 717, 1974.

ÖZKAL, S.G.; YENER, M.E.; BAYINDIRLI, L. Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 35, p. 119–127, 2005a.

ÖZKAL, S. G.; SALGIN, U. A.; YENER, M. E. Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil. **Journal of Food Engineering**. v. 69, p. 217–223, 2005b.

ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A.S. Comparison of supercritical fluid and Soxhlet extractions for the quantification of hydrocarbons from *Euphorbia macroclada*. **Talanta**. v. 64, p. 491-495, 2004.

PALAZOGLU, T. K.; BALABAN, M. O. Supercritical CO<sub>2</sub> extractions of lipids from roasted pistachio nuts. **Transactions of the ASAE**. v. 41, n. 3, p. 679–684, 1998.

PANRONG, C.; CHUNYAN, L.; KEBIN, L. Aromatic constituents in fresh leaves of Lingtou Dancong Tea induced by drought stress. **Front. Agric. China**. v. 1, n. 1, p. 81-84, 2007.

PELENTIR, Norberto. **Caracterização química da farinha microencapsulada de semente de pêssego**. 2007. 81 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento

de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

PESCHEL, W.; SÁNCHEZ-RABANEDA, F.; DIEKMANN, W.; PLESCHER, A.; GARTZIA, I.; JIMÉNEZ, D.; LAMUELA-RAVENTÓS, R.; BRUXADERAS, S.; CODINA, C. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. **Food Chemistry**. v. 97, p. 137-150, 2005.

PEREIRA, C. G.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Extraction and isolation of indole alkaloids from *Tabernaemontana catharinensis* A.DC: Technical and economical analysis. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 40, p. 232-238, 2007.

PERRUT, M. Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues. **Industrial Engineering Chemical Research**. v. 39, p. 4531, 2000.

QUATRO LUAS. Online Store. Disponível em: [www.quatroluas.com](http://www.quatroluas.com). Acesso em 26.dez.2007.

RAHMA, E. H.; EL-AAL, M. H. A. Chemical characterization of peach kernel oil and protein: Functional properties, in vitro digestibility and amino acids profile of the flour. **Food Chemistry**. v. 28, n. 1, p. 31-43, 1988.

RAPIOR, S.; BREHERET, S.; TALOU, T.; PÉLISSIER, Y.; BESSIÈRE, J. M. The anise-like odor of *Clitocybe odora*, *Lentinellus cochleatus* and *Agaricus essettei*. **Mycologia**. v. 94, n. 3, p. 373-376, 2002.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POULING, B.E. **The Properties of Gases and Liquids**. McGraw-Hill, 1986.

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

REVERCHON, E.; ADAMI, R.; CAPUTO, G. Supercritical assisted atomization: Performance comparison between laboratory and pilot scale. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 37, p. 298-306, 2006.

REVERCHON, E., DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 38, p.146-166, 2006.

REVERCHON, E. DELLA PORTA, G. Supercritical CO<sub>2</sub> Fractionation of Jasmine Concrete. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 8, p. 60-65, 1995.

RIBEIRO, E. T. **Emprego de técnicas de extração a alta e baixa pressão para obtenção de polifenóis antioxidantes do subproduto agroindustrial de maçã**. 2007. 133 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

RODRIGUES, V. M. **Efeito da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do óleo de Cravo-da-índia (*Eugenia caryphyllus*) obtido com CO<sub>2</sub> Liquefeito**. 1996. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

RODRIGUES, V.M., MEIRELES, M.A.A., MARQUES, M.O.M. Determination of the solubility of clove essential oil in SC-CO<sub>2</sub>: a standardization of the dynamic method. In **Proceedings of the 5th international symposium on supercritical fluids**. Westin Atlanta, USA, 2000.

ROGINSKY, V.; LISSI, E.A. Review of Methods to Determine Chain-breaking Antioxidant Activity in Food. **Food Chemistry**. v. 92, p.235-254, 2005.

ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. **Journal of Food Engineering**. v. 67, p. 235–240, 2005a.

ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical technology in Brazil: system investigated (1994–2003). **Journal of Supercritical Fluids**. v. 34, p. 109–117, 2005b.

SAADANY, R.M.A.; KALAF, H. H.; SOLIMAN, M. Characterization of lipids extracted from peach kernels. **Acta Horticulturae (ISHS)**, v. 368, 2004.

SALUNKHE, O.K.; CHAVAN, J.K.; KADAM, S.S. Dietary Tannins: Consequences and Remedies, **CRC Press**, Boca Raton, FL, 1989.

SEBRAE/ES – Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas Espírito Santo. Disponível em: <http://www.sebraees.com.br>. Acesso em: 03.out.2006.

SCHIEBER, A.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. By-products of plant food processing as a source of functional compounds — recent developments. **Trends in Food Science & Technology**. v. 2, p. 401–413, 2001.

SILVA, D. C. M. N. **Determinação experimental de parâmetros de processo na extração supercrítica de óleo essencial de carqueja (*Baccharis trimera* Less)**. 2004. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SIMÃO, S. **Tratado de fruticultura. Piracicaba**: FEALQ, 1998. 760 p.

SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. O.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. O.; MENTZ A. L. PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 2 ed. Porto Alegre/Florianópolis: Ed. Universidade – UFRGS/UFSC, 2000.

SOUSA, E. M. B. D.; MARTÍNEZ, J.; CHIAVONE-FILHO, O.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of volatile oil from *Croton zehntneri* Pax et Hoff with pressurized CO<sub>2</sub>: solubility, composition and kinetics. **Journal of Food Engineering**. v. 69, n. 3, p. 325-333, 2005.

SOUZA, D. F. S.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. C.; BIZZO, H. R. Estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia e de pistache. **Boletim do CEPPA**. v. 25, n. 1, p. 141-156, 2007.

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.

SPECHER, H. Biochemistry of essential fatty acids. **Progress in Lipid Research**. v. 20, p. 217-225, 1981.

SWAIN, E.; LI, C. P.; POULTON, J. E. Development of the Potential for Cyanogenesis in Maturing Black Cherry (*Prunus serotina* Ehrh.) Fruits. **Plant Physiology**. v. 98, p. 1423-1428, 1992.

TANGO, J. S.; CARVALHO, C. R. L.; SOARES, N. B. Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu Potencial para extração de óleo. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 26, n. 1, p. 17-23, 2004.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I. A.; GARBELOTTI, M. L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**. v. 60, n. 2, p. 113-117, 2001.

TEIXEIRA, R. A. **A importância do ferro em nossa alimentação**. Disponível em: <http://boasaude.uol.com.br/>. Acesso em: 02.out.2006.

TURATTI, J.M. Óleos vegetais como fonte de alimentos funcionais. **Óleos & Grãos**. n.56, p.20-27, 2000.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, synthesis, and design of chemical process**. PTR Upper Saddle River: Prentice Hall, 1998.

TSAO, R.; DENG, Z. Separation procedures for naturally occurring antioxidant phytochemicals. **Journal of Chromatography B**. v. 812, p. 85-99, 2004.

VAQUERO, E. M.; BELTRÁN, S.; SANZ, M. T. Extraction of fat from pigskin with supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 37, p. 142-150, 2006.

WEINHOLD, T. S.; BRESCIANI, L. F. V.; TRIDAPALLI, C. W.; YUNES, R. A.; HENSE, H.; FERREIRA, S. R. S. *Polygala cyparissias* oleoresin: Comparing CO<sub>2</sub> and classical organic solvent extractions. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, p. 109-117, 2008.

WIKIPEDIA – A enciclopédia livre. Disponível em: <http://wikipedia.org.br>. Acesso em: 08.mai.2007.

WOOD, W. F.; LARGENT, D. L. Benzaldehyde and benzyl alcohol, the odour compounds from *Agaricus smithii*. **Biochemical Systematics and Ecology**. v. 27, n. 5, p. 521-522, 1999.

ZIAKOVA, A.; BRANDSTETEROVA, E. Application of different preparation techniques for extraction of phenolic antioxidants from lemon balm (*Melissa officinalis*) before HPLC analysis. **J. Liq. Chromatogr. R. T**, v. 25, p. 3017, 2002.

ZIÉMONS, E.; GOFFIN, E.; LEJEUNE, R.; CUNHA, A. P.; ANGENOT, L.; THUNUS, L. Supercritical carbon dioxide extraction of tagitinin C from *Tithonia diversifolia*. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 33, p. 53-59, 2005.

ZULLO, M. A. T.; GODOY, I. J.; MORAES, D. A.; PEREIRA, J. C. V. N. A. Produtividade e qualidade do óleo de linhagens de amendoim. **Bragantia**. v. 52, n. 2, p. 105-112, 1993.

ZHENG, W.; WANG, S.Y. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. **Journal Agricultural Food Chemistry**. v.49, p. 5165-5170, 2001.

## 8 APÊNDICES

### Apêndice I – Determinação da solubilidade do óleo de amêndoa de pêssego em CO<sub>2</sub>.

A figura I apresenta a curva de solubilidade realizada a **150 bar, 40 °C** e vazão de 0,8 g/min onde através da equação da reta ajustada no período de etapa CER a solubilidade foi calculada em **0,003 g de extrato/g de CO<sub>2</sub>**.

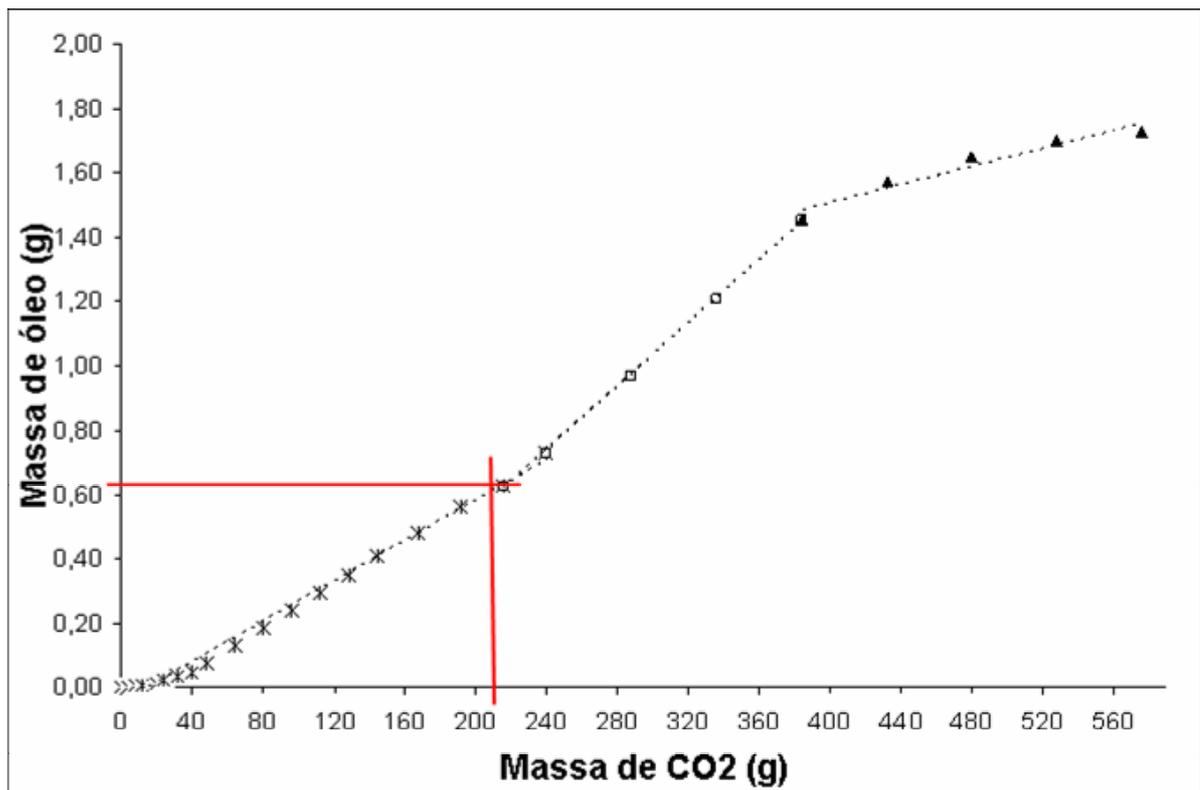


Figura I Curva de solubilidade do óleo de amêndoa de pêssego em CO<sub>2</sub> realizada a 150 bar, 40 °C e vazão de 0,8 g/min

A solubilidade calculada através da figura I foi confirmada através do ajuste das etapas da curva de extração pelo software SAS, obtendo-se um valor de solubilidade **de 0,003 g óleo/g CO<sub>2</sub>**. Os resultados obtidos no programa para essa determinação estão apresentados a seguir:

Ensaio amendoa: 40oC, 150 bar, 881 x 10<sup>-5</sup> m,0,05 kg/h  
14:53 Monday, October 11, 2007

1

The NLIN Procedure  
Dependent Variable mext  
Method: Gauss-Newton

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	10
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.005717
Object	0.00686
Objective	0.009344
Observations Read	27
Observations Used	27
Observations Missing	0

Source	Sum of DF	Mean Squares	Approx Square	F Value	Pr > F
Regression	6	17.4861	2.9144	4386.09	<.0001
Residual	21	0.00934	0.000445		
Uncorrected Total	27	17.4955			
Corrected Total	26	9.7673			

Ensaio amendoa: 40oC, 150 bar, 881 x 10<sup>-5</sup> m,0,05 kg/h 2  
 14:53 Monday, October 11, 2007

The NLIN Procedure

Parameter	Approx Estimate	Approximate Std Error	95% Confidence Limits	
b0	-0.0440	0.00748	-0.0595	-0.0284
<b>b1</b>	<b>0.00303</b>	0.000085	0.00286	0.00321
b2	0.00189	0.000175	0.00153	0.00226
b3	-0.00386	0.000249	-0.00438	-0.00335
knot1	212.8	10.8161	190.4	235.3
knot2	407.1	7.6346	391.2	422.9

Ensaio amendoa: 40oC, 150 bar, 881 x 10<sup>-5</sup> m,0,05 kg/h

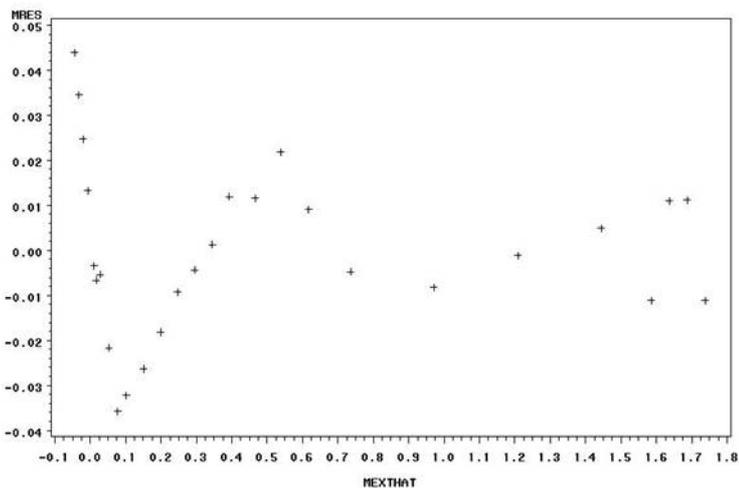


Figura II Gráfico SAS da dispersão para ESC 150 bar, 40 °C e 0,8 gCO<sub>2</sub>/min.

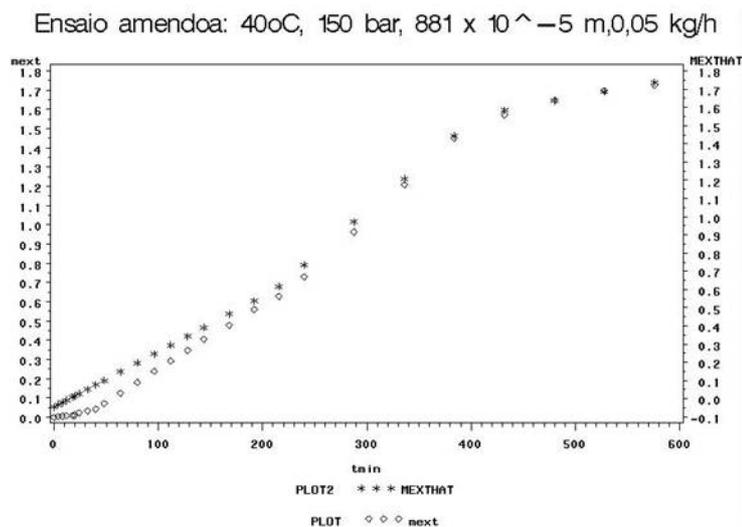


Figura III Gráfico SAS de ajuste para ESC 150 bar, 40 °C e 0,8 gCO<sub>2</sub>/min.

A figura IV apresenta a curva de solubilidade realizada a **250 bar, 40 °C** e vazão de 0,8 g/min onde através da equação da reta ajustada no período de etapa CER a solubilidade foi calculada em **0,012 g de extrato/g de CO<sub>2</sub>**.

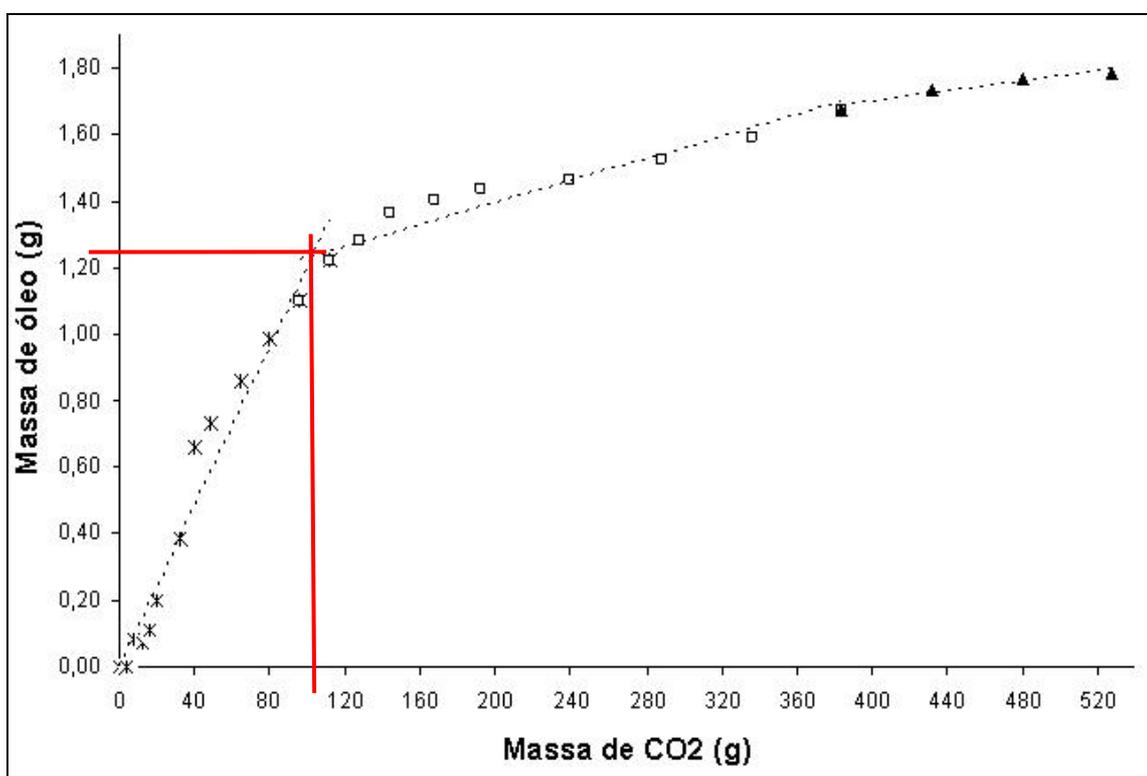


Figura IV Curva de solubilidade do óleo de amêndoa de pêsego em CO<sub>2</sub> realizada a 250 bar, 40 °C e vazão de 0,8 g/min

A solubilidade calculada através da figura IV foi confirmada através do ajuste das etapas da curva de extração pelo software SAS, obtendo-se um valor de solubilidade de **0,013 g óleo/ g CO<sub>2</sub>**. Os resultados obtidos no programa para essa determinação estão apresentados a seguir:

Ensaio amendoa: 40oC, 250 bar, 881 x 10<sup>-5</sup> m,0,05 kg/h 1  
12:50 Monday, October 11, 2007

The NLIN Procedure  
Dependent Variable mext  
Method: Gauss-Newton

NOTE: Convergence criterion met.

Source	Sum of DF	Mean Squares	Approx Square	F Value	Pr > F
Regression	4	32.2216	8.0554	695.66	<.0001
Residual	20	0.0890	0.00445		
Uncorrected Total	24	32.3106			
Corrected Total	23	9.3812			

The NLIN Procedure

Approx Parameter	Estimate	Approximate Std Error	95% Confidence Limits	
b0	-0.0174	0.0296	-0.0791	0.0443
<b>b1</b>	<b>0.0129</b>	0.000641	0.0115	0.0142
b2	-0.0116	0.000656	-0.0129	-0.0102
b3	0.000801	.	.	.
knot1	101.1	4.8921	90.9414	111.4
knot2	2982.2	.	.	.

Ensaio amendoa: 40oC, 250 bar, 881 x 10<sup>-5</sup> m,0,05 kg/h

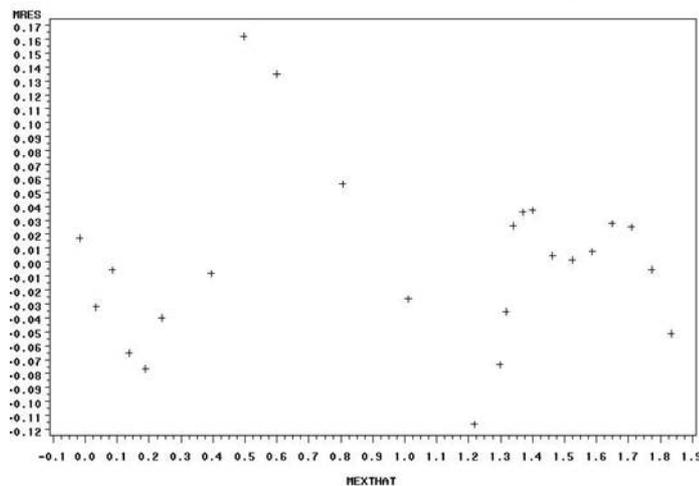


Figura V Gráfico SAS da dispersão para ESC 200 bar, 40 °C e 0,8 gCO<sub>2</sub>/min

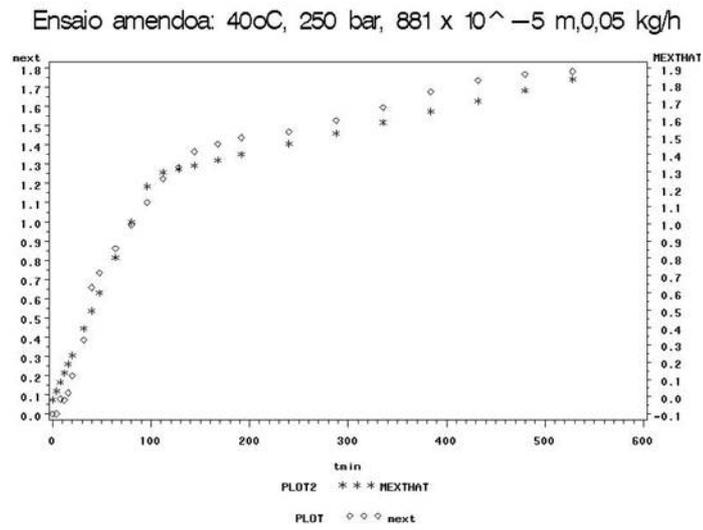


Figura VI Gráfico SAS de ajuste para ESC 200 bar, 40 °C e 0,8 gCO<sub>2</sub>/min

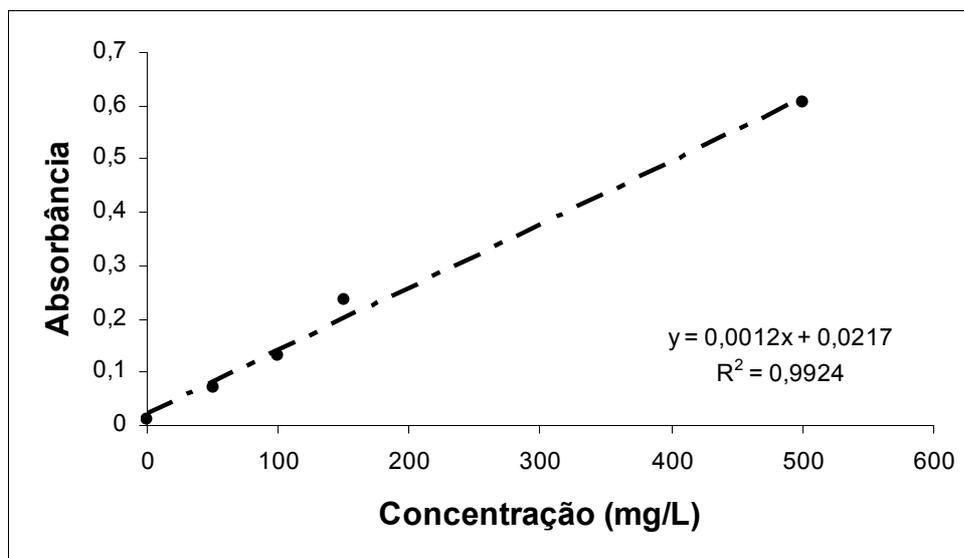
**Apêndice II - Curva padrão de ácido gálico.**

Figura VII Curva padrão de ácido gálico utilizada na determinação do teor fenólicos totais (absorbância a 765 nm)

### Apêndice III – Resultados experimentais das curvas de ESC de óleo de amêndoa de pêssego

Tabela I Massas de óleo em função do tempo de ESC das curvas obtidas com diferentes pressões (P), diâmetros de partícula ( $d_p$ ) e vazão de  $CO_2$  ( $Q_{CO_2}$ )

	Curva							
	1	2	3	4	5	6	7	8
P (bar)	250	250	150	150	150	250	250	150
$d_p$ ( $\mu m$ )	882	3360	882	3360	882	882	3360	3360
$Q_{CO_2}$ (g/min)	10,0	10,0	10,0	10,0	3,3	3,3	3,3	3,3
Tempo (min)	Massa de óleo (g)							
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
5	0,2188	0,1341	0,0201	0,0356	0,0105	0,1385	0,1796	0,0003
10	0,5158	0,4540	0,1156	0,1197	0,0246	0,9110	0,4720	0,0379
15	0,7617	0,6251	0,1438	0,2088	0,0387	1,2956	0,7511	0,0767
20	1,1930	0,7890	0,3064	0,2966	0,0510	1,3720	0,9840	0,1145
25	1,3560	0,9282	0,4276	0,3915	0,0612	1,4802	1,1802	0,1565
30	1,4690	1,0800	0,5063	0,4818	0,1847	1,5500	1,2802	0,2136
40	1,5600	1,2603	0,6626	0,6466	0,2794	1,6073	1,3800	0,3161
50	1,6150	1,3802	0,7806	0,8062	0,3987	1,6560	1,4503	0,4270
60	1,6720	1,4121	0,8700	0,9411	0,4772	1,7131	1,5031	0,5173
80	1,7600	1,5290	1,1621	1,0736	0,6598	1,7696	1,5500	0,7308
100	1,8401	1,6001	1,4028	1,1763	0,7772	1,8046	1,5960	0,8342
120	1,9002	1,6750	1,5330	1,2566	0,9268	1,8400	1,6001	0,9145
140	1,9600	1,7602	1,6408	1,3138	1,0901	1,8608	1,6310	0,9717
160	2,0401	1,8200	1,7312	1,3717	1,2323	1,8896	1,6602	1,0296
180	2,0860	1,9000	1,8116	1,4241	1,3612	1,9122	1,6720	1,0820
210	2,1537	1,9539	1,8880	1,4912	1,4488	1,9553	1,7131	1,1491
240		2,0200	1,9417	1,5316	1,5342	2,0048	1,7649	1,1895
270	2,1970	2,0402	1,9743	1,5543	1,6118	2,0611	1,8000	1,2329
300	2,2363	2,0749	2,0050	1,5790	1,6872	2,0989	1,8292	1,2783
330	2,2646	2,1120	2,0306	1,6030	1,7351	2,1379	1,8600	1,3164
360		2,1301	2,0631	1,6355	1,7711	2,1728	1,8929	1,3551
390	2,2804	2,1362	2,0799	1,6523	1,8178	2,1997	1,9280	1,4018
420		2,1540	2,0919	1,6643	1,8466	2,2296	1,9511	1,4306
450	2,3061			1,6724			1,9750	
480					1,9090			1,4930

*“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”. (Fernando Pessoa)*