

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

**OBTENÇÃO DE ÓLEO RICO EM ÁCIDOS GRAXOS POLIINSATURADOS A  
PARTIR DE RESÍDUOS DE SARDINHA DO LITORAL CATARINENSE**

**LUÍS CARLOS OLIVEIRA DOS SANTOS JÚNIOR**  
**Engenheiro de Alimentos**

**Orientador: Prof. Dr. Haiko Hense**

**Co-orientador: Prof. Dr. Julian Martínez**

**Florianópolis**

**2010**

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

**OBTENÇÃO DE ÓLEO RICO EM ÁCIDOS GRAXOS POLIINSATURADOS A  
PARTIR DE RESÍDUOS DE SARDINHA DO LITORAL CATARINENSE**

Dissertação apresentada ao Programa 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.

Orientador: Prof. Dr. Haiko Hense

Co-Orientador: Prof. Dr. Julian Martínez

**LUÍS CARLOS OLIVEIRA DOS SANTOS JÚNIOR**  
**Engenheiro de Alimentos**

**Florianópolis**

**2010**

“Obtenção de óleo rico em ácidos graxos poliinsaturados a partir de  
resíduos de sardinha do litoral catarinense”

Por

**Luís Carlos Oliveira dos Santos Júnior**

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

---

Prof. Dr. Haiko Hense  
**Orientador**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz  
**Coordenadora do CPGEA**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Julian Martínez

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Edna Regina Amante

---

Prof. Dr. Marcelo Lanza

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eliane Maria Zandonai Michielin

**Florianópolis, novembro de 2010.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre comigo e ter me dado forças ao longo desta caminhada.

Aos meus pais, Luís Carlos e Judith, meus irmãos, em especial, Carla e Magda e aos meus sobrinhos, em especial Mariana, pelo apoio, incentivo, compreensão e presença na minha trajetória.

Aos meus admiráveis orientadores, Prof. Dr. Haiko Hense e Prof. Dr. Julian Martínez, pela orientação, paciência, incentivo, dedicação e amizade, fundamentais para a realização deste projeto.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Alcilene R. M. Fritz e à secretária Raquel Agostineto, pela competência e apoio fundamentais na condução e no suporte do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luiza H. Meller e ao Prof. Dr. Antônio M. da Cruz Rodrigues pelas contribuições neste trabalho.

À CAPES/Procad pelo apoio financeiro.

À indústria Gomes da Costa Alimentos pela doação da matéria-prima.

Aos meus grandes amigos colegas de convivência Luis Fernando, Marieli e Raquel, pelo companheirismo diário, por compartilhar todos os sentimentos e pela amizade que se fortaleceu cada vez mais.

A todos os colegas do LATESC pelo auxílio, contribuições e companheirismo, em especial, Ana Carolina, Susana, Natália e Patrícia.

Aos colegas da Pós-Graduação, em especial àquelas amizadas que carrego desde então, pelos momentos inesquecíveis de descontração, diversão e estudo compartilhados.

À minha aluna de iniciação científica, Lívia Lazzari pela dedicação e dinamismo na realização deste trabalho.

Aos alunos da Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da UFPA, que colaboraram com o trabalho, em especial, Josilene, Liana e Carol, pela convivência.

Aos parentes mais próximos, Regina e Aldori, pelo suporte e disponibilidade em ajudar-me sempre.

Aos “amigos de Carazinho”, em especial, os amigos de infância, os nem tão recentes, e aos amigos do “fundão”, pelos momentos de descontração, diversão e convívio que mesmo distante, se fizeram presentes de maneira especial.

A todos que contribuíram, de forma direta ou indireta, pela realização deste trabalho e torceram por mim e pelo sucesso deste trabalho.

*“Renda-se, como eu me rendi.  
Mergulhe no que você não conhece como eu mergulhei.  
Não se preocupe em entender, viver ultrapassa qualquer entendimento.”*

***Clarice Lispector***

## RESUMO

O Estado de Santa Catarina é um dos maiores responsáveis pela atividade sardinheira no Brasil. Tal atividade, que gera grande volume de produção, acaba por gerar em consequência disso, grande quantidade de resíduos que são potentes fontes de compostos que poderiam originar produtos de alto valor agregado, como os ácidos graxos poliinsaturados. A técnica de extração empregada na obtenção destes compostos é de fundamental importância para definir a qualidade do produto. A extração supercrítica (ESC) é uma tecnologia alternativa que vem ganhando espaço devido ao seu caráter limpo e qualitativo envolvidos. O estudo da cinética de ESC permite prever a definição do volume do extrator e suas variáveis operacionais. O objetivo foi estudar o processo de obtenção de óleo rico em ácidos graxos, principalmente os poliinsaturados, do resíduo de sardinhas provenientes da indústria, através de dois métodos de extração: Soxhlet e ESC. Avaliou-se a técnica, a cinética e a modelagem de ESC, de forma a realizar a estimativa de custos do processo. Resíduos de sardinha provenientes de uma indústria do município de Itajaí, litoral catarinense, foram recolhidos e preparados para serem extraídos por Soxhlet utilizando hexano como solvente orgânico e ESC com CO<sub>2</sub> como solvente. Avaliou-se o comportamento do rendimento global de ESC em função da pressão e da temperatura de operação. Os extratos foram avaliados quanto ao perfil de ácidos graxos. Os experimentos cinéticos visaram avaliar o efeito da pressão e da temperatura nos parâmetros de modelagem. Através deste estudo, pode-se verificar que o uso do resíduo da indústria sardinheira na obtenção de óleo pela tecnologia supercrítica é um processo adequado e viável economicamente, apresentando como principal vantagem frente a outras técnicas, o fato da ESC ser uma tecnologia limpa. A convecção foi o principal mecanismo de transferência de massa no processo. A modelagem matemática apresentou bons ajustes para o modelo de Sovová (1994) e de Martínez et al. (2003) e a estimativa de custos indica que o processo é economicamente viável, sendo o menor custo específico obtido entre 40 e 90 minutos de ESC.

## ABSTRACT

The state of Santa Catarina is responsible for the most sardine production in Brazil. Such an activity that generates a huge production contents leads to an immense amount of waste, as a consequence of this. Such waste is a powerful source of compounds which could lead to products with high added value, such as polyunsaturated fatty acids. The extraction technique employed to obtaining these compounds has fundamental importance to acquire a product with quality. The Supercritical Fluid Extraction (SFE) is an alternative technology that is gaining due to environmental factors and quality involved. The extraction kinetics study allows predict the extractor content and its operational variables process. The objective of this work was to study the process of obtaining fatty acids rich oil, mainly polyunsaturated, from the waste of sardine industry through two methods: Soxhlet and SFE. Evaluated the technical, SFE kinetics and modeling in order to propose a cost estimative of the process. Waste from sardine industry located on Itajai city in Santa Catarina coast, were collected and prepared to be extracted by Soxhlet using hexane SFE with CO<sub>2</sub> as solvent, respectively. The overall yield performance as a function of the operational pressure and temperature was evaluated. Extracts were evaluated concerning their fatty acids profile. The kinetic experiments of SFE evaluated the effect of the operational pressure and temperature in the modeling parameters. Through this study can be seen that use of the waste from sardine industry in obtaining oil by SFE technology is a suitable and economically viable process, with main advantage over other techniques the fact that the SFE is a clean technology. The convection is presented as main mechanism of mass transference in process. Modeling presented good fits to the Sovová (1994) and Martínez et al (2003) models and cost estimative indicates an economically viable process with the lower specific cost obtained between 40 and 90 minutes of SFE.



## SUMÁRIO

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                | <b>18</b> |
| <b>2</b>   | <b>OBJETIVOS .....</b>                                 | <b>20</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Objetivo Geral .....</b>                            | <b>20</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Objetivos específicos.....</b>                      | <b>20</b> |
| <b>3</b>   | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                     | <b>21</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Sardinha e atividade sardinheira .....</b>          | <b>21</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Produção de pescado .....</b>                       | <b>23</b> |
| <b>3.3</b> | <b>Aproveitamento dos resíduos da pesca.....</b>       | <b>25</b> |
| <b>3.4</b> | <b>Composição química da sardinha .....</b>            | <b>27</b> |
| 3.4.1      | Lipídeos .....   | 27        |
| 3.4.1.1    | Ácidos graxos poliinsaturados.....                     | 28        |
| 3.4.1.1.1  | EPA e DHA .....  | 30        |
| <b>3.5</b> | <b>Obtenção de óleo de peixe.....</b>                  | <b>31</b> |
| 3.5.1      | Extração por tecnologia supercrítica .....             | 32        |
| 3.5.1.1    | Fluido Supercrítico .....                              | 32        |
| 3.5.1.2    | Extração com fluido supercrítico (ESC).....            | 34        |
| 3.5.2      | Extração Soxhlet.....                                  | 37        |
| <b>3.6</b> | <b>Cinética de extração supercrítica.....</b>          | <b>38</b> |
| <b>3.7</b> | <b>Modelagem matemática e ampliação de escala.....</b> | <b>39</b> |
| 3.7.1      | Modelo de Sovová (1994) .....                          | 41        |
| 3.7.2      | Modelo de Martínez et al. (2003) .....                 | 43        |
| <b>3.8</b> | <b>Estimativa de custo da ESC.....</b>                 | <b>44</b> |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>4</b>   | <b>METODOLOGIA.....</b>  | <b>46</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Obtenção da matéria-prima .....</b>                             | <b>46</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Preparo da matéria-prima.....</b>                               | <b>46</b> |
| 4.2.1      | Secagem.....   | 47        |
| <b>4.3</b> | <b>Caracterização da matéria-prima.....</b>                        | <b>47</b> |
| 4.3.1      | Umidade .....  | 47        |
| 4.3.2      | Determinação de proteína bruta.....                                | 48        |
| 4.3.3      | Determinação de cinzas .....                                       | 49        |
| 4.3.4      | Determinação de lipídeos .....                                     | 49        |
| <b>4.4</b> | <b>Extração.....</b>   | <b>50</b> |
| 4.4.1      | Extração com solvente orgânico (Soxhlet).....                      | 51        |
| 4.4.2      | Extração com fluido supercrítico (ESC).....                        | 51        |
| 4.4.2.1    | Equipamento de ESC.....  | 51        |
| 4.4.2.2    | Condições operacionais da ESC.....                                 | 54        |
| 4.4.2.3    | Curvas de ESC para óleo de resíduos de sardinha.....               | 55        |
| <b>4.5</b> | <b>Determinação do perfil dos ácidos graxos dos extratos .....</b> | <b>56</b> |
| <b>4.6</b> | <b>Modelagem Matemática das Curvas de ESC.....</b>                 | <b>56</b> |
| <b>4.7</b> | <b>Análise da Estimativa de Custos .....</b>                       | <b>57</b> |
| <b>5</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                | <b>60</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Caracterização da matéria-prima.....</b>                        | <b>60</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Determinação do rendimento global de extração .....</b>         | <b>62</b> |
| 5.2.1      | Extração Soxhlet.....  | 62        |
| 5.2.2      | Extração com fluido supercrítico (ESC).....                        | 63        |
| <b>5.3</b> | <b>Determinação do perfil em ácidos graxos dos extratos.....</b>   | <b>67</b> |
| <b>5.4</b> | <b>Cinética da ESC .....</b>                                       | <b>72</b> |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>5.5</b> | <b>Estimativa de custos de ESC de óleo de resíduos de sardinha .....</b>                                | <b>80</b>  |
| <b>6</b>   | <b>CONCLUSÃO.....</b>   | <b>101</b> |
| <b>7</b>   | <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>  | <b>102</b> |
| <b>8</b>   | <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>103</b> |
| <b>9</b>   | <b>APÊNDICES .....</b>  | <b>112</b> |
|            | <b>APÊNDICE A: CROMATOGRAMAS E COMPOSTOS IDENTIFICADOS DO<br/>EXTRATOS DE RESÍDUO DE SARDINHA .....</b> | <b>113</b> |
|            | A1. CG DE ESC 150 bar/ 30 °C.....   | 113        |
|            | A2. CG DE ESC 200 bar/ 40 °C.....   | 115        |
|            | A3. CG DE ESC 250 bar/ 40 °C.....   | 117        |
|            | A4. CG DE ESC 250 bar/ 50 °C.....   | 119        |
|            | A5. CG DE SOXHLET COM HEXANO .....  | 121        |
|            | <b>APÊNDICE B: DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO .....</b>                                     | <b>127</b> |
|            | B1. DADOS DE ESC PARA 150 bar/ 30 °C .....  | 127        |
|            | B2. DADOS DE ESC PARA 150 bar/ 40 °C .....  | 127        |
|            | B4. DADOS DE ESC PARA 200 bar/ 40 °C .....  | 128        |
|            | B5. DADOS DE ESC PARA 200 bar/ 50 °C .....  | 129        |
|            | B6. DADOS DE ESC PARA 250 bar/ 30 °C .....  | 129        |
|            | B7. DADOS DE ESC PARA 250 bar/ 40 °C .....  | 130        |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Cardume de sardinha-verdadeira ( <i>Sardinella brasiliensis</i> ).....   | 21 |
| Figura 2. Mapa da área de distribuição da sardinha no Brasil.....  | 22 |
| Figura 3. Desembarque anual, por Estado, e total de sardinha no sudeste-sul do Brasil, entre 1964 e 2003. ....   | 24 |
| Figura 4. Exemplo esquemático de um triglicerídeo.....   | 27 |
| Figura 5. Ácido alfa-linolênico (C18:3 $\omega$ -3) .....  | 29 |
| Figura 6. Ácido Eicosapentaenóico (C20:5 $\omega$ -3).....   | 29 |
| Figura 7. Ácido Docosahexaenóico (C22:6 $\omega$ -3) .....   | 30 |
| Figura 8. Diagrama pressão/temperatura e os equilíbrios entre os estados sólido, líquido e gasoso e definição da região supercrítica para o CO <sub>2</sub> . .... | 33 |
| Figura 9. Fluxograma esquemático do sistema de ESC. ....   | 35 |
| Figura 10. Etapas de ESC segundo o modelo de Sovová (1994) .....   | 39 |
| Figura 11. Curva de ESC obtida pelo modelo de Sovová (1994).....   | 43 |
| Figura 12. Sistema de extração pelo método Soxhlet.....  | 50 |
| Figura 13. Diagrama esquemático do equipamento de ESC .....  | 53 |
| Figura 14. Imagem da unidade de extração do Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC) da UFSC .....  | 53 |
| Figura 15. Sistema de extração utilizado na ESC.....   | 54 |
| Figura 16. Rendimento (%) em função da densidade do solvente (CO <sub>2</sub> ) nas ESCs de resíduos de sardinha.....  | 66 |
| Figura 17. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 150 bar, 30 °C e vazão de CO <sub>2</sub> de 1 kg.h <sup>-1</sup> , utilizando 52,1 g de matéria-prima.....      | 73 |
| Figura 18. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 150 bar, 40 °C e vazão de CO <sub>2</sub> de 1 kg.h <sup>-1</sup> , utilizando 5,01 g de matéria-prima.....      | 73 |
| Figura 19. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 200 bar, 30 °C e vazão de CO <sub>2</sub> de 1 kg.h <sup>-1</sup> , utilizando 40 g de matéria-prima.....        | 74 |
| Figura 20. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 200 bar, 40 °C e vazão de CO <sub>2</sub> de 1 kg.h <sup>-1</sup> , utilizando 39,15 g de matéria-prima.....     | 74 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 21. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 200 bar, 50 °C e vazão de CO <sub>2</sub> de 1 kg.h <sup>-1</sup> , utilizando 5,01 g de matéria-prima.....           | 75 |
| Figura 22. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 250 bar, 30 °C e vazão de CO <sub>2</sub> de 1 kg.h <sup>-1</sup> , utilizando 5,01 g de matéria-prima.....           | 75 |
| Figura 23. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 250 bar, 40 °C e vazão de CO <sub>2</sub> de 1 kg.h <sup>-1</sup> , utilizando 5,01 g de matéria-prima.....           | 76 |
| Figura 24. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 2x50 L a 150 bar e 30 °C e 240 minutos de funcionamento. ....  | 84 |
| Figura 25. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 3x300 L a 150 bar e 30 °C e 240 minutos de funcionamento. .... | 84 |
| Figura 26. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 2x400 L a 150 bar e 30 °C e 240 minutos de funcionamento. .... | 85 |
| Figura 27. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 2x50 L a 200 bar e 40 °C e 240 minutos de funcionamento. ....  | 88 |
| Figura 28. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 3x300 L a 200 bar e 40 °C e 240 minutos de funcionamento. .... | 88 |
| Figura 29. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 2x400 L a 200 bar e 40 °C e 240 minutos de funcionamento. .... | 89 |
| Figura 30. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 2x50 L a 250 bar e 40 °C e 240 minutos de funcionamento. ....  | 92 |
| Figura 31. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 3x300 L a 250 bar e 40 °C e 240 minutos de funcionamento. .... | 92 |
| Figura 32. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 2x400 L a 250 bar e 40 °C e 240 minutos de funcionamento. .... | 93 |
| Figura 33. Custo de manufatura (CUM) de ESC de óleo de resíduos de sardinha a 150 bar e 30°C, em função do tempo de extração e do tipo de unidade extratora.....        | 96 |
| Figura 34. Custo de manufatura (CUM) de ESC de óleo de resíduos de sardinha a 200 bar e 40°C, em função do tempo de extração e do tipo de unidade extratora.....        | 96 |
| Figura 35. Custo de manufatura (CUM) de ESC de óleo de resíduos de sardinha a 250 bar e 40°C, em função do tempo de extração e do tipo de unidade extratora.....        | 97 |
| Figura 36. Custo específico do óleo de resíduo de sardinha em função do tempo de extração e do tipo de extrator utilizado a 150 bar e 30 °C .....                       | 98 |
| Figura 37. Custo específico do óleo de resíduo de sardinha em função do tempo de extração e do tipo de extrator utilizado a 200 bar e 40 °C .....                       | 98 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 38. Custo específico do óleo de resíduo de sardinha em função do tempo de extração e do tipo de extrator utilizado a 250 bar e 40 °C ..... | 99  |
| Figura 39. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por ESC à 150 bar e 30 °C. ....   | 113 |
| Figura 40. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos obtidos à 150 bar e 30 °C. ....                                       | 114 |
| Figura 41. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por ESC à 200 bar e 40 °C. ....   | 115 |
| Figura 42. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos obtidos à 150 bar e 30 °C. ....                                       | 116 |
| Figura 43. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por ESC à 250 bar e 40 °C. ....   | 117 |
| Figura 44. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos obtidos à 250 bar e 40 °C. ....                                       | 118 |
| Figura 45. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por ESC à 250 bar e 50 °C. ....   | 119 |
| Figura 46. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos obtidos à 250 bar e 50 °C. ....                                       | 120 |
| Figura 47. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por Soxhlet com hexano. ....  | 121 |
| Figura 48. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos obtidos por Soxhlet com hexano .....                                  | 122 |
| Figura 49. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por Soxhlet com hexano. ....  | 123 |
| Figura 50. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos obtidos por Soxhlet com hexano .....                                  | 124 |
| Figura 51. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por por Soxhlet com hexano. ....  | 125 |
| Figura 52. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos por Soxhlet com hexano.....   | 126 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1. Composição em ácidos graxos de óleos de peixes marinhos (% mássica).....   | 31  |
| Tabela 2. Condições experimentais da ESC de resíduos de sardinha .....   | 55  |
| Tabela 3. Dados do processo usados para modelagem das curvas de ESC em função de pressão e temperatura e $1 \text{ kg.h}^{-1}$ de vazão de $\text{CO}_2$ .....   | 57  |
| Tabela 4. Análises físico-químicas de resíduos de sardinha .....   | 60  |
| Tabela 5. Rendimento em óleo ( $X_0$ ) e densidades do $\text{CO}_2$ ( $\rho$ ) obtidos nas ESCs de resíduos de sardinha variando a pressão (P) e a temperatura (T) na vazão de solvente de $1 \text{ kg.h}^{-1}$ .....  | 64  |
| Tabela 6. Ácidos graxos identificados pela CG com nomenclatura UIQPA e usual .....   | 67  |
| Tabela 7. Perfil em ácidos graxos dos extratos do óleo de resíduos de sardinha obtidos por extração supercrítica com $\text{CO}_2$ e por Soxhlet com hexano .....  | 68  |
| Tabela 8. Rendimento dos extratos da ESC à vazão de $\text{CO}_2$ de $1 \text{ kg.h}^{-1}$ .....   | 72  |
| Tabela 9. Função objetivo e parâmetros ajustados do modelo de Sovová (1994).....   | 78  |
| Tabela 10. Função objetivo (soma dos quadrados dos resíduos) e parâmetros ajustados do modelo de Martínez et al. (2003) .....  | 79  |
| Tabela 11. Custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 150 bar e $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .....  | 82  |
| Tabela 12. % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 150 bar e $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .....   | 83  |
| Tabela 13. Custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 200 bar e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .....  | 86  |
| Tabela 14. % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 200 bar e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....   | 87  |
| Tabela 15. Custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 250 bar e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .....  | 90  |
| Tabela 16. % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 250 bar e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....   | 91  |
| Tabela 17. Custo específico estimado (US\$/kg) do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 150 bar e $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 200 bar e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 250 bar e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... | 94  |
| Tabela 18. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 150 bar e $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .....   | 127 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 19. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 150 bar e 40 °C..... | 127 |
| Tabela 20. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 200 bar e 30 °C..... | 128 |
| Tabela 21. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 200 bar e 40 °C..... | 128 |
| Tabela 22. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 200 bar e 50 °C..... | 129 |
| Tabela 23. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 250 bar e 30 °C..... | 129 |
| Tabela 24. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 250 bar e 40 °C..... | 130 |



*“Não existe nada de completamente errado no mundo;  
mesmo um relógio parado, consegue estar certo duas vezes por dia.”*

***Paulo Coelho***

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo de pescados vem sendo incentivado na dieta humana nos últimos anos, em detrimento às carnes vermelhas (bovina, suína, caprina), devido a fatores relacionados à saúde. Inúmeros estudos mostram um alto teor de gorduras saturadas presentes em carnes vermelhas, o que pode potencializar a ocorrência de problemas no sistema circulatório. Desta forma, o consumo de carnes brancas como pescados torna-se uma importante alternativa para a dieta humana. A maioria dos pescados, além de ter menor teor de gorduras saturadas também tem na sua composição, nutrientes importantes que não são encontrados em carnes vermelhas, como os ácidos graxos poliinsaturados (SIMOPOULOS, 1991; MUGGLI, 1997; GIL, 2002).

O Estado de Santa Catarina ocupa posição de destaque no cenário nacional de produção e comercialização de pescados. A produção do litoral catarinense é responsável pelo suprimento de boa parte da demanda interna, além de produtos para exportação. Dados mostram que o Estado é o maior produtor anual de pescado, com mais de 130 mil toneladas em 2008 (UNIVALI, 2010). No entanto, este grande volume de produção gera automaticamente uma grande quantidade de resíduos. O destino dado a estes resíduos pode causar problemas ambientais, e ao mesmo tempo desperdiçar fontes de compostos que poderiam originar produtos com valor agregado, como os ácidos graxos poliinsaturados. Neste contexto, o aprimoramento de técnicas para separar estas substâncias dos rejeitos da indústria pesqueira pode ser um caminho para tornar este setor econômico mais atrativo.

A extração com fluido supercrítico (ESC) pode ser uma alternativa para obtenção de ácidos graxos poliinsaturados. O grande interesse despertado por este tipo de extração deve-se ao seu grande potencial de aplicação em indústrias de alimentos, químicas e farmacêuticas, associado ao baixo custo de energia e limpeza do processo (ESQUIVEL et al., 1997; RIHA et al., 2000). A extração com fluido supercrítico é caracterizada pelo uso de solventes supercríticos, dentre os quais o mais utilizado é o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que possui baixa toxicidade e baixo custo, não é inflamável e em pequenas proporções não agride o meio ambiente. Além disso,  $\text{CO}_2$  possui temperatura crítica moderada ( $T_c = 31,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), que faz com que seja conveniente para processamento de compostos termolábeis como os ácidos graxos poliinsaturados (RUBIO-RODRÍGUEZ et al., 2008). Outra alternativa é a extração com solvente orgânico, comumente aplicada em indústrias, na qual pode-se utilizar uma ampla variedade de solventes. Porém, esta técnica tem como principais restrições a possibilidade de

contaminações ambientais, a extração de compostos indesejáveis, que pode diminuir o rendimento de compostos de interesse e aumentar o custo de fracionamento, a necessidade de um pós-processamento para remover o solvente e a possível presença de traços de solvente no extrato, reduzindo a qualidade do produto pela toxicidade destes solventes. O hexano, na extração pelo método Soxhlet, é o solvente mais utilizado para a extração de óleos comestíveis, devido à sua polaridade nula, elevado poder de solubilização, por ser fácil de separar do óleo no processo de recuperação do solvente e pela alta pureza.

O presente trabalho atua em duas grandes áreas: o aproveitamento de resíduos de uma importante atividade econômica e a obtenção de produtos ricos em ácidos graxos poliinsaturados, com importante valor nutricional. O objetivo principal é a obtenção de ácidos graxos poliinsaturados a partir de subprodutos da indústria de sardinha, extraído através de dois métodos diferentes de extração (Soxhlet e ESC).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o aproveitamento de subprodutos da sardinha na obtenção de óleo rico em ácidos graxos poliinsaturados, avaliando as técnicas de extração e qualidade dos extratos.

### **2.2 Objetivos específicos**

- a) Aproveitamento dos resíduos industriais do processamento de sardinha para obtenção de óleo rico em ácidos graxos poliinsaturados através de tecnologia supercrítica;
- b) Avaliação de sistemas de extração por dois diferentes métodos (extração com solvente orgânico - Soxhlet e Extração com fluido supercrítico);
- c) Avaliação da composição química dos extratos obtidos pelos métodos de extração e seu teor de ácidos graxos poliinsaturados;
- d) Estudo da cinética dos processos de extração empregados, através da modelagem matemática, visando à compreensão fenomenológica e o aumento de escala dos processos;
- e) Estimativa do custo fixo e operacional dos processos empregados, visando à análise da viabilidade econômica da produção de óleo rico em ácidos graxos poliinsaturados.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Sardinha e atividade sardinheira

A sardinha (Figura 1) é um peixe da família dos clupeídeos (*Clupeidae*), com características migratórias, de hábitos alimentares plantófagos. Geralmente de pequenas dimensões, as sardinhas caracterizam-se por possuírem apenas uma barbatana dorsal sem espinhos, ausência de espinhos na barbatana anal, caudal bifurcada e boca sem dentes e de maxila curta, com as escamas ventrais em forma de escudo. O nome provém da ilha de Sardenha, na Itália, onde um dia já foram abundantes (LUQUE et al., 2000).



Figura 1. Sardinha-verdadeira (*Sardinella brasiliensis*)

(Fonte: Informação Nutricional, 2010)

A atividade sardinheira no litoral sul do Brasil é realizada tanto em escala artesanal quanto industrial. A pesca deste recurso desenvolveu-se no Brasil na década de 1960, sendo que o pico de captura foi em 1973 com 228 mil toneladas desembarcadas. A partir de 1974, houve um declínio nas capturas da sardinha e algumas medidas regulatórias foram tomadas. Desde 2003, o Ministério do Meio Ambiente estabeleceu dois defesos anuais, um de verão e outro de inverno. O primeiro defeso está associado ao período reprodutivo da espécie, entre novembro e fevereiro. Um segundo defeso, que ocorre no inverno, está relacionado ao recrutamento da espécie (UNIVALI, 2010).

A produção industrial, embora com oscilações, apresentou uma tendência de crescimento, entretanto este não foi derivado do aumento da abundância do recurso, mas sim do aumento no esforço de pesca e do conseqüente número de desembarques realizados. Os portos de Itajaí e Navegantes, em Santa Catarina, caracterizam-se por serem os maiores e mais representativos portos de desembarques de sardinha. Estudos realizados nestes locais são excelentes indicadores do comportamento da pesca e geram projeções realistas do potencial de sustentabilidade da mesma (IBAMA, 2004).

A sardinha é o mais tradicional recurso pesqueiro da região sul-sudeste (Figura 2) e a cadeia produtiva do setor é a que mais emprega mão de obra. A espécie é de ocorrência costeira e de fácil captura, cujo consumo *in natura* tem boa aceitação popular e ainda é apropriada para a industrialização, despertando o interesse tanto da pesca artesanal quanto da industrial. Contudo, a espécie é vulnerável às variações ambientais, o que pode acarretar reduções ou aumento na abundância do estoque disponível, em decorrência de fenômenos meteorológicos e oceanográficos. No caso de situações desfavoráveis, o quadro se agrava com o intenso esforço de pesca exercido pela frota pesqueira, ocasionando baixas produções e o conseqüente aumento das pressões de mercado, que conduzem à importação de matéria-prima para suprir o parque industrial, ampliando os conflitos internos entre os produtores e beneficiadores. Entre os principais países que exportam o produto ao Brasil estão Venezuela, Mauritânia, Marrocos e Rússia (IBAMA, 2004).

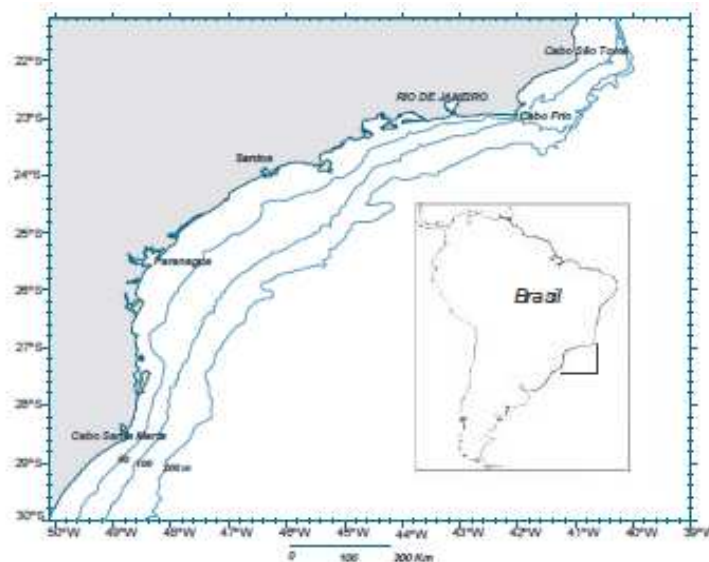


Figura 2. Mapa da área de distribuição da sardinha no Brasil

(Fonte: IBAMA, 2004).

A sardinha pré-adulta e adulta apresenta flutuações sazonais em sua dieta, sendo considerada uma espécie onívora, pois no outono e na primavera sua presa predominante é o zooplâncton, representando 74,2 % do volume alimentar. Já no inverno ocorre uma mudança, onde o fitoplâncton passa a representar 66 % do volume dos itens alimentares (IBAMA, 2004).

### **3.2 Produção de pescado**

Atualmente, diversos fatores relacionados à saúde fazem com que o consumo de pescados seja incentivado na dieta humana em detrimento às carnes vermelhas. A maioria dos pescados, além de ter menor teor de gorduras saturadas, também possui em sua composição, nutrientes de grande importância que não são encontrados nas carnes vermelhas, como o fósforo e o elevado teor de ácidos graxos poliinsaturados (GIL, 2002; MUGGLI, 1997; SIMOPOULOS, 1991).

O Estado de Santa Catarina é um dos maiores produtores de pescado do país, com cerca de 133 mil toneladas em 2008 (UNIVALI, 2010). Os desembarques totais de sardinha, considerando os dados disponíveis para os últimos 40 anos, apresentaram um rápido crescimento até 1973, quando foi alcançado o pico máximo registrado de 228 mil toneladas. A partir daí, a produção teve uma tendência de declínio, com uma melhoria entre 1977 e 1980, e entre 1983 e 1986, decrescendo a partir de 1987. A tendência de queda na produção de sardinha na Região Sul já se apresentava clara em 1988, com sinais de esgotamento e de eventual colapso da pescaria, o que afetou profundamente a atividade do setor sardinheiro nos anos seguintes (CASTELLO e HAIMOVICI, 1991 *apud* IBAMA, 2004). A melhoria neste setor nos anos seguintes veio com implementações de medidas mais rígidas por parte do IBAMA (Figura 3).

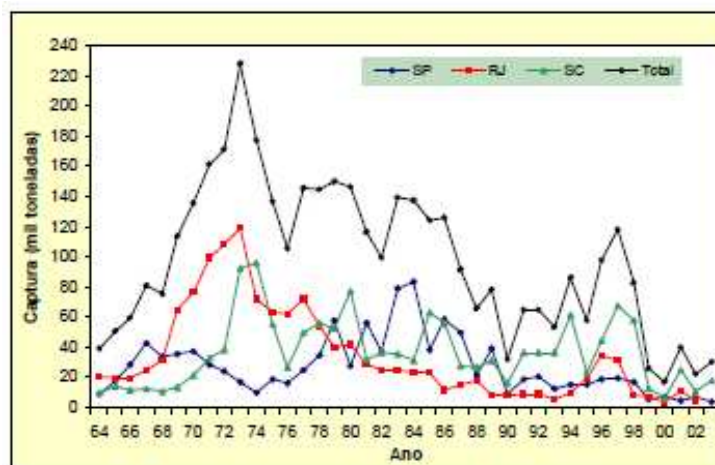


Figura 3. Desembarque anual, por Estado, e total de sardinha no sudeste-sul do Brasil, entre 1964 e 2003.

(Fonte: IBGE, UNIVALI, Instituto de Pesca apud IBAMA, 2004).

No período de 1999 a 2003, ocorreu a menor produção desde o início dos acompanhamentos estatísticos em 1964 (IBAMA, 2004).

A sardinha, em termos de aproveitamento comercial, passa previamente por um processo de beneficiamento e industrialização, resultando em congelados, enlatados e salmouras. A ampliação e melhoria das redes de distribuição facilitaram a expansão do mercado consumidor deste produto *in natura*. Quando a quantidade desembarcada não atende à demanda das indústrias e o preço do produto atinge determinado patamar, esse segmento da cadeia produtiva busca o mercado externo alternativo para adquirir a matéria-prima necessária à manutenção de sua principal atividade (IBAMA, 2004).

Em Santa Catarina existem três fábricas de conservas de sardinha e atum com capacidade para produzir 150.000 latas/dia, além de fornecer matéria-prima para indústrias do Rio de Janeiro. O Estado também possui a maior capacidade frigorífica instalada do país, podendo congelar 1.000 t/dia de peixe e armazenar 25.000 t de pescado em suas câmaras frigoríficas (IBAMA, 2004).

O volume de produção de sardinha, segundo dados do IBAMA (2004), chega a 80.000 t/ano e a legislação atual (Portaria nº 68 de 30 de outubro de 2003) proíbe a captura, desembarque, transporte, salga e comercialização da sardinha, com o comprimento total inferior a 17 cm, tolerando-se 10 % de juvenis em relação ao peso total, no ato da fiscalização (IBAMA, 2004).



### 3.3 Aproveitamento dos resíduos da pesca

O grande volume de produção de pescados acarreta na geração anual de mais de 80 mil toneladas de resíduos, sendo a maior parte deste material destinado à produção de farinha e óleo de peixe, as quais perfazem uma parcela da ração animal produzida na região e em outros estados. Esse resíduo apresenta elevado valor nutricional e, considerando a fração lipídica, alcança aproximadamente 40 % em algumas amostras, demonstrando ser uma excelente fonte de ácidos graxos. O processo de beneficiamento de pescados pode oferecer mais do que o alimento de alto valor nutricional, mas também uma grande quantidade e variedade de material rejeitado que acaba se perdendo pela falta de conhecimento tecnológico e de interesse dos órgãos governamentais em melhorias para o aproveitamento destes materiais. A redução de resíduos é um processo que depende de várias condições como: pesquisa e desenvolvimento de tecnologias limpas, adequação e modernização das indústrias, abertura de mercados, políticas de fomento e crédito, esforços gerenciais coordenados, entre outras condições que nem sempre são satisfeitas, resultando em descrédito ao setor empresarial (STORI, 2000).

Os subprodutos da pesca são matérias-primas que, por razões de espécie, tamanho, qualidade ou disponibilidade nos processos de elaboração, não são adequados para o consumo direto pelo ser-humano. Porém, isto não significa que todos estes resíduos sejam inadequados para o consumo humano (WINDSOR e BARLOW, 1984). A subutilização dos resíduos da pesca, que constituem um material de elevado valor nutricional, gera perdas econômicas, pois acarreta no aumento de custos de produção, tanto para a indústria quanto ao meio ambiente. Em pesquisa sobre o aproveitamento destes subprodutos, foi constatado que cerca de 50 % do resíduo são aptos para consumo humano e com uma constituição rica em ácidos graxos, aminoácidos essenciais e vitaminas A e D (PESSATTI, 2002). Em uma estimativa bem otimista da captura mundial de pescado, citada por Morales-Ulloa e Oetterer (1995), 72 % do que é desembarcado é utilizado no mercado como peixe fresco, congelado, enlatado ou curado. Os outros 28 % são diretamente processados como farinha para ração animal ou ainda despejados no meio ambiente sem praticamente nenhum tratamento. Além disso, o pescado que é destinado à comercialização e industrialização para consumo humano rende de 25 a 70 % da matéria-prima como produto comestível.

Os problemas sociais, ambientais e econômicos decorrentes da quantidade de resíduos gerada pela indústria pesqueira, e a necessidade de reciclagem desse material, minimizando o resíduo, é tema de várias pesquisas (WINDSOR e BARLOW, 1984; OETTERER, 1994;

RIVERA, 1994; TIMOFIECSYK e PAWLOWSKY, 2000). Os resíduos de pescados não absorvidos pelas indústrias e despejados em rios ou em aterros sanitários implicam em diversos problemas ambientais (contaminação do lençol freático e solo), sanitários (atraem vetores de doenças) e de saúde pública, fatores que deveriam impelir as indústrias a tomarem medidas de manejo, como fornecimento de material para fábricas de farinha e ração, ou ainda, realizar um tratamento destes resíduos de forma a não oferecer riscos ambientais e de saúde pública. Como tais medidas demandam pessoal e recursos financeiros, na maioria das vezes são interpretadas como economicamente inviáveis para as indústrias e acabam não sendo implantadas. Este fato, aliado à falta de cobrança do poder público sobre a responsabilidade das indústrias na destinação final dos resíduos, acaba gerando uma série de conflitos entre sociedade, ambientalistas e o setor industrial (BRUSCHI, 2001). Stori (2000) constatou que o aproveitamento de pescado pelas indústrias localizadas em Itajaí e Navegantes, no Estado de Santa Catarina, pode variar de 30 a 77 %, dependendo da espécie e do processamento ao qual o pescado é submetido nas linhas de produção e que a grande parte residual é destinada às fábricas de farinha de peixe. Porém, várias evidências mostram o despejo destes resíduos em rios da região e aterros sanitários, caracterizando fontes potenciais de poluição.

Diversas tecnologias surgem com possíveis utilizações dos resíduos como fontes alimentares, transformando-os em produtos nutritivos e com boa aceitabilidade no mercado. Neste contexto, os rejeitos das pescarias e dos resíduos gerados pelas indústrias processadoras de pescado podem produzir diversos produtos, além da farinha e do óleo bruto, tais como concentrados protéicos, surimi, patês, bolinhos, fishburguers, silagem, entre outros. Entretanto, o potencial de mercado é dependente do consumidor que não demonstra facilidade na aceitação destes produtos. Além disso, o resíduo proveniente de pescados é rapidamente degradado, o que dificulta a logística de aproveitamento dos mesmos (MORALES-ULLOA e OTTETER, 1995; STORI, 2000; BIMBO, 2000; BRUSCHI, 2001). Os resíduos de pescado ainda podem ser utilizados para a produção de óleos para consumo humano. No Brasil, insere-se neste contexto o comércio de suplementos alimentares à base de  $\omega$ -3, da qual a maior parte é importada, proveniente geralmente de sardinha, e apenas encapsulada em nosso país (BADOLATO et al., 1991).

Tendo em vista toda essa problemática social, ambiental e econômica, insere-se a necessidade de identificação de processos que viabilizem o aproveitamento do resíduo de pescado e a necessidade de avaliação do material a ser reaproveitado, entre eles, o aproveitamento de lipídeos.

### 3.4 Composição química da sardinha

De acordo com Badolato et al. (1994), a composição química da carne de pescado aproxima-se bastante da composição de aves, bovinos e suínos. Seu principal componente é a água, cuja proporção na parte comestível pode variar de 64 a 90 %, seguido pelas proteínas, de 8 a 23 % e pela gordura, na média entre 0,5 e 25 %.

#### 3.4.1 Lipídeos

Os lipídeos são biomoléculas orgânicas insolúveis na água que podem ser extraídas de células e tecidos por solventes de baixa polaridade. São uns dos mais importantes nutrientes que fornecem energia e mantêm os processos celulares vitais. Os lipídeos de reserva incluem triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos, colesterol, ésteres do colesterol e fosfolipídeos (LEHNINGER et al., 2000; SALEM, 1999).

Os óleos e gorduras são uma classe de moléculas constituídas predominantemente por triacilglicerol (Figura 4), também comumente chamados de triglicerídeos os quais são formados por três ácidos graxos unidos por esterificação a uma molécula de glicerol.

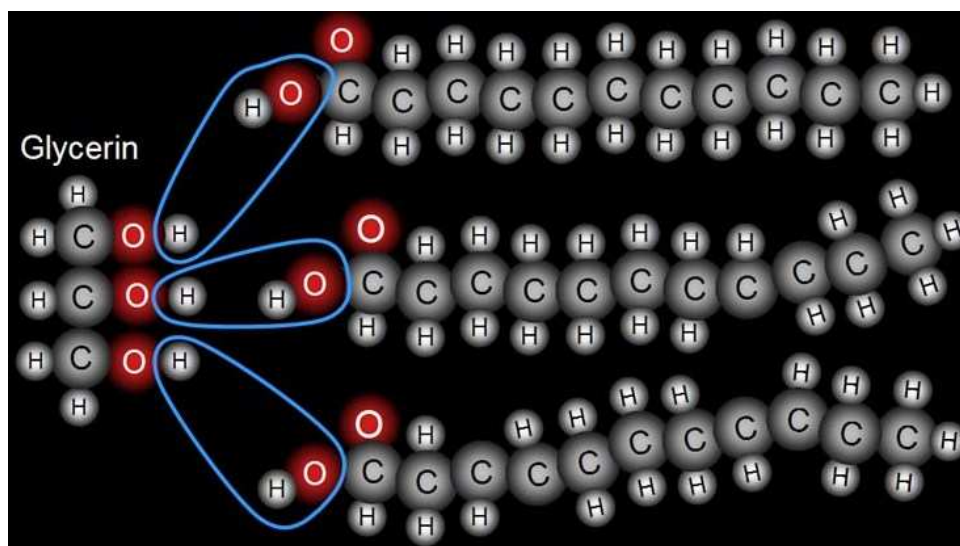


Figura 4. Exemplo esquemático de um triglicerídeo

(Fonte: CHEMISTRYLAND, 2010)

A composição de lipídeos do pescado é responsável pelas maiores diferenças observadas, variando bastante entre diferentes espécies, podendo também possuir grandes

variações em uma mesma espécie, durante diferentes épocas do ano (ROCHA et al., 1982; CASTRO, 1988; ARMSTRONG et al., 1991).

Os lipídeos de alimentos marinhos possuem reduzida quantidade total de ácidos graxos saturados, variando sua concentração de 11 a 17 %, enquanto que na carne de suínos a proporção é em média, de 36 % e de bovinos de 48 % (PIGOTT et al., 1987). Segundo Badolato et al. (1994), os óleos de peixes são mais suscetíveis a deterioração que outros óleos e gorduras, devido à rapidez com que o processo de autoxidação ocorre quando lipídeos poliinsaturados são expostos ao ar. Além disso, apresentam variações em sua composição de ácidos graxos, devido a vários fatores como: disponibilidade de alimento, idade, sexo, temperatura da água, localização geográfica e estação do ano. Tais características mostram a necessidade de uma avaliação detalhada do resíduo e seu processamento, com cuidados especiais sendo requeridos para adequada extração e utilização efetiva deste material (PESSATTI, 2002).

#### **3.4.1.1 Ácidos graxos poliinsaturados**

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeias hidrocarbonadas (saturada ou insaturada) de 4 a 36 átomos de carbono, derivados dos hidrocarbonetos. A principal diferença entre eles está no comprimento de cadeia hidrocarbonada, no número e posições das ligações duplas e na configuração *cis* e *trans* (MORETO e FETT, 1989; LEHNINGER et al., 2000). Os ácidos graxos são constituintes estruturais das membranas celulares, cumprem funções energéticas e de reservas metabólicas, além de contribuírem para a formação de hormônios e sais biliares. Entre os inúmeros ácidos graxos existentes, alguns são sintetizados pelo organismo, porém outros não (VALENZUELA et al., 2003).

A denominação ômega se relaciona apenas aos ácidos graxos com configuração *cis* e tem como ponto de referência o grupamento metila terminal, denominado ômega ( $\omega$ ). Desta forma, os compostos  $\omega$ -3 possuem a primeira ligação dupla entre os carbonos 3 e 4, contados a partir do ômega, enquanto o  $\omega$ -6 acontece entre os carbonos 6 e 7 (CHRISTIE, 1982; BELDA & POURCHET-CAMPOS, 1991; NEWTON e SNYDER, 1997; LEHNINGER et al., 2000).

Os ácidos graxos poliinsaturados são ácidos graxos de cadeia longa com duas ou mais ligações duplas (NEWTON & SNYDER, 1997). São encontrados em óleos vegetais e em animais marinhos. A grande fonte de ácidos graxos poliinsaturados da série  $\omega$ -3 reside nos

animais marinhos, em particular nos peixes, devido à sua alimentação fitoplantônica e zooplantônica que concentra os ácidos graxos desta natureza (BELDA e POURCHET-CAMPOS, 1991; BOBBIO e BOBBIO, 1992; TRAUTWEIN, 2001). É através dessa alimentação que os peixes possuem sua reserva de energia, regulação da densidade e outras funções biológicas (LEHNINGER et al., 2000). Os organismos aquáticos que vivem em baixas temperaturas possuem mais ácidos graxos da família  $\omega$ -3 contrastando com animais marinhos de águas mais quentes, que apresentam, em geral, concentrações de ácidos graxos poliinsaturados inferiores, pois a temperatura possui influência indireta na composição dos ácidos graxos via alimentação (PITCHER e HART, 1982; STANBY, 1990). A composição dos lipídeos marinhos é bem mais complexa que a dos lipídeos de animais e plantas terrestres. A longitude da cadeia carbônica oscila entre 14 e 24 átomos de carbono, podendo conter ou não várias insaturações (LEGNINGER et al., 2000).

O ácido linoleico ( $\omega$ -6) e o ácido alfa-linolênico ( $\omega$ -3) são os ácidos graxos poliinsaturados essenciais, pois não podem ser produzidos pelo organismo, logo precisam ser ingeridos através da dieta. A partir destes, são sintetizados no organismo outros ácidos graxos poliinsaturados de fundamental importância como o ácido araquidônico a partir do ácido linoléico ( $\omega$ -6) e o ácido eicosapentaenóico (EPA, C20:5) e o ácido docosahexaenóico (DHA, C22:5), ambos formados a partir do ácido alfa-linolênico ( $\omega$ -3) (BROADHURST et al., 1998).

Segundo Corrêa (2003), os principais ácidos graxos da série  $\omega$ -3 são (Figuras 5, 6 e 7): o ácido alfa-linolênico (LNA; C18:3  $\omega$ -3), o ácido eicosapentaenóico (EPA; C20:5  $\omega$ -3) e o ácido docosahexaenóico (DHA; C22:6  $\omega$ -3).



Figura 5. Ácido alfa-linolênico (C18:3  $\omega$ -3)



Figura 6. Ácido Eicosapentaenóico (C20:5  $\omega$ -3)



Figura 7. Ácido Docosahexaenóico (C22:6 ω-3)

O EPA e o DHA são as formas longas e insaturadas ativas da série ω-3, e que podem ser absorvidas diretamente por seres humanos. Estes ácidos graxos são produzidos pelas algas marinhas, e depois transferidos de forma bastante eficiente, através da cadeia alimentar, para os peixes. Dentre os peixes, os que habitam águas frias são os que possuem maior quantidade de EPA e DHA (TARLEY et al., 2004).

Estudos demonstram que os ácidos graxos poliinsaturados como o EPA e o DHA, pertencentes à família ω-3 e o ácido linoleico (C18:2), que representa a família ω-6, podem prevenir doenças cardiovasculares, no sistema vascular e hemostático, no cérebro, retina e outros tecidos corporais (CONNOR, 2000; VISENTAINER et al., 2000; BROADHURST et al., 2008), além de atuar no sistema imunológico, em processos antiinflamatórios, asma, artrite reumatóide e autoimunidade, pois são considerados de grande importância no metabolismo, exercendo específicas funções biológicas (STANBY, 1990; BADOLATO et al. 1991; SILVA et al., 1993; BRUSCHI, 2001; CORRÊA, 2003).

#### 3.4.1.1.1 EPA e DHA

Os óleos de peixes contêm uma grande variedade de ácidos graxos, altamente insaturados, destacando-se o EPA e o DHA da série ω-3, que não ocorrem em outros animais em quantidades além de traços (BADOLATO et al., 1991). Segundo Trautwein (2001), as fontes mais ricas em EPA e DHA são os óleos de peixes marinhos e a carne de peixes oleosos como a cavala, arenque, salmão e sardinha. O óleo de peixe é uma das principais fontes de ácidos graxos poliinsaturados para a dieta humana, sendo que nestes óleos o alto teor de ácidos ω-3 em relação aos ω-6 favorece as propriedades funcionais destes compostos (LUZIA et al., 2003). Em geral, os lipídeos de peixes marinhos são caracterizados pela baixa concentração de ácido linoleico (C 18:1) e linolênico (C 18:2) e altos níveis de EPA e DHA, da série ω-3 (TARLEY et al., 2004). Diversos estudos afirmam que além do conhecido emprego do óleo de pescado em margarinas, os ácidos graxos poliinsaturados da família ω-3 são incorporados em outros produtos alimentícios como leite, ovos e suplementos alimentares (BIMBO, 1987; BADOLATO et al., 1994).

A Tabela 1 apresenta a composição em ácidos graxos de óleos de peixes marinhos considerados fontes mais ricas em EPA e DHA.

Tabela 1. Composição em ácidos graxos de óleos de peixes marinhos (% mássica).

| <i>Ácido Graxo</i>           | <i>Sardinha</i>      | <i>Salmão</i>      | <i>Cavala</i>       | <i>Anchova</i>        |
|------------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| C14:0                        | 4 – 12               | 3,3                | 7 – 8               | 0,4 – 1,3             |
| C15:0                        | 0 – 0,6              | -                  | -                   | -                     |
| C16:0                        | 9 – 22               | 9,8                | 13 – 16             | 16 – 20               |
| C16:1                        | 6 – 13               | 4,8                | 4 – 9               | 8 – 12                |
| C17:0                        | 0 – 1                | -                  | -                   | 0,5 – 2               |
| C18:0                        | 2 – 7                | 4,2                | 2 – 3               | 3 – 7                 |
| C18:1                        | 7 – 17               | 17,0               | 13 – 14             | 9 – 14                |
| C18:2                        | 1 – 3                | 1,5                | 1 – 2               | 1 – 3                 |
| C18:3                        | 0,4 – 1              | 1,1                | 1 – 2               | 0,3 – 1,3             |
| C18:4                        | 2 – 3                | 2,8                | 2 – 5               | -                     |
| C20:1                        | 1 – 8                | 3,9                | 12                  | 2 – 8                 |
| C20:4                        | 1 – 3                | 0,7                | -                   | 0,3 – 1,3             |
| <b><i>C20:5 n-3; EPA</i></b> | <b><i>9 – 35</i></b> | <b><i>13,0</i></b> | <b><i>6 – 8</i></b> | <b><i>10 – 20</i></b> |
| C22:1                        | 1 – 8                | 3,4                | 14 – 16             | 2 – 4                 |
| C22:5 n-3                    | 1 – 4                | 3,0                | 1                   | 1 – 2                 |
| <b><i>C22:6 n-3; DHA</i></b> | <b><i>4 – 13</i></b> | <b><i>18,2</i></b> | <b><i>8 – 9</i></b> | <b><i>4 – 11</i></b>  |
| Outros                       | 1 – 14               | -                  | 5 – 8               | 3 – 10                |

(Fonte: AOCS – Table of Contents, 1997 *apud* CORRÊA, 2003).

### 3.5 Obtenção de óleo de peixe

Os métodos para obtenção dos concentrados de  $\omega$ -3 são diversificados. Entre os mais empregados incluem-se: métodos cromatográficos (CLAE e resina de prata), destilação molecular ou por fracionamento, enzimáticos (hidrólise e esterificação), cristalização a baixas temperaturas e extração por fluido supercrítico (CORRÊA, 2003).

As restrições à maioria dos solventes usados nos métodos tradicionais de extração de compostos alimentícios, consciência ecológica e a preocupação dos consumidores com a

presença de resíduos químicos nos alimentos estimula o desenvolvimento de novos processos alternativos que atendam às necessidades (LANÇAS, 2002).

Dentre os processos de extração mais vantajosos, destacam-se os processos de extração supercrítica (ESC), em especial, os que empregam o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como solvente. Este processo tem se destacado na extração de matérias-primas naturais utilizadas nas indústrias de alimentos e farmacêuticas. O  $\text{CO}_2$  é interessante, pois é um solvente atóxico, não inflamável, barato e facilmente separável dos extratos (por simples despressurização). Além disso, possui temperatura crítica de 31,1 °C e pressão crítica de 73,8 bar, o que permite o processamento de compostos termolábeis com o mínimo de degradação (PALMER & TING, 1995; RUBIO-RODRÍGUEZ et al., 2008). A ESC com  $\text{CO}_2$  se destaca por ser uma tecnologia limpa, que não deixa resíduos tóxicos, por trabalhar com solventes atóxicos e pela não alteração das propriedades da matéria-prima, além de extrair produtos de alta qualidade (ANKALAN et al., 1995).

### **3.5.1 Extração por tecnologia supercrítica**

As propriedades fundamentais dos fluidos supercríticos são conhecidas há mais de um século, mas seu uso como uma ferramenta analítica e preparativa somente ganhou popularidade nos últimos 20 anos (LANÇAS, 2002). O processo de extração com fluidos supercríticos em escala industrial iniciou-se na Alemanha, na década de 70 para a descafeinização de grãos de café (ANKALAN et al., 1995; MAUL, 1999).

#### **3.5.1.1 Fluido Supercrítico**

Um fluido supercrítico é definido como qualquer substância que esteja acima da sua temperatura crítica ( $T_c$ ) e pressão crítica ( $P_c$ ), usualmente definidas a partir do diagrama de fases (Figura 8) de uma substância pura (TAYLOR, 1996; LANÇAS, 2002). Corrêa (2003) afirma que o poder de solubilização de um solvente é tanto maior quanto mais denso este for, acima e nas proximidades do ponto crítico. Um pequeno aumento de pressão produz um grande aumento do poder de solubilização do solvente. Esta é uma característica peculiar do fluido supercrítico que se constitui no princípio fundamental do processo de extração supercrítica.



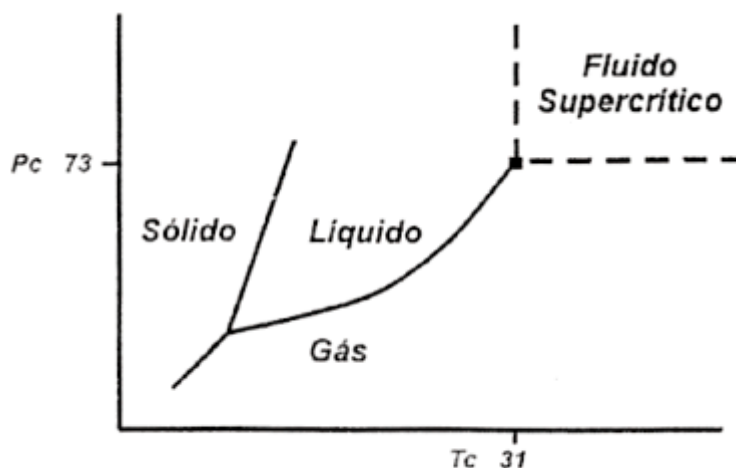


Figura 8. Diagrama pressão/temperatura e os equilíbrios entre os estados sólido, líquido e gasoso e definição da região supercrítica para o CO<sub>2</sub>.

(Fonte: CARRILHO, 2001)

As propriedades físico-químicas de um fluido no estado supercrítico assumem valores intermediários àqueles do estado líquido e gás. Propriedades relacionadas à capacidade de solubilização, como densidade, aproximam-se daquelas típicas de um líquido, enquanto propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como difusividade e viscosidade, aproximam-se de valores típicos de um gás. Os solventes supercríticos que combinam características desejáveis tanto de líquidos quanto de gases acabam sendo excelentes solventes que podem tornar a extração em um processo rápido e eficiente (BRUNNER, 1994; CORRÊA, 2003). Os fluidos supercríticos apresentam difusividades maiores que solventes líquidos, penetrando mais facilmente em matrizes porosas sólidas, assim como também apresentam viscosidades e tensões superficiais menores (comparáveis aos gases), o que resulta em uma maior taxa de transferência de massa em relação aos solventes líquidos, valorizando assim o seu poder de solvatação (FERREIRA, 1996; SIHVONEN et al., 1999).

Maul (1999) enumera diversas vantagens no uso do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como solvente em processos de extração supercrítica que envolva alimentos: é um fluido que pode ser facilmente separado dos produtos extraídos; temperatura crítica de 31,1 °C, a qual permite conduzir uma extração sem alterar as propriedades sensoriais e químicas de extratos termossensíveis; pressão crítica de 73,8 bar, que se obtém facilmente em escala laboratorial e industrial; inerte, não oferecendo riscos de reações secundárias; polaridade próxima à de solventes comumente utilizados em extrações tradicionais; seguro, pois é um solvente que não é agressivo; versátil, de modo que os parâmetros de extrações podem ser modificados

facilmente ao adicionar co-solventes (KRUKONIS, 1986; BRUNNER, 1994; FERREIRA, 1996; McHUGH e; SIHVONEN et al., 1999; REVERCHON e DE MARCO, 2006).

Para utilizar dióxido de carbono supercrítico em extrações, é preciso conhecer a natureza da amostra. O CO<sub>2</sub> extrai facilmente compostos lipofílicos, como hidrocarbonetos, éteres, ésteres, cetonas e aldeídos, ou seja, compostos de caráter não-polar ou de baixa polaridade. Porém, substâncias polares como açúcares, polissacarídeos, aminoácidos, proteínas, fosfatídeos, glicosídeos e sais minerais não são solúveis, necessitando de pequenas quantidades de co-solventes no fluido supercrítico original. Existem diversos outros compostos que têm propriedades de solventes interessantes no estado supercrítico, mas são pouco usados comercialmente devido a fatores econômicos, toxicidade, inflamabilidade e propriedades físicas adversas (MAUL, 1999; SIHVONEN et al., 1999).

### **3.5.1.2 Extração com fluido supercrítico (ESC)**

A Extração com Fluido Supercrítico (ESC) consiste em uma técnica analítica que emprega, como solvente extrator, um fluido no estado supercrítico (LANÇAS, 2002; RUBIO-RODRÍGUEZ et al., 2008) e vem ganhando espaço continuamente, principalmente devido aos fatores ambientais e de qualidade envolvidos (McHUGH e KRUKONIS, 1986; BRUNNER, 1994). O grande interesse despertado pela ESC deve-se ao grande potencial de aplicação em indústrias alimentícias, químicas e farmacêuticas associados ao baixo custo de energia e limpeza do processo (ESQUÍVEL et al., 1997; RIHA et al., 2000). A ESC possui duas etapas: extração e separação da mistura soluto/solvente. A extração é baseada no contato de uma matriz sólida como o solvente, de forma que este remove do sólido as substâncias solúveis. A separação, que difere de processos convencionais, é obtida após a extração com a redução de pressão, obtendo-se o produto final. A ESC pode ser realizada em uma ampla faixa de condições e o ajuste conjunto dos parâmetros do processo afeta a solubilidade de cada composto no solvente, possibilitando a extração seletiva dos produtos desejados com melhores características funcionais e nutricionais (BRUNNER, 1994).

Segundo Lanças (2002), a instrumentação básica empregada em ESC consiste em um sistema de pressurização para elevar a pressão do fluido a valores acima do crítico; um forno capaz de atingir e manter a temperatura desejada na célula de extração; um sistema de restrição para garantir a pressão desejada e controle da vazão do fluido de extração; um

sistema para coletar o extrato. A Figura 9 apresenta o esquema de ESC proposto por Ferreira et al. (1999) com adaptações.

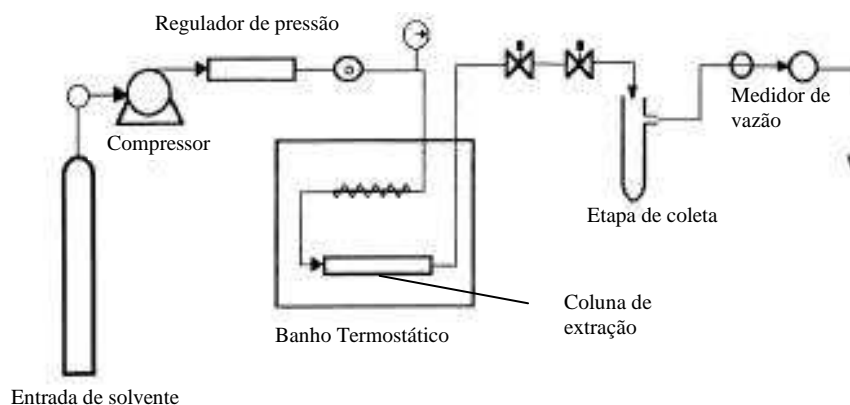


Figura 9. Fluxograma esquemático do sistema de ESC.

(Fonte: FERREIRA et al., 1999)

Na ESC o solvente supercrítico escoava 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 et al., 2006). A ESC é uma técnica que explora as altas densidades apresentadas por estes fluidos, associadas à difusividade intermediária entre gases e líquidos, e viscosidades baixas, características dos gases (BRUNNER, 1994). Estas propriedades tornam altas as taxas de extração e rendimentos, uma vez que as altas massas específicas dos fluidos conferem grande poder de solvatação, enquanto os baixos valores de viscosidade combinados aos valores de difusividade fornecem alto poder de penetração na matriz sólida (TSAO e DENG, 2004).

No processo de ESC a resistência à transferência de massa no interior das partículas sólidas na maioria das vezes é dominante. Para aumentar o rendimento de extração deve-se reduzir o tamanho das partículas fazendo com que aumente a área de contato entre o sólido e o solvente e diminuir a distância que o soluto deve percorrer no interior da partícula porosa. As partículas grandes fornecem espaços para que o solvente escoe entre as diferentes camadas de partículas. Já as pequenas partículas causam desvantagens, pois são lâminas achatadas, formando capas densas que não permitem a formação de canais para o escoamento de fluidos (BRUNNER, 1994; MARTÍNEZ, 2005).

A ESC representa ainda uma alternativa para processos convencionais de extração, como as extrações com solventes orgânicos e destilação por arraste a vapor, usualmente empregadas em indústrias, onde pode ocorrer a contaminação do extrato com resíduos de solvente e a degradação térmica de substâncias termolábeis, respectivamente. Estes problemas não ocorrem quando se emprega gases pressurizados como solventes de extração, que também extraem seletivamente os componentes de uma mistura (CYGNAROWICZ e SEIDER, 1991). Trata-se de um processo livre de resíduos tóxicos, não necessita de pós-processamento dos extratos para eliminação do solvente e não degrada termicamente os extratos, por permitir o emprego de baixas temperaturas, e previne reações de oxidação, pela ausência de luz e oxigênio (BRUNNER, 1994; MARTÍNEZ et al., 2004).

O solvente a ser utilizado na ESC deve ter bom poder de solvatação, ser inerte e facilmente separado do produto, barato, ter pressão e temperatura críticas amenas por razões econômicas e qualitativas, atóxico, não carcinogênico, não inflamável, seguro ao meio ambiente e disponível (McHUGH e KRUKONIS, 1986; REVERCHON e DE MARCO, 2006). O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) no estado supercrítico é um solvente adequado para a ESC devido a estes motivos. Essencialmente é um solvente apolar e seu poder de solvatação varia com a densidade, permitindo a extração de grande variedade de compostos lipofílicos dependendo da pressão de aplicação (ARAÚJO, 1999).

O aumento da temperatura a uma pressão fixa reduz a massa específica do fluido supercrítico, reduzindo então a solubilidade, mas, ao mesmo tempo, aumenta a pressão de vapor dos compostos a serem extraídos, aumentando a tendência destes compostos passarem para a fase fluida. Estes dois efeitos contrários resultam na inversão das isotermas de rendimento, fenômeno chamado de retrogradação. Em pressões abaixo do ponto de inversão, o efeito dominante é o da massa específica do solvente, porém, em pressões acima deste ponto, o efeito dominante é o da pressão de vapor do soluto cuja elevação com a temperatura resulta em um aumento da solubilidade e do rendimento da extração (CAMPOS et al., 2005).

A matriz ideal para a ESC corresponde a partículas sólidas finamente moídas, apresentando boa permeabilidade, permitindo assim maior exposição do soluto ao solvente. As piores são consideradas aquelas constituídas por tecidos animais vivos, como peixes, os quais são virtualmente impermeáveis, onde outras técnicas de extração são geralmente mais facilmente empregadas (SMITH, 1999).

A ESC possui vantagens e limitações quando comparada a técnicas de extração denominadas hoje de clássicas, tais como a extração líquido-líquido, maceração e extração por Soxhlet. Uma das principais vantagens é o decorrente uso do  $\text{CO}_2$  como agente extrator,

substância esta que possui propriedades superiores a maioria dos solventes orgânicos. Outra grande vantagem da ESC é que permite análises rápidas mesmo em amostras complexas, permitindo até extração de resíduos de pesticidas com maior rendimento (LANÇAS, 2002). Segundo Lanças (2002), isto se deve ao fato de que o CO<sub>2</sub> no estado supercrítico possui propriedades de difusão similares aos gases e poder de solvatação similar aos líquidos, podendo isolar seletivamente as classes de compostos dos componentes da matriz, evitando a necessidade de etapas adicionais de purificação dos extratos, aliados ao fato de ser uma técnica simples, envolvendo poucas etapas e podendo, algumas vezes, obter rendimento superior às técnicas clássicas em tempo inferior de extração.

As principais limitações do uso da ESC é o elevado custo dos equipamentos disponíveis comercialmente, quando comparados a sistemas clássicos de extração e a extração de compostos de polaridade intermediária é elevada, mesmo em matrizes menos complexas (LANÇAS, 2002). De acordo com Maul (1999), a principal desvantagem do processo de extração supercrítica é o alto custo dos equipamentos, e sendo assim, produtos de baixo valor agregado e de baixo rendimento não podem ser economicamente extraídos por esse processo (DANIELSKI, 2002).

### **3.5.2 Extração Soxhlet**

As extrações com solventes orgânicos podem utilizar uma ampla variedade de solventes. São técnicas comumente aplicadas nas indústrias químicas, farmacêuticas e de alimentos para a produção de extratos diversos. O processo de extração Soxhlet produz altos rendimentos, mas o principal problema é a necessidade de eliminação do solvente após a extração. A possível degradação térmica do óleo e a eliminação incompleta do solvente, o tempo gasto para o processo e a baixa seletividade são as principais desvantagens deste processo (REVERCHON et al., 2006).

A extração Soxhlet convencional apresenta algumas vantagens atraentes de acordo com Luque de Castro et al. (2009). A amostra é repentinamente posta em contato com porções frescas do extrator, facilitando o deslocamento do equilíbrio da transferência e também, o sistema permanece em uma temperatura relativamente alta por efeito do calor aplicado no balão de destilação atingindo a cavidade da extração de alguma forma. Além disso, não é necessária uma filtração após a dissolução das amostras e a taxa de extração pode ser

aumentada realizando várias extrações simultâneas, em paralelo, o que é facilitado pelo baixo custo do equipamento básico.

Luque de Castro et al. (2009) ainda afirma que a extração Soxhlet é uma metodologia muito simples e que requer pouco treinamento, é possível extrair mais massa do que a maioria das outras extrações (ESC ou extração por micro-ondas) e, aparentemente, substâncias não desejáveis da matriz. Existe uma grande variedade de métodos oficiais com uma etapa de preparação da amostra com base na extração Soxhlet.

De acordo com Naudé et al. (1998), o Soxhlet é uma técnica tradicional para extrair lipídeos, mas possui diversas desvantagens como: o uso de solventes orgânicos líquidos perigosos e inflamáveis; emissões potencialmente tóxicas durante as extrações; são exigidos solventes caros de alta pureza; a extração não é seletiva; o procedimento é trabalhoso e demorado. Luque de Castro et al. (2009) ainda salientam a grande quantidade de solvente utilizado e o alto custo para recuperação e para não causar danos ambientais, e também, a decomposição térmica dos componentes alvos termolábeis, pois as amostras são geralmente extraídas no ponto de ebulição do solvente durante longos períodos. Além disso, não possui agitação que poderia acelerar o processo e é uma técnica difícil de automatizar.

O ideal é que os procedimentos de extração sejam ecologicamente corretos e não poluam. A extração Soxhlet não atende este critério, pois gera grande volume de contaminação, usa solventes perigosos e emite vapores tóxicos. Recentemente, tecnologias limpas, como ESC, para extração de ácidos graxos de matrizes complexas estão sendo desenvolvidas onde possam ser usadas como rotina (SAHENA et al., 2009).

### **3.6 Cinética de extração supercrítica**

As curvas de extração supercrítica são determinadas pela massa de extrato obtida ou acumulada, ou pelo rendimento em função do tempo ou da massa de solvente utilizada (BRUNNER, 1994). A análise da curva de ESC para um processo pode ajudar na definição do volume do extrator e na vazão requerida de solvente para a taxa de extração desejada.

A curva de extração é caracterizada por três períodos (Figura 10): período de taxa constante de extração (CER), período de taxa decrescente de extração (FER) e período difusional (BRUNNER, 1994; SOVOVÁ, 1994; FERREIRA e MEIRELES, 2002; CAMPOS et al., 2005).

No período de taxa constante de extração (CER), a superfície externa do sólido está completamente recoberta de soluto e a resistência à transferência de massa está na fase solvente. No período de taxa decrescente de extração (FER), aparecem falhas nas camadas superficiais de soluto que recobrem o sólido. Já no período difusional a transferência de massa ocorre principalmente pela difusão do soluto no leito e dentro da partícula sólida (BRUNNER, 1994; SOVOVÁ, 1994; FERREIRA e MEIRELES, 2002; MARTÍNEZ, 2005).

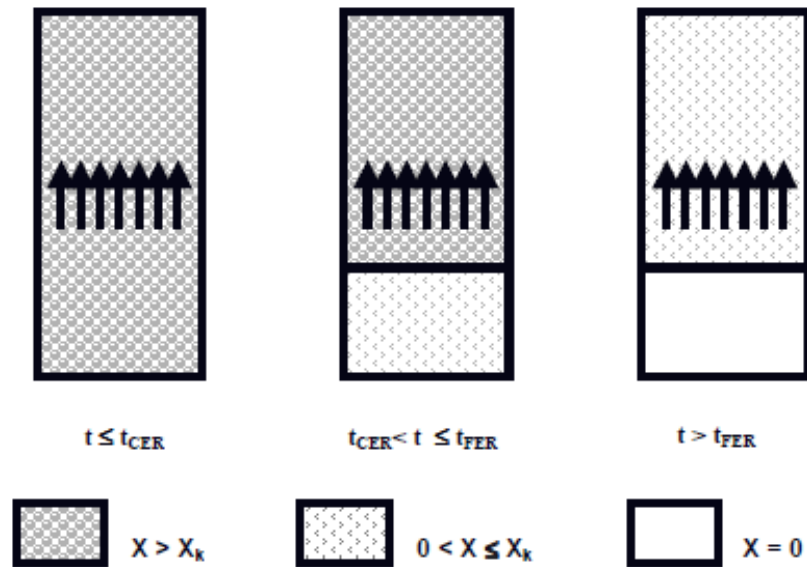


Figura 10. Etapas de ESC segundo o modelo de Sovová (1994)

(Fonte: Martínez, 2005)

As curvas de ESC podem ser utilizadas para determinação de parâmetros como tempo de processo, caracterização de etapas de extração, determinação de solubilidade e modelagem da transferência de massa do sistema. A modelagem das curvas é importante para se obter informações relacionadas com a pressão, temperatura e vazão do solvente, permitindo a ampliação de escala dos processos de ESC (PERRUT, 2000).

### 3.7 Modelagem matemática e ampliação de escala

De acordo com Martínez et al. (2003), a modelagem matemática de curvas de ESC pode servir para ajustar curvas experimentais ou mesmo compreender os fenômenos que controlam o processo de ESC. No entanto, a modelagem tem como principal objetivo determinar os parâmetros ajustáveis dos modelos a partir de dados experimentais, a fim de que estes sejam usados na transposição de escala para se obter o *design* do processo em maior

escala, como dimensão de equipamento, vazão de solvente, tamanho de partícula e, a partir destes dados, prever a viabilidade econômica dos processos de ESC em uma escala industrial, através da simulação de curvas de extração.

O processo de extração pode ser analisado e modelado de uma forma simples, considerando apenas valores médios dos parâmetros de extração e ajustando um 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 vários modelos matemáticos na literatura para a extração de óleos com dióxido de carbono pressurizado (BRUNNER, 1994). Entre eles há modelos empíricos, modelos baseados na analogia a transferência de calor na partícula, como Crank (1975) e Gaspar et al. (2003), e modelos baseados na equação diferencial de transferência de massa no leito, como Sovová (1994) e Martínez et al. (2003).

O aumento de escala é feito em função de dados obtidos em laboratório ou planta piloto. A partir destes dados faz-se necessário prever 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 escolher critérios de ampliação, ou seja, selecionar os parâmetros e condições que devem ser mantidos constantes, os que variam e como devem variar, para que possa reproduzir em grande escala as curvas de ESC (rendimento x tempo) de um processo de ESC realizado em laboratório (MARTÍNEZ et al., 2007).

Segundo MEZZOMO et al. (2009), a ampliação do processo depende do método aplicado, que está sujeito à avaliação do controle do mecanismo de transferência de massa envolvido na extração:

- a) Algumas extrações são limitadas pela solubilidade de extrato no fluido, sendo o solvente saturado em extrato na saída do extrator. Isto acontece 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.

Diferentes métodos de ampliação de escala estão disponíveis para a projeção de uma unidade de produção, dependendo da complexidade e das limitações cinéticas da extração.



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 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 o suficiente para que a difusão do soluto do interior para a superfície da partícula aconteça. Assim, será necessária a utilização de 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, mas não levam em conta vários fatores importantes como difusão interna, dispersão axial, etc., e não podem prever o efeito de usar extratores em série (MEZZOMO et al., 2009).

### 3.7.1 Modelo de Sovová (1994)

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 considerados homogêneos 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 do 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 fluida 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. Neste modelo, o perfil da concentração do soluto na fase fluida é dividido em três etapas (Figura 10, seção 3.6):

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. Esta etapa é chamada de CER, onde  $t_{CER}$  (s) é o final da etapa de taxa de extração constante;

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

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.

A curva de extração obtida pelo modelo de Sovová (1994) é representada pelas equações (1) e (2), com a massa total de extrato, na saída do extrator, em função do tempo:

$$\varepsilon U \frac{\partial Y}{\partial h} = J(X, Y) \quad (1)$$

$$\rho_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial X}{\partial t} = -\rho J(X, Y) \quad (2)$$

Então:

$$Y(h = 0, t) = 0$$

$$X(h, t = 0) = X_0$$

$$\text{Se } X > X_k, J(X, Y) = k_{YA} (Y^* - Y); \quad (3)$$

$$\text{Se } X \leq X_k, J(X, Y) = k_{XA} X \left( 1 - \frac{Y}{Y^*} \right). \quad (4)$$

Onde:

$X = X(h, r, t)$  é a concentração do extrato na fase sólida;

$Y = Y(h, t)$  é a concentração do extrato na fase fluida;

$h, r$  e  $t$  são as coordenadas unidimensionais da coluna, com altura total  $H$ , a coordenada radial de cada partícula sólida e o tempo, respectivamente;

$\varepsilon$  é a porosidade do leito;

$\rho$  é a densidade do solvente (M/L<sup>3</sup>);

$\rho_s$  é a densidade do sólido (M/L<sup>3</sup>);

$U$  é a velocidade superficial do solvente (L/T).

$J(X,Y)$  é o fluxo de transferência de massa interfacial

$Y^*$  é a solubilidade do extrato na fase fluida

A curva de ESC resultante desta solução está ilustrada na Figura 11, onde a etapa CER é o período de taxa de extração constante e a etapa FER é o período de taxa decrescente de extração.

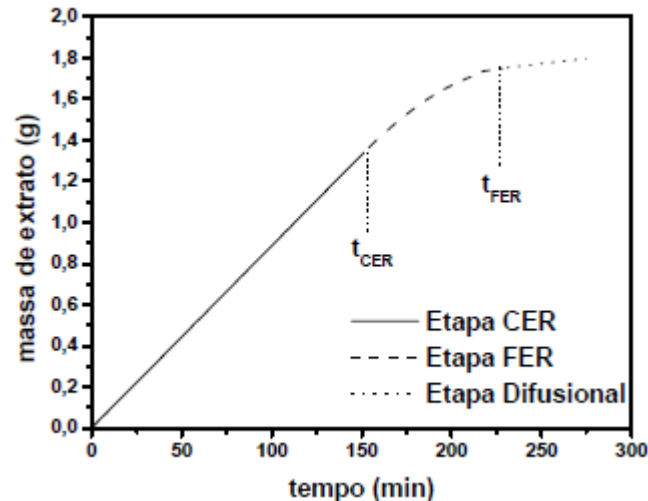


Figura 11. Curva de ESC obtida pelo modelo de Sovová (1994)

(Fonte: MARTÍNEZ, 2005)

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

Martínez et al. (2003) propuseram um modelo matemático baseado no balanço diferencial de massa no leito de extração. O modelo pode ser aplicado considerando-se o extrato como um único pseudocomponente ou, ainda, como uma mistura de vários grupos de compostos (sistema multicomponente), classificados de acordo com suas estruturas químicas.

O modelo de Martínez et al. (2003) considera o balanço de massa na fase sólida e na fase fluida, dentro do leito de extração. O acúmulo e a dispersão na fase fluida são negligenciados, pois se assume que ambos os efeitos não têm influência significativa no processo quando comparados à convecção. O termo de transferência de massa interfacial é representado por uma das soluções da equação logística (MARTÍNEZ et al., 2003).

No modelo logístico, quando o tempo tende ao infinito, a massa de extrato tende a um valor fixo, assintoticamente. Este valor fixo pode ser considerado como o total de massa extraível, para determinadas condições operacionais de processo. A expressão do modelo,

para um pseudocomponente, é dada pela Equação (5) (MARTÍNEZ et al, 2003; MARTÍNEZ, 2005):

$$m_E(h = H, t) = \frac{x_0 M}{\exp(b_2 t_m)} \left\{ \frac{1 + \exp(b_2 t_m)}{1 + \exp[b_2(t_m - t)]} - 1 \right\} \quad (5)$$

Onde:

$m_E$  = massa de extrato em função do tempo (g);

$h$  = coordenada axial (m);

$H$  = comprimento total do leito (m);

$t$  = tempo de extração (min);

$x_0$  = razão mássica de extrato no substrato (g/g);

$M$  = massa de substrato alimentada no leito de extração (g);

$b_2$  = parâmetro ajustável ( $\text{min}^{-1}$ );

$t_m$  = parâmetro ajustável, o qual corresponde ao instante no qual a taxa de extração alcança o valor máximo (min).

### 3.8 Estimativa de custo da ESC

As unidades de produção tradicionais são compostas de pelo menos dois extratores, onde um é descarregado/carregado enquanto o outro conduz a extração. A preferência é de três ou mais configurações de extrator com a finalidade de redução dos tempos mortos e aumento da eficiência da extração, e conectados em série, de forma que a matriz e o solvente sejam contatados. 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. Desta forma haverá a redução da massa de  $\text{CO}_2$  requerida para uma determinada extração e tem-se uma produtividade maior com reduzido consumo de energia. Para uma determinada capacidade de produção, aumentando o número de extratores haverá a diminuição do consumo de energia e de custos operacionais, porém 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 melhor configuração em cada caso. Há a necessidade de aperfeiçoamento de outras etapas do processo, devido às extrapolações que ocorrem com frequência em projetos de extratores, considerando apenas a

etapa de extração no processo todo. A recuperação e fracionamento do extrato, administração de energia, melhoria dos procedimentos de descarregamento e carregamento do extrator têm consequências econômicas importantes e devem ser considerados no processo industrial (ROSA et al., 2005; CLAVIER e PERRUT, 2004 apud MEZZOMO, 2008; LEAL, 2008

A recuperação e o fracionamento do extrato, administração de energia, melhoria dos procedimentos de descarregamento e carregamento do extrator têm importantes consequências econômicas e devem ser considerados no delineamento do processo industrial. (CLAVIER & PERRUT, 2004 apud MEZZOMO, 2008).

De acordo com Rosa et al. (2005), o custo de manufatura (CUM) é determinado pela soma do custo direto, do custo fixo e despesas gerais. Os custos diretos são dependentes diretamente da produção e são compostos pelos custos de matéria-prima, de utilidades, dos operadores, etc. Os custos como taxas territoriais, depreciação, seguros, etc., não são dependentes da taxa de produção e são denominados como custos fixos, e não dependem diretamente da produção, ou seja, ocorrem mesmo quando a produção é interrompida. As despesas gerais são associadas à manutenção do negócio e nestas estão inclusos custos administrativos, custos de vendas, pesquisa e desenvolvimento, entre outros. Na estimativa do CUM dos extratos obtidos por ESC, os autores utilizaram a metodologia apresentada por Turton et al. (1998).

Os três componentes do custo de manufatura (CUM) da ESC são estimados em termos de cinco custos principais: matéria-prima, utilidades, operadores, investimento inicial e tratamento de resíduos. Cada custo tem um peso na composição de CUM, conforme a equação (6) (ROSA et al., 2005; LEAL, 2008):

$$CUM = 0,304FRI + 2,73COP + 1,23 \times (CUT + CTR + CMP) \quad (6)$$

Onde: CUM = custo de manufatura; FRI = fração de investimento; COP = custo com operadores; CUT = custo com utilidades; CTR = custo com tratamento de resíduos; CMP = custo de matéria-prima.

A estimativa de custos de extratos obtidos por ESC, utilizando o software Tecanalisys (ROSA et al., 2005) também foi utilizada por LEAL (2008), onde foi realizado um estudo comparativo entre os custos de manufatura de óleos voláteis obtidos por ESC e destilação por arraste a vapor e por MEZZOMO (2008), onde foi verificada a viabilidade econômica da ESC de óleo de amêndoa de pêssego.

## **4 METODOLOGIA**

Nesta seção, estão apresentados o material e a metodologia utilizados nos experimentos de extração do óleo de resíduos de sardinha, bem como as técnicas de determinação de rendimento, curvas de extração de ESC, modelagem matemática e avaliação de custo, além das análises de perfil dos ácidos graxos dos extratos e sua caracterização físico-química. Exceto determinação de proteínas, resíduo mineral fixo e perfil dos ácidos graxos, os experimentos citados foram realizados no Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) do Centro Tecnológico (CTC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### **4.1 Obtenção da matéria-prima**

A matéria-prima usada foi proveniente do descarte de partes de diversas espécies de sardinha, cedida pela Indústria Gomes da Costa<sup>®</sup> de Itajaí, litoral do Estado de Santa Catarina. Todas as partes de peixes não aproveitadas na indústria, como pele, cabeça, vísceras, espinhas, entre outras, foram utilizadas.

O material foi recolhido no momento do processamento, transportado sob refrigeração em recipiente térmico adequado, armazenado em sacos de polietileno e acondicionado em freezer à -18 °C (Freezer 220, Cònsul, Joinville/SC). Após um processo de limpeza para separação de materiais estranhos, os resíduos de sardinha passaram por uma série de procedimentos de caracterização e pré-tratamentos, descritos na sequência.

### **4.2 Preparo da matéria-prima**

A matéria-prima foi umedecida para que pudesse ser triturada, posteriormente, em moedor doméstico (LiqFaz, Wallita, São Paulo/SP) por um período de 60 s, a fim de reduzir o tamanho das partículas, e assim, aumentar a superfície de contato entre o solvente e o material extraível, em cada método de extração. Depois de moída, a matéria-prima foi seca em estufa (E.L. 003, Odontobrás, Ribeirão Preto/SP) a 60 °C por 24 h.

As amostras foram separadas em porções de massas semelhantes em sacos de polietileno selados, identificados e acondicionados em freezer doméstico à -18 °C (Freezer 220, Cònsul, Joinville/SC).

#### 4.2.1 Secagem

A secagem da matéria-prima moída foi realizada de acordo com IAL (2008) com modificações na temperatura de ação (60 °C), em estufa (E.L. 003, Odontobrás, Ribeirão Preto/SP), durante 24 h. Nesta etapa, foi importante evitar o uso de altas temperaturas, pois poderia haver compostos termolábeis de interesse nas amostras.

### 4.3 Caracterização da matéria-prima

#### 4.3.1 Umidade

A umidade dos resíduos de sardinha foi determinada pelo método de perda de massa por secagem (IAL, 2008). Foi realizada com a amostra *in natura* e com a amostra preparada após a moagem e secagem. Cápsulas de alumínio foram previamente aquecidas em estufa (E.L. 003, Odontobrás, Ribeirão Preto/SP) a 105 °C por 1 h, resfriadas em dissecador até temperatura ambiente e suas massas foram mensuradas em balança analítica (AS200, OHAUS, Florham Park/NJ, EUA). Pedacos dos resíduos foram colocados nas cápsulas de alumínio (aproximadamente 5 g) que foram aquecidas em estufa a 105 °C por 15 horas para a matéria-prima e por 12 horas para amostra preparada. O controle por gravimetria foi realizado de 3 em 3 h até massa constante. O cálculo da umidade da amostra foi realizado através da equação (7):

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100\% \quad (7)$$

Onde:  $m_i$  = massa inicial de amostra (g);  $m_f$  = massa final de amostra (g).

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

#### 4.3.2 Determinação de proteína bruta

A análise do teor de proteína bruta foi realizada no Laboratório de Bromatologia do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFSC, através da determinação do teor de nitrogênio pelo processo semi-micro Kjeldahl, conforme AOAC (CUNNIFF, 1998), constituído de três etapas: digestão, destilação e titulação das amostras e utilizou-se o fator 6,25 para a conversão do total de nitrogênio para proteína.

Mediu-se por gravimetria 0,2 g de amostra em papel manteiga. A amostra foi transferida para um tubo de digestão e adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico concentrado e 0,5 g de mistura catalítica. Os tubos foram levados até o digestor, onde ficaram sob aquecimento (300 - 400 °C) por aproximadamente 4 h. Após atingirem temperatura ambiente, diluiu-se com água destilada (aproximadamente 20 mL) o conteúdo dos tubos e a solução foi transferida para um tubo de destilação. O mesmo foi acoplado ao equipamento e adicionou-se 40 mL de NaOH 50 %. Ligou-se o aquecimento. Foi preparada uma solução de ácido bórico (4 %), e 30 mL dessa solução foi adicionada a um erlenmeyer com 5 gotas de indicador de proteína. O erlenmeyer foi acoplado ao equipamento e deixado até completar o volume de 150 mL. A solução foi titulada com ácido clorídrico até a viragem. O cálculo do teor de proteína foi realizado pelas equações (8) e (9):

$$\text{Nitrogênio (\%)} = \frac{(V_a - V_b)}{\text{massa da amostra (mg)}} \times N \times F \times 14 \times 100 \quad (8)$$

Onde:  $V_a$  = volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra (mL);  $V_b$  = volume de ácido clorídrico gasto na titulação do branco (mL);  $N$  = normalidade do HCl;  $F$  = fator de correção do HCl.

$$\text{Proteína (\%)} = \text{Nitrogênio (\%)} \times \text{Fator de conversão (= 6,25)} \quad (9)$$

A determinação foi realizada em duplicata e os resultados expressos em base seca como média  $\pm$  desvio padrão.



### 4.3.3 Determinação de cinzas

A determinação do resíduo mineral fixo foi realizada no Laboratório de Propriedades Físicas (PROFI) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, em mufla (Edgcon 1P/EDG Equipamentos) a 550 °C, conforme AOAC (1990), durante 6 h. O cálculo de determinação de cinzas foi realizado pela equação (10):

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{100 \times m_c}{m_a} \quad (10)$$

Onde:  $m_c$  = massa de cinzas (g);  $m_a$  = massa de amostra (g).

A determinação foi realizada em triplicata e os resultados expressos como média  $\pm$  desvio padrão.

### 4.3.4 Determinação de lipídeos

A determinação de lipídeos foi feita através da extração pelo método Soxhlet conforme IAL (2008). 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 (Figura 12). Foram utilizados 150 mL de solvente (hexano), o qual foi acondicionado no balão e aquecido através de uma manta de aquecimento na temperatura de ebulição deste (aproximadamente 69 °C). 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 de 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. O teor lipídico foi calculado através da equação (11):

$$\text{Teor de lipídeos (\%)} = \frac{(m_f - m_i)}{m_a} \times 100 \quad (11)$$

Onde:  $m_f$  = massa final do frasco com amostra (g);  $m_i$  = massa do frasco vazio (g);  $m_a$  = massa da amostra (g).

As extrações foram realizadas em triplicata 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.

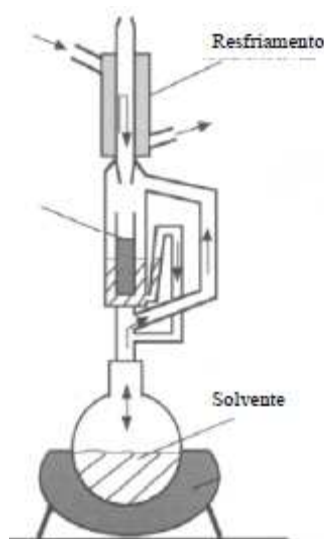


Figura 12. Sistema de extração pelo método Soxhlet

(Fonte: Martínez, 2005)

Os extratos obtidos através da extração Soxhlet foram evaporados em evaporador rotativo (modelo 802, Fisatom, São Paulo/SP), sob vácuo de 650 mmHg e rotação de 60 rpm. Os extratos secos foram medidos gravimetricamente em balança analítica (AS200, OHAUS, Florham Park/NJ, EUA), o rendimento calculado em termos de massa de amostra utilizada e os resultados expressos como média  $\pm$  desvio padrão. As amostras foram acondicionadas em frasco âmbar e armazenadas em freezer doméstico (Freezer 260, Brastemp, São Paulo/SP) à temperatura de - 18 °C.

#### 4.4 Extração

A matéria-prima seca, triturada e caracterizada foi submetida a diferentes processos de extração para obtenção do óleo e de outros compostos de possível interesse. O objetivo desta etapa foi avaliar e comparar as técnicas de extração quanto ao rendimento e cinética do processo, e também quanto à composição química. As técnicas de extração usadas foram a extração Soxhlet utilizando hexano e a ESC utilizando CO<sub>2</sub> como solvente.

#### 4.4.1 Extração com solvente orgânico (Soxhlet)

A extração com solvente orgânico foi realizada através do método Soxhlet, sendo o extrato obtido caracterizado como óleo fixo ou triglicerídeos. O solvente utilizado foi hexano P. A., por apresentar polaridade nula e por isso ser comparado ao CO<sub>2</sub> supercrítico. O método foi realizado conforme o item 4.3.4.

#### 4.4.2 Extração com fluido supercrítico (ESC)

A ESC foi realizada através do método dinâmico de extração, caracterizado pela passagem contínua do solvente supercrítico pela matriz sólida. As condições operacionais (seção 4.4.2.2) utilizadas na ESC do óleo de resíduos de sardinha foram selecionadas baseando-se em artigos científicos, visando abranger uma ampla faixa de condições, evitando a degradação de compostos termolábeis e levando em conta as limitações de operação do equipamento utilizado.

##### 4.4.2.1 Equipamento de ESC

O equipamento utilizado neste trabalho foi descrito por Mezzomo (2008). O extrator supercrítico utilizado opera a uma pressão máxima de 300 bar e vazões de solvente entre 1,67 g/min a 40 g/min. A unidade disponível no LATESC/UFSC foi desenvolvida e construída pelo Laboratório *Thermische Verfahrenstechnik da Technische Universität Hamburg-Harburg* (TUHH), na Alemanha. O equipamento 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 termostatizado (C10-K10, Thermo Haake, Karlsruhe, Alemanha) com temperatura programada para 1°C. A solução de etileno glicol proveniente do banho termostatizado circula em uma mangueira que envolve a bomba para alta pressão (M111, Maximator, Niedersachsen, Alemanha) garantindo que o CO<sub>2</sub> se mantenha no estado líquido. Esta bomba trabalha alimentada por ar comprimido filtrado mantido na pressão mínima de 5 bar. A válvula globo (Tescom Cat nº 26-1761-24-161, Alemanha) é utilizada para regular a pressão de operação. O extrator constitui-se de um cilindro de aço inox encamisado de 31,6 cm de comprimento, 2,012 cm de diâmetro interno, 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 outro banho termostático (MQBTZ99-20, Microquímica, Palhoça/SC, Brasil) programado para manter a temperatura constante em 65 °C, de modo a evitar o congelamento da válvula micrométrica. No início da extração, a válvula de entrada (Maximator, Cat n° 3710.0104, Alemanha) é mantida fechada e após a pressurização do solvente esta é aberta para permitir a passagem de CO<sub>2</sub> para o extrator. A temperatura do extrator é mantida constante na temperatura de extração desejada através de um banho termostático (Thermo Haake, DC30-B30, Karlsruhe, Alemanha). Na saída do extrator é conectada uma válvula micrométrica (Sitec Microvalve 710.3012, Alemanha) para coleta de amostra. Outra válvula (Sitec Shutoff valve 710.3010, Alemanha) também conectada na saída do extrator auxilia a válvula micrométrica na despressurização do solvente e o rotâmetro (ABB Automation Products, 10 A 61, Zurique, Suíça) permite o controle do fluxo de solvente. O soluto é coletado em frasco âmbar conectado após a válvula micrométrica e o solvente é despressurizado, retornando ao estado gasoso e sendo liberado ao ambiente, sem recirculação.

As Figuras 13 e 14 apresentam o diagrama esquemático e a foto do equipamento de ESC utilizado para as extrações no LATESC.

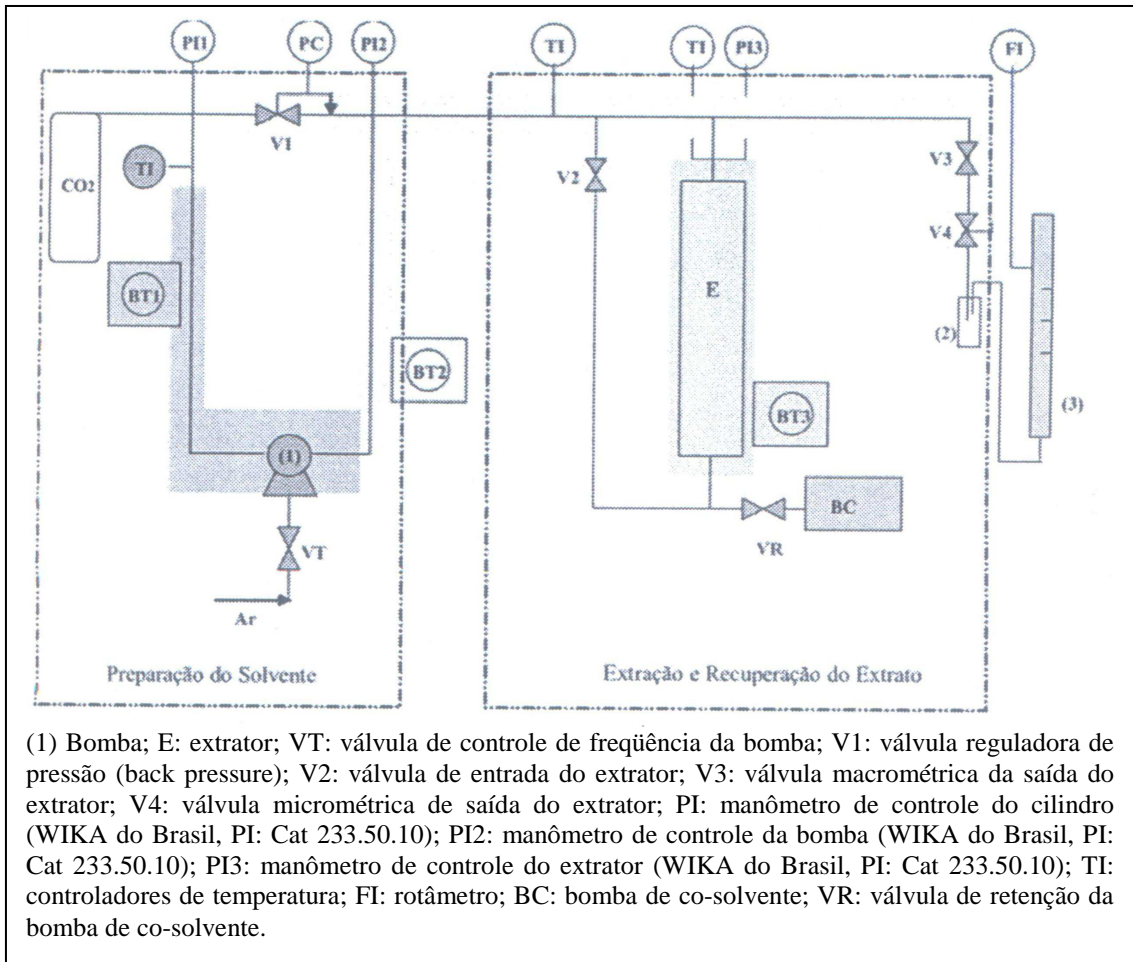


Figura 13. Diagrama esquemático do equipamento de ESC

(Fonte: BISCAIA, 2007)



Figura 14. Imagem da unidade de extração do Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC) da UFSC

#### 4.4.2.2 Condições operacionais da ESC

O solvente usado na ESC foi o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Cada experimento foi realizado com altura do leito variando através do uso de 5 a 60 g de matéria-prima preparada, visando economia de tempo e solvente, e ao mesmo tempo contribuindo para que houvesse amostra suficiente para caracterização físico-química dos extratos. As amostras foram acomodadas em coluna de aço inox, acoplada ao equipamento de ESC. As extremidades da coluna foram revestidas com algodão e pérolas de vidro, para evitar a entrada de partículas sólidas na linha de extração. A Figura 15 apresenta o esquema do sistema de extração utilizado na ESC de resíduos de sardinha.

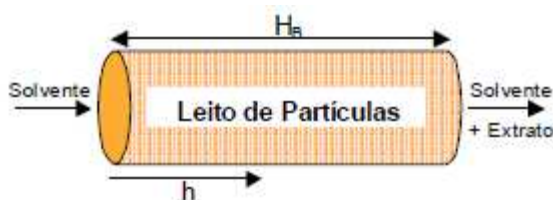


Figura 15. Sistema de extração utilizado na ESC

(Fonte: Martínez, 2005)

A massa do extrato obtido foi coletada em frasco âmbar em intervalos de tempo que variaram entre 10 e 240 min, e medida através de balança analítica (OHAUS, modelo AS200, Florham Park/NJ, EUA). Os frascos foram armazenados em freezer doméstico (Freezer 260, Brastemp, São Paulo/SP) à temperatura de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  até a realização dos ensaios de avaliação da qualidade dos extratos (análise de perfil dos ácidos graxos).

As pressões testadas foram de 150, 200 e 250 bar nas temperaturas de 30, 40 e 50  $^{\circ}\text{C}$  (Tabela 2). A vazão de solvente foi fixa em  $1\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . Desta forma, pode ser avaliada a influência da pressão e da temperatura sobre o rendimento do processo. A condição de 250 bar e 50  $^{\circ}\text{C}$  foi realizada apenas por esgotamento durante 90 min de ESC, com massa de 57 g, e com a finalidade de se obter o máximo de extrato para ser analisado no cromatógrafo, pois esta seria a condição mais alta de pressão e temperatura testada para efeitos comparativos nos perfis dos ácidos graxos.

A Tabela 2 apresenta os experimentos realizados e as condições de pressão e temperatura utilizadas para extração dos compostos.

Tabela 2. Condições experimentais da ESC de resíduos de sardinha

| Experimento | Variáveis de T (°C) | Variáveis de P (bar) |
|-------------|---------------------|----------------------|
| 1           | 30                  | 150                  |
| 2           | 30                  | 200                  |
| 3           | 30                  | 250                  |
| 4           | 40                  | 150                  |
| 5           | 40                  | 200                  |
| 6           | 40                  | 250                  |
| 7           | 50                  | 200                  |
| 8*          | 50                  | 250                  |

\*O experimento foi realizado apenas para comparação do perfil químico das amostras

O rendimento global ( $X_0$ ) foi calculado através da razão entre a massa de extrato obtida ( $m_{ext}$ ) e a massa de resíduo de sardinha em base seca ( $M$ ) utilizada no leito de extração conforme equação (12):

$$X_0 = \frac{m_{ext}}{M} \times 100 \quad (12)$$

Na análise do perfil em ácidos graxos, quatro condições de ESC foram selecionadas para serem analisadas: 150 bar e 30 °C (menor condição de pressão e temperatura em estudo); 200 bar e 40 °C; 250 bar e 40 °C e 250 bar e 50 °C (maior condição de pressão e temperatura em estudo). Todas estas condições de ESC foram comparadas ao perfil em ácidos graxos obtidos pelo método Soxhlet.

#### 4.4.2.3 Curvas de ESC para óleo de resíduos de sardinha

Os experimentos cinéticos de ESC para obter as curvas de extração de óleo de resíduos de sardinha foram realizados a partir da determinação da massa de extrato acumulado em função do tempo de extração.

Os frascos de coleta foram medidos gravimetricamente, previamente em balança analítica (AS200, OHAUS, Florham Park/NJ, EUA) e a coleta do soluto extraído realizada em intervalos de 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 com vazão fixa em 1 kg·h<sup>-1</sup>.

#### 4.5 Determinação do perfil dos ácidos graxos dos extratos

A determinação do perfil de ácidos graxos foi realizada pelo Laboratório de Cromatografia do Laboratório de Operações de Separação (LAOS) do Instituto de Tecnologia (ITEC) da Universidade Federal do Pará (UFPA), segundo o método da AOCS (2002). Foi realizado em cromatógrafo a gás (VARIAN/ CP-3380) equipado com detector de ionização de chama (Flame Ionization Detector- FID) e coluna capilar de sílica fundida (CP-Sil 88 – 60 m x 0,25 mm). No cromatógrafo, foi injetado 1 µL de amostra em sistema split na razão 1:50, utilizando hélio como gás de arraste, numa vazão de 1 mL/min. A temperatura do injetor foi de 245 °C e do detector de 280 °C. O tempo total das análises foi de 45 minutos.

#### 4.6 Modelagem Matemática das Curvas de ESC

A modelagem matemática 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 das curvas experimentais de ESC de óleo de resíduos de sardinha. Utilizaram-se os modelos de Martínez et al. (2003) e Sovová (1994) aplicados usando um algoritmo que estabelece limites para cada parâmetro ajustado (POWELL, 2009). Para aplicação dos modelos, uma série de parâmetros de processo foi obtida experimentalmente ou estimada.

As curvas de ESC obtidas nas condições descritas na Tabela 2 (item 4.4.2.2) foram modeladas. Os parâmetros ajustáveis do modelo de Sovová (1994) são  $X_k$ , a razão de soluto de difícil acesso na matriz;  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$ , os coeficientes de transferência de massa nas fases fluida e sólida, respectivamente. Alguns dados do processo são necessários para aplicar o modelo, como: rendimento da extração ( $X_0$ ), altura e diâmetro da coluna ( $H$  e  $d$ ), massa de sólido ( $m$ ), densidades do solvente e do sólido ( $\rho$  e  $\rho_s$ ) e solubilidade do extrato no solvente, nas condições de extração ( $Y^*$ ). Todos estes dados foram medidos, exceto  $\rho$ ,  $\rho_s$  e  $Y^*$ . A densidade do solvente foi calculada como função da pressão e da temperatura usando a Equação de Estado de Angus et al. (1976). A densidade do sólido foi estimada baseada na média da composição centesimal do peixe (ASHRAE, 1998). A solubilidade foi estimada



usando a Equação de Chrastil (1982), com parâmetros ajustados para ESC de pescada (Rubio-Rodriguez et al., 2008).

Para o modelo de Martínez et al. (2003), considerando o extrato como um único pseudocomposto, são necessários os seguintes parâmetros: rendimento global e massa de matéria-prima utilizada. Os parâmetros ajustáveis do modelo são  $b_2$  (sem significado físico,  $\text{min}^{-1}$ ) e  $t_m$  (instante no qual a taxa de extração alcança o valor máximo, em min). A Tabela 3 apresenta os dados usados para a modelagem.

Tabela 3. Dados do processo usados para modelagem das curvas de ESC em função de pressão e temperatura e  $1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  de vazão de  $\text{CO}_2$

| <b>Temperatura (°C)</b>              | <b>30</b>  |            |            | <b>40</b>  |            |            | <b>50</b>  |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>Pressão (bar)</b>                 | <b>150</b> | <b>200</b> | <b>250</b> | <b>150</b> | <b>200</b> | <b>250</b> | <b>200</b> |
| $X_0$ (kg extrato/kg sólido)         | 0,136      | 0,171      | 0,2        | 0,205      | 0,172      | 0,235      | 0,18       |
| H (cm)                               | 40         | 30         | 4          | 4          | 30         | 4          | 4          |
| d (cm)                               | 2,01       | 2,01       | 2,01       | 2,01       | 2,01       | 2,01       | 2,01       |
| m (g)                                | 52,1       | 40         | 5,01       | 5,01       | 39,15      | 5,01       | 5,01       |
| $\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )    | 0,84       | 0,9        | 0,92       | 0,78       | 0,84       | 0,88       | 0,79       |
| $\rho_s$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  | 1,21       | 1,21       | 1,21       | 1,21       | 1,21       | 1,21       | 1,21       |
| $Y^*$ (kg extrato/kg $\text{CO}_2$ ) | 0,005      | 0,007      | 0,009      | 0,003      | 0,005      | 0,0069     | 0,003      |

#### 4.7 Análise da Estimativa de Custos

A estimativa de custos da ESC de resíduos de sardinha foi realizada com o auxílio do software Tecanalysis (ROSA e MEIRELES, 2005), desenvolvido pelo Laboratório de Separações Físicas (LASEFI) do Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), baseado nos resultados da modelagem matemática das curvas de ESC. O cálculo de custo de manufatura é realizado conforme a equação proposta por Turton et al. (1998). A análise foi realizada para três unidades de ESC, com capacidade para 50, 300 e 400 L. Os valores dos parâmetros para cálculo do custo de manufatura foram obtidos conforme a seguir:

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

- b) Tempo total de operação anual: consideram-se jornadas de trabalho de 24 h/dia durante 330 dias por ano;
- c) Custo operador: valor indicado por Rosa e Meireles (2005) e Pereira et al. (2007);
- d) Custo da matéria-prima sólida: 0 (resíduo agroindustrial);
- e) Custo com transporte: 0 (considera-se que a extração do óleo seria um setor das indústrias processadoras de pescados);
- f) Umidade inicial: conforme resultados da seção 5.1;
- g) Umidade final: conforme resultados da seção 5.1;
- h) Custo de moagem e secagem: valor indicado por Rosa e Meireles (2005);
- i) Custo de 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 (2005) e Pereira et al. (2007);
- k) Custo elétrico: valor indicado por Rosa e Meireles (2005) e Pereira et al. (2007);
- l) Custo de refrigeração da água: valor indicado por Rosa e Meireles (2005) e Pereira et al. (2007);
- m) Custo de vapor saturado: valor indicado por Rosa e Meireles (2005) e Pereira et al. (2007);
- n) Depreciação: valor indicado por Danielski et al. (2005) e Rosa e Meireles (2005);
- o) Custo de transporte: 0 (considera-se que a unidade estaria na mesma localidade da empresa que gera o resíduo)
- p) Tempo de extração: entre 10 e 240 min;
- q) Temperatura e pressão de operação:
- 30 °C e 150 bar (condição de menor rendimento);
  - 40 °C e 200 bar;
  - 40 °C e 250 bar (condição de maior rendimento);
- 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>:
- para colunas de 50, 300 e 400 L a 30 °C e 150 bar;
  - para colunas de 50, 300 e 400 L a 40 °C e 200 bar;
  - para colunas de 50, 300 e 400 L a 40 °C e 250 bar.
- t) Densidade do leite:
- para colunas de 50, 300 e 400 L a 30 °C e 150 bar;

- para colunas de 50, 300 e 400 L a 40 °C e 200 bar;
- para colunas de 50, 300 e 400 L a 40 °C e 250 bar.

u) Método de ampliação de escala: vazão de solvente / massa de sólido = constante  
(processo limitado pela difusão);

v) Custo de tratamento de resíduos: 0 (resíduo reaproveitado na indústria).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da matéria-prima

Os resultados da composição centesimal dos resíduos de sardinha estão indicados na Tabela 4. A amostra se caracterizou pelo elevado conteúdo protéico e lipídico, o que é comum para peixes em geral, especialmente os resíduos desta espécie e em conformidade com pesquisas realizadas com vísceras, cabeça, cauda, escamas, espinha e nadadeiras (MORALES-ULLOA et al., 1995; PESSATTI, 2002). O alto conteúdo protéico da sardinha faz com que as indústrias pesqueiras destinem os resíduos do processamento principalmente para produção de farinha de pescado ou silagem, que posteriormente são adicionados a rações animais (ARRUDA, 2004).

Tabela 4: Análises físico-químicas de resíduos de sardinha

| <i>Análise</i>         | <i>Resultado (%)</i> |
|------------------------|----------------------|
| Umidade inicial        | 72 ± 4               |
| Umidade após a secagem | 5,84 ± 0,01          |
| Cinzas                 | 16,7 ± 0,5           |
| Proteínas              | 46,95 ± 0,01         |
| Lipídeos               | 34,7 ± 0,8           |

A matéria-prima possui umidade média de 72 ± 4 %, semelhante à obtida por Feltes (2006), que apresentou para resíduos de sardinha, umidade de 71,3 ± 0,3 %. Saldanha et al. (2008), estocando sardinha (*Sardinella brasiliensis*) por 120 dias, verificaram que o conteúdo de umidade variou pouco durante este período, sendo que no primeiro dia apresentou 82,7 % de umidade enquanto no 120 ° dia, a matéria-prima estava com 78,2 % de umidade. Rubio-Rodríguez et al. (2008), em pré-tratamento para ESC de ômega-3, estudando a influência do processo nos parâmetros e rendimento de extração, utilizaram matéria-prima com 80 % de umidade. Diversos autores têm estudado a influência da água no rendimento de extração, como Dunford et al. (1998) e Beltrán et al. (2008), que estudando a extração de óleo de pescado a diferentes conteúdos de umidade, concluíram que a solubilidade do óleo diminuiu com o aumento da umidade, devido às barreiras proporcionadas pela diferença na polaridade entre as moléculas de água e de dióxido de carbono.

As amostras secas apresentaram umidade média de  $5,84 \pm 0,01$  %. Létisse et al. (2006), utilizando liofilização para cabeças de sardinha, atingiram uma quantidade de água de 3 %, que segundo eles, era necessária para aumentar o rendimento da extração, assim como Dunford et al. (1998) também apresentaram. Sahena et al. (2010a), extraindo óleo da escama da cavala indiana (*Indian Mackerel*), secaram a amostra até atingir 6,33 % de umidade e concluíram que nesse teor de umidade, a extratibilidade não foi afetada. Em outro trabalho em que extraíram ácidos graxos de diversas partes deste mesmo pescado (pele, vísceras, cabeça e carne), Sahena et al. (2010b) trabalharam com teores de umidade variando entre 3,21 % e 3,82 %. Devittori et al. (2000) citado por Sahena et al. (2010b) confirmaram que a redução de 8 % a 1 % não afetou a extração e a transferência de massa do óleo em CO<sub>2</sub> supercrítico. Rubio-Rodríguez et al. (2008) estudando o efeito da água na extração de óleo de pescados congelados liofilizados em diferentes níveis de umidade e submetidos à ESC, verificaram que em umidades menores de 25 % não há melhorias na extração de lipídios, assim como Chao (1996), que estudou isto em carne moída. No entanto, umidades acima de 25 % na amostra já apresentam influência significativa no processo (Rubio-Rodríguez et al., 2008).

O teor de proteínas do resíduo de sardinha foi de  $45,95 \pm 0,01$  %, semelhantes à obtida por Feltes (2006) que também trabalhou com resíduos de sardinha (*Sardinella brasiliensis*) e obteve  $47,64 \pm 1,41$  % do total de proteína bruta. O resultado foi superior ao encontrado por Tarley et al. (2004) que variou entre 19,8 % e 24,4 %, ao analisarem filés de sardinha enlatadas em diferentes óleos e, segundo estes autores, os valores achados para sardinha na forma *in natura* foram semelhantes. Badolato et al. (1994) afirmam que o processo de beneficiamento não modifica os valores protéicos das sardinhas. A proteína não é extraível em CO<sub>2</sub> e sua presença em grande quantidade pode diminuir o rendimento da extração. Este alto índice de proteínas na matéria-prima sugere que esta seja utilizada como fonte para enriquecimento de alimentos, transformando-os em produtos nutritivos e com boa aceitabilidade no mercado. Estes rejeitos poderiam ser beneficiados em indústrias processadoras não só como silagem e farinha de peixe, e sim, fabricados, na forma de concentrados protéicos (suplementos alimentares), patês, *fishburguers*, surimis e outras especiarias.

O teor de cinzas apresentado foi de  $16,7 \pm 0,5$  %, bem acima do encontrado por Tarley et al. (2004) que determinaram em amostras de sardinhas enlatadas um teor entre 2,65 % e 5,74 %. Bruschi (2001) ao analisar e comparar resíduos com filés de sardinha, verificou que os resíduos apresentaram teores até dez vezes maiores de resíduo mineral, e mais aproximados aos encontrados neste trabalho (entre 8% e 10%). Estes valores elevados devem-

se à alta quantidade de espinha e pele presente nos resíduos e indicam que estes possuem grande quantidade de minerais.

As amostras de resíduo de sardinha apresentaram um teor de lipídios de  $34,7 \% \pm 0,8 \%$ . Desta forma, a sardinha pode ser classificada como peixe gordo, pois segundo Özogul et al. (2007), para obter essa classificação, os peixes devem apresentar conteúdo de gordura mínima de 8 % no tecido comestível. Estes autores, verificando o teor de lipídeos de diferentes espécies comerciais de peixes da Turquia, encontraram um teor de lipídeos de  $3,47 \% \pm 0,25 \%$  para sardinha (*Sardinella aurita*), podendo classificá-la como peixe semi-gordo ou peixe magro. Oliveira (2002) analisando resíduos de diferentes partes de três espécies de sardinha encontrou valores próximos aos deste trabalho, na quilha ventral crua da espécie *O. oglinum* também conhecida como sardinha-lage, chegando a  $37,11 \pm 0,98 \%$  de lipídeos, enquanto outras espécies apresentaram uma média de 16 %. Njinkoué et al. (2002) pesquisando o conteúdo de lipídios de sardinhas da costa do Senegal, encontraram entre 24 % e 26 % de lipídeos nas peles da sardinha e de 10 % a 12 % no fígado das espécies. Os resultados obtidos por Tarley et al. (2004) apresentaram grandes variações para sardinhas enlatadas (5,3 % - 16,76 %), onde as imersas em óleo de soja foram as que tiveram maiores teores de lipídeos. O conteúdo de lipídeos nos peixes varia conforme espécie, dieta, localização geográfica, temperatura, idade, sexo, tamanho, estação do ano e clima (NJINKOUÉ et al., 2002; ÖZOGUL et al., 2007).

## 5.2 Determinação do rendimento global de extração

### 5.2.1 Extração Soxhlet

O rendimento médio em óleo obtido através da extração Soxhlet utilizando hexano como solvente foi  $34,7 \pm 0,8 \%$ . Este resultado foi acima do obtido por Feltes (2006) que atingiu  $14,76 \pm 0,34 \%$  de extrato etéreo por Soxhlet. Béltran et al. (2008) usando éter de petróleo como solvente conseguiram aproximadamente 25 % de óleo de pescada. Sahena et al. (2010a) também utilizaram éter de petróleo na extração de ácidos graxos por Soxhlet da pele, carne, víscera e cabeça da cavala Indiana e obtiveram altíssimos índices de extrato etéreo, sendo 53,6 %, 17,3 %, 11,4 % e 13,6 %, respectivamente. Em uma comparação entre hexano e éter de petróleo na extração Soxhlet proposto por Aryee et al. (2009), o hexano obteve um resultado um pouco acima do éter de petróleo (25,43 % contra 23,32 %, respectivamente), ao

extrair óleo da pele de salmão. Segundo os autores, tempo de extração e temperatura tem se mostrado importantes variáveis que afetam a recuperação do óleo, e consideram, além disso, a solubilidade e a difusividade do soluto como responsáveis pelas diferenças nos rendimentos das técnicas de extração utilizadas. Nessa pesquisa, o uso do hexano, em geral, resultou em maior recuperação de óleo do que o éter de petróleo em todos os tempos de extração empregados. Létisse et al. (2006), utilizando o método Bligh & Dyer, conseguiram extrair 63 % de óleo na matéria seca. Segundo os autores, isso pode ter sido consequência da metodologia, pois esta permite a extração de todos os lipídeos, incluindo lipídeos polares, fosfolipídeos e provavelmente lipídeos ligados a outros componentes das membranas celulares. Ao utilizarem hexano, obtiveram um rendimento de 21 %. O hexano favorece a extração de componentes não-polares, que talvez expliquem o menor rendimento obtido. No entanto, o hexano é comumente utilizado nas indústrias de alimentos porque é o único solvente orgânico autorizado para extração de óleo, e desta forma, obteve resultados mais semelhantes com a ESC (LÉTISSE et al., 2006).

Na extração Soxhlet o solvente é utilizado em sua temperatura de ebulição e, nesta condição, a tensão superficial e a viscosidade do solvente são muito reduzidas quando comparadas a uma temperatura inferior. Desta forma, o solvente pode alcançar espaços na matriz que contém solutos com maior facilidade, solubilizando uma maior quantidade e variedade de solutos (MARKON et al., 2007).

### **5.2.2 Extração com fluido supercrítico (ESC)**

A Tabela 5 apresenta as médias do rendimento global ( $X_0$ ) da ESC de óleo de resíduo de sardinha em função das diferentes condições de temperatura (T) e pressão (P).

Tabela 5: Rendimento em óleo ( $X_0$ ) e densidades do  $\text{CO}_2$  ( $\rho$ ) obtidos nas ESCs de resíduos de sardinha variando a pressão (P) e a temperatura (T) na vazão de solvente de  $1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ .

| $T$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $P$ (bar) | $X_0$ (% b.s.) | $\rho$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) |
|----------------------------|-----------|----------------|-----------------------------------|
| 30                         | 150       | 13,62          | 840                               |
| 40                         | 150       | 20,50          | 780                               |
| 30                         | 200       | 17,10          | 898                               |
| 40                         | 200       | 17,23          | 840                               |
| 50                         | 200       | 18,00          | 790                               |
| 30                         | 250       | 20,01          | 920                               |
| 40                         | 250       | 23,55          | 880                               |
| 50 *                       | 250 *     | 10,56          | 800                               |

\* ESC realizada em 90 min

A Tabela 5 informa que o maior rendimento obtido para a ESC de óleo de resíduos de sardinha foi de 23,55 % para a condição mais alta de pressão estudada, 250 bar, e à temperatura de 40  $^{\circ}\text{C}$ . Do contrário, o menor rendimento da extração foi de 13,62 %, obtido na menor pressão de atuação, 150 bar, e na temperatura mais baixa pesquisada, 30  $^{\circ}\text{C}$ .

Na avaliação da condição isotérmica, verifica-se que a 30  $^{\circ}\text{C}$  o rendimento apresenta uma tendência crescente, visto que aumenta de 13,62 % para 20,01 %, quando as pressões de ESC se elevam de 150 bar para 250 bar, respectivamente. Isto ocorreu porque a densidade do solvente, que aumenta com a pressão, elevou o poder de solubilidade do  $\text{CO}_2$  (BRUNNER, 1994). À temperatura de 40  $^{\circ}\text{C}$ , esta tendência não é observada, uma vez que o rendimento à 200 bar foi inferior às outras duas pressões testadas. Este comportamento não é esperado em ESC, pois o rendimento depende da solubilidade, que aumenta com a pressão, como é mostrado na Tabela 3.

De acordo com Brunner (1994), o aumento do rendimento com a elevação da pressão de operação acontece devido ao aumento da densidade do solvente supercrítico, que aumenta o poder de solvatação deste, nos compostos extraíveis. Nas regiões próximas ao ponto crítico, a densidade aumenta bruscamente com o aumento de pressão à temperatura constante, e também diminui com o aumento da temperatura a pressão constante. No entanto, é importante ressaltar que a massa de matéria-prima utilizada foi aproximadamente oito vezes maior no



experimento a 200 bar em relação às outras pressões estudadas. Então, a massa total de CO<sub>2</sub> utilizada pode ser insuficiente para remoção de todo o material extraível da amostra nesta condição, ao contrário do que aconteceu a 30 °C, onde se obteve rendimento maior, quando a massa de amostra utilizada para extração foi menor.

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 se eleva com a temperatura, aumentando assim sua solubilização. O efeito da temperatura no rendimento de extração, a pressão constante, é devido a dois mecanismos: um aumento na temperatura de processo aumenta a solubilidade devido ao aumento da pressão de vapor do soluto e por outro lado reduz a solubilidade devido à diminuição na densidade do solvente (MICHIELIN, 2009). Este comportamento não foi o que apresentou este trabalho, visto que na pressão de 200 bar, onde foram testadas três temperaturas, observa-se que o aumento da temperatura de 30 °C para 50 °C ocasiona uma leve elevação no rendimento. Nas outras pressões testadas, verifica-se uma tendência semelhante quando se eleva a temperatura de 30 °C para 40 °C. Neste caso, o aumento na pressão de vapor do soluto com a temperatura é mais importante que a diminuição da densidade do solvente e isto faz com que o rendimento aumente com o aumento da temperatura. Este fenômeno de retrogradação representa a influência da pressão de vapor do soluto e do poder de solvatação do solvente no valor da solubilidade e consequentemente no rendimento do processo (ALMEIDA et al., 2006; MICHIELIN, 2009). A Figura 16 apresenta o rendimento em função da densidade do CO<sub>2</sub> nas ESCs de resíduos de sardinha.

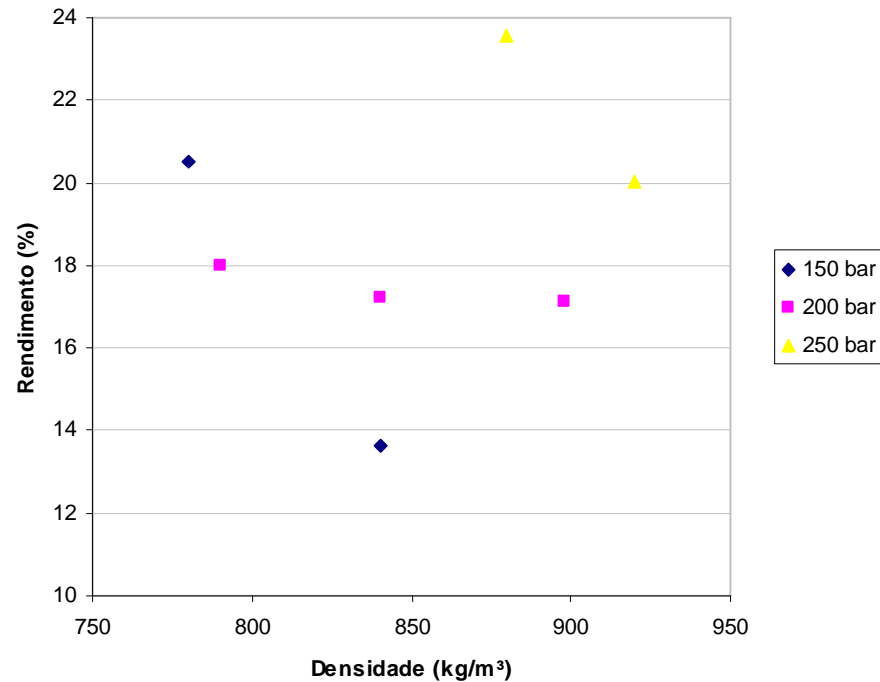


Figura 16. Rendimento (%) em função da densidade do solvente (CO<sub>2</sub>) nas ESCs de resíduos de sardinha

De acordo com Brunner (1994), o aumento do rendimento com a temperatura deve-se ao aumento da pressão de vapor do soluto que supera o efeito da diminuição da densidade do solvente, promovendo uma maior solubilização do soluto no solvente supercrítico. Em altas pressões, a mudança da densidade com a temperatura é moderada, então o aumento na pressão de vapor é o fator dominante. Porém, em baixas pressões a perda do poder de solvatação do solvente induzido pela densidade mais baixa prevalece. Desta forma, para as condições de pressão testadas, a densidade do solvente varia menos e a pressão de vapor do soluto exerce maior influência sobre o rendimento.

Um aumento no rendimento da ESC com pressões mais elevadas foi também observado por Létisse et al. (2006) e Özden (2000), que obtiveram seus melhores rendimentos à 300 bar e 280 bar, respectivamente.

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

As Tabelas 6 e 7 apresentam as identificações dos ácidos graxos de acordo com o padrão do cromatógrafo e os perfis em ácidos graxos detectados (seção 4.5) na cromatografia gasosa (CG), respectivamente. Os óleos analisados foram os obtidos através da ESC e do Soxhlet com hexano.

Tabela 6. Ácidos graxos identificados pela CG com nomenclatura IUPAQ e usual

| <i>Ácido graxo</i>    | <i>Nomenclatura IUPAQ</i>              | <i>Nomenclatura usual</i>     |
|-----------------------|--|-------------------------------|
| <b>1</b> C14:0        | Ácido tetradecanóico                   | Ácido mirístico               |
| <b>2</b> C14:1 $n-5$  | Ácido 9-tetradecenóico                 | Ácido miristoléico            |
| <b>3</b> C16:0        | Ácido hexadecanóico                    | Ácido palmítico               |
| <b>4</b> C16:1 $n-7$  | Ácido 9-hexadecenóico                  | Ácido palmitoléico            |
| <b>5</b> C18:0        | Ácido octadecanóico                    | Ácido esteárico               |
| <b>6</b> C18:1 $n-9$  | Ácido 9-octadecenóico                  | Ácido oléico                  |
| <b>7</b> C18:1 $n-7$  | Ácido 11-octadecenóico                 | Ácido cis-vaccênico           |
| <b>8</b> C18:2 $n-6$  | Ácido 9,12-octadecadienóico            | Ácido linoléico (LA)          |
| <b>9</b> C20:0        | Ácido eicosanóico                      | Ácido araquídico              |
| <b>10</b> C20:1 $n-9$ | Ácido 11-eicosenóico                   | Ácido gondóico                |
| <b>11</b> C18:3 $n-3$ | Ácido 9,12,15-octadecatrienóico        | Ácido alfa-linolênico         |
| <b>12</b> C20:2 $n-6$ | Ácido 11,14-eicosadienóico             | -                             |
| <b>13</b> C20:3 $n-6$ | Ácido 8,11,14-eicosatrienóico          | Ácido di-homo-gama-linolênico |
| <b>14</b> C20:4 $n-6$ | Ácido 5,8,11,14-eicosatetraenóico      | Ácido araquidônico (AA)       |
| <b>15</b> C22:0       | Ácido docosanóico                      | Ácido behênico                |
| <b>16</b> C22:1 $n-9$ | Ácido 13-docosenóico                   | Ácido eurúico                 |
| <b>17</b> C20:5 $n-3$ | Ácido 5,8,11,14,17-eicosapentaenóico   | Ácido timnodônico (EPA)       |
| <b>18</b> C24:0       | Ácido tetracosanóico                   | Ácido lignocérico             |
| <b>19</b> C24:1 $n-9$ | Ácido 15-tetracosenóico                | Ácido nervônico               |
| <b>20</b> C22:6 $n-3$ | Ácido 4,7,10,13,16,19-docosahexaenóico | Ácido cervônico (DHA)         |

(Fonte: VISENTAINER, 2006).

Tabela 7. Perfil em ácidos graxos dos extratos do óleo de resíduos de sardinha obtidos por extração supercrítica com CO<sub>2</sub> e por Soxhlet com hexano

| Ácidos Graxos           | CONDIÇÕES DE ESC (bar/°C) |           |           |            | Soxhlet (%) |
|-------------------------|---------------------------|-----------|-----------|------------|-------------|
|                         | 150/30 (%)                | 200/40(%) | 250/40(%) | 250/50 (%) |             |
| C14:0                   | 15,51                     | 14,47     | 11,79     | 13,55      | 13,96       |
| C14:1 <i>n</i> -5       | 1,30                      | 1,24      | 1,34      | 1,48       | 1,13        |
| C16:0                   | 29,38                     | 29,38     | 29,58     | 31,94      | 28,08       |
| C16:1 <i>n</i> -7       | 13,50                     | 13,22     | 9,99      | 10,91      | 13,01       |
| C18:0                   | 4,61                      | 4,89      | 5,47      | 5,54       | 3,51        |
| C18:1 <i>n</i> -9       | 11,17                     | 11,52     | 11,46     | 11,88      | 8,89        |
| C18:1 <i>n</i> -7       | 4,11                      | 4,30      | 3,79      | 3,92       | 2,35        |
| C18:2 <i>n</i> -6       | 3,14                      | 3,24      | 2,74      | 2,70       | 3,68        |
| C20:0                   | 0,33                      | 0,37      | 0,43      | 0,42       | 0,05        |
| C20:1 <i>n</i> -9       | 0,96                      | 1,09      | 0,91      | 0,96       | 0,80        |
| C18:3 <i>n</i> -3       | 0,78                      | 0,78      | 1,03      | 0,00       | 0,00        |
| C20:2 <i>n</i> -6       | 0,31                      | 0,31      | 0,24      | 0,23       | 0,36        |
| C20:3 <i>n</i> -6       | 0,00                      | 0,06      | 0,09      | 0,10       | 0,00        |
| C20:4 <i>n</i> -6       | 0,00                      | 0,19      | 0,08      | 0,15       | 0,00        |
| C22:0                   | 0,00                      | 0,00      | 0,00      | 0,90       | 0,38        |
| C22:1 <i>n</i> -9       | 0,84                      | 0,84      | 1,05      | 0,00       | 0,66        |
| C20:5 <i>n</i> -3 (EPA) | 10,18                     | 10,24     | 12,47     | 9,90       | 16,80       |
| C24:1 <i>n</i> -9       | 0,20                      | 0,25      | 0,25      | 0,10       | 0,06        |
| C22:6 <i>n</i> -3 (DHA) | 3,67                      | 3,60      | 7,30      | 5,32       | 6,29        |
| SATURADOS               | 49,83                     | 49,11     | 47,27     | 52,35      | 45,98       |
| MONOINSATURADOS         | 32,08                     | 32,46     | 28,79     | 29,25      | 26,90       |
| POLIINSATURADOS         | 18,08                     | 18,42     | 23,95     | 18,40      | 27,13       |
| EPA+DHA                 | 13,85                     | 13,84     | 19,77     | 15,22      | 23,09       |
| <i>n</i> -3             | 14,63                     | 14,62     | 20,80     | 15,22      | 23,09       |
| <i>n</i> -6             | 3,45                      | 3,80      | 3,15      | 3,18       | 4,04        |

Os ácidos graxos saturados (Tabela 7) representaram entre 45,98 % (Soxhlet) a 52,35 % (ESC a 250 bar/50°C) do total. De maneira geral, o ácido palmítico (C16:0) seguido do ácido mirístico (C14:0) e do ácido esteárico (C18:0) foram os ácidos graxos saturados mais representativos, respectivamente. Entre as metodologias descritas, o Soxhlet foi o que

apresentou menores teores de ácidos graxos saturados (45,98 %), enquanto a ESC à 250 bar/50 °C foi a que apresentou maiores teores (52,35 %). Dentre as ESCs, a condição de 250 bar/40 °C foi a que apresentou menores quantidades de ácidos graxos saturados (47,27 %). Estes ácidos foram encontrados em quantidades bem superiores ao apresentado por Rubio-Rodríguez et al. (2008), que obtiveram no geral 28,32 % para ESC e 29,96 % para Soxhlet com hexano e Létisse et al. (2006) que obtiveram no total 27,39 % com hexano e 29,93 % com ESC (300 bar/75°C). Özogul et al. (2007) obtiveram um total de 38,7 % de saturados em sardinha (*S. aurita*). Bruschi (2001) detectou na sardinha 29,6 % de ácido palmítico (C16:0) e Luzia (2000) e Feltes (2006) encontraram na sardinha e no resíduo de sardinha valores próximos ao deste trabalho (48,12 % e 49,4 %), respectivamente. Segundo Monteiro (1998), o ácido esteárico (C18:0) é convertido rapidamente em ácido oléico pelo organismo após sua ingestão e não afeta o colesterol plasmático. É comum encontrar quantidades elevadas de ácidos graxos saturados, pois estes são metabólitos chave nos peixes (Tarley et al., 2004).

Os ácidos graxos monoinsaturados (Tabela 7) representaram entre 26,90 % (Soxhlet) e 32,46 % (ESC a 200 bar/40°C) do total. Dentre as técnicas, a Soxhlet foi a que apresentou menores teores, enquanto a ESC à 200 bar/40 °C atingiu valores mais elevados. Dentre as ESCs, a condição de 250 bar/40 °C obteve os menores teores de monoinsaturados (28,79 %). Estes valores foram superiores aos encontrados por Özogul et al. (2007) que obtiveram 17,6 % na sardinha (*S. aurita*). A ESC obteve valores idênticos ao apresentado por Létisse et al. (2006) que constataram 32,36 % de monoinsaturados com ESC (300 bar/75°C). Ao utilizarem hexano para extrair, conseguiram um rendimento próximo ao obtido da ESC (33,40 %). Os ácidos apresentaram quantias inferiores aos apresentados por Rubio-Rodríguez et al. (2008) que obtiveram 46,22 % com ESC e 44,21 % com Soxhlet com hexano, sendo o ácido cis-vaccênico (C18:1*n*-7) o predominante. A predominância neste trabalho foi de ácido palmitoleico (C16:1) e ácido oleico (C18:1*n*-9), e foi de acordo com o encontrado por Özogul et al. (2007). O ácido graxo oleico (C18:1*n*-9) é utilizado no organismo como fonte preferencial de energia metabolizável no crescimento rápido.

Os ácidos graxos poliinsaturados (Tabela 7) representaram entre 18,08 % (ESC a 150 bar/30°C) e 27,13 % (Soxhlet) do total. Neste caso, o Soxhlet também foi a técnica que mais obteve poliinsaturados. Dentre as condições de ESC, a condição de 250 bar/40 °C foi a que conseguiu extrair mais ácidos graxos poliinsaturados (23,95 %) enquanto a de 150 bar/30 °C obteve o menor rendimento destes ácidos (18,08 %). No somatório dos principais ácidos graxos poliinsaturados presentes na sardinha (EPA + DHA), o Soxhlet também apresentou maiores teores (23,09 %), e entre as condições de ESC, à 250 bar/40 °C obteve o teor mais

próximo ao Soxhlet (19,77 %). O mesmo comportamento foi observado se comparados ao total de ácidos da série  $\omega$ -3. De forma geral, foram encontradas grandes quantidades dos principais ácidos graxos poliinsaturados presentes em pescados, mas inferiores às obtidas por Létisse et al. (2006) que conseguiram 31,21 % por ESC (300 bar/75°C) e 33,40 % com hexano e Özogul et al.(2007) que conseguiram 31,02 % de ácidos graxos poliinsaturados na sardinha (*S. aurita*). A predominância foi do EPA (C20:5), com valores entre 9,9 % (ESC à 250 bar/50°C) e 16,8 % (Soxhlet) do total dos ácidos graxos, seguido pelo DHA, com valores entre 3,6 % (ESC à 200 bar/40°C) e 7,3 % (ESC à 250 bar/40°C) e o ácido linoléico (LA), com valores entre 2,7 % (ESC à 250 bar/50°C) e 3,68 % (Soxhlet). Rubio-Rodríguez et al. (2008) obtiveram valores semelhantes na composição dos ácidos graxos poliinsaturados, sendo 25,46 % com ESC e 25,84 % com Soxhlet com hexano. Além disso, os autores obtiveram grandes quantidades de somatório de EPA + DHA (19,91 % a 20,57%, para ESC e Soxhlet, respectivamente), semelhantes à condição deste trabalho na ESC a 200 bar/40 °C (19,77 %) e inferior ao Soxhlet com hexano (23,09 %). A quantia de  $\omega$ -3 achada pelos autores só foi semelhante ao obtido pelo Soxhlet neste trabalho e levemente superior à condição de ESC a 200 bar/40°C. Já em relação aos  $\omega$ -6, os valores foram semelhantes aos obtidos com resíduos de sardinha.

Dentre os principais ácidos graxos  $\omega$ -3, o EPA (9,9 % a 16,80 %) obtido neste trabalho foi maior do que o DHA (entre 3,60 % a 6,29 %). O Soxhlet apresentou os valores mais elevados de EPA, enquanto a condição de 250 bar/40 °C superou nos teores de DHA (7,30 %), sendo maior, conseqüentemente, entre as condições de ESC. Estes resultados foram semelhantes ao obtidos por Visentainer et al. (2000) que utilizaram sardinha (*S. brasiliensis*), e o EPA foi predominante nos ácidos graxos poliinsaturados analisados, indicando que ocorreu retroconversão de DHA em EPA (TARLEY et al., 2004; ÖZOGUL et al., 2007). Já Rubio-Rodríguez et al. (2008), obtiveram o contrário, ou seja, maiores quantidades de DHA em relação ao EPA, assim como Luzia et al. (2003) e Feltes (2006). Segundo Tarley et al. (2004) os lipídeos de peixes marinhos são caracterizados por apresentarem baixas concentrações de ácido linoléico (C18:2 $n$ -6) e ácido linolênico (C18:3 $n$ -3) e altos níveis de EPA e DHA. Estas altas concentrações de EPA e DHA nos peixes marinhos são devido às microalgas, já que algumas contêm quantidades superiores a 27% de EPA. EPA é o mais importante ácido graxo essencial da série  $\omega$ -3 na dieta humana porque é o precursor dos eicosanóides desta série (ÖZOGUL et al., 2007) e, visando à prevenção contra o colesterol ruim (LDL), este se faz necessário (PERRETTI et al., 2007).

Geralmente, as composições dos ácidos graxos dos óleos de pescados podem variar com seus hábitos alimentares, condições ambientais, idade, maturidade e tipo de espécie. Uma dieta com plânctons marinhos resulta em menores níveis de ácidos graxos poliinsaturados  $\omega$ -6, de que EPA e DHA que são os ácidos graxos predominantes (LUZIA et al., 2003; ÖZOGUL et al., 2007; SALDANHA et al., 2008; SAHENA et al., 2010).

Na análise de perfil dos ácidos graxos de cada extrato, observam-se algumas diferenças de rendimento relativo entre as ESCs e o Soxhlet. O teor de saturados e monoinsaturados é menor pela extração Soxhlet em relação a todas as condições de ESC, ao contrário dos ácidos graxos poliinsaturados que foram superiores por esta metodologia, inclusive ao se verificarem os teores de  $\omega$ -3 e  $\omega$ -6 e o somatório dos dois (Tabela 7). Segundo Rubio-Rodríguez et al. (2008), quanto maior a pressão, maior a quantidade de ácidos graxos de cadeia longa ( $> C20$ ), o que não se verificou neste trabalho, pois a predominância foi em geral dos ácidos graxos de cadeia menor que 20 ( $< C20$ ). Os dados ainda mostram que a ESC preserva a composição dos ácidos graxos, especialmente EPA e DHA (LÉTISSE et al., 2006). Embora hexano seja ainda usado na extração de óleos, sua eliminação requer processo drástico para obter um produto com menos de 0,001% de hexano (em massa). Além disso, hexano pode ser carregado em metais pesados e outras impurezas que podem ter efeitos ruins para saúde de quem consumir os produtos. Por isso, a aplicação da ESC sem modificações orgânicas é interessante para valorizar as moléculas dos resíduos de sardinha da indústria pesqueira (LÉTISSE et al., 2006).

Diversos fatores podem ter colaborado com esses resultados como, por exemplo: a atuação de lipases após a moagem, pois estas enzimas estão presentes naturalmente na matéria-prima e antes da secagem podem ter degradado alguns triglicerídeos; tempo de moagem e secagem prolongados, que favorecem o processo de oxidação que proporcionam degradação de triglicerídeos; polaridade dos solventes utilizados que podem favorecer a extração de específicos triglicerídeos.

#### 5.4 Cinética da ESC

O rendimento da ESC variou de 13,62 % a 23,55 %, dependendo das condições utilizadas. A Tabela 8 apresenta os rendimentos dos extratos obtidos e a solubilidade na ESC a uma vazão de CO<sub>2</sub> de 1 kg·h<sup>-1</sup>.

Tabela 8. Rendimento dos extratos da ESC à vazão de CO<sub>2</sub> de 1 kg·h<sup>-1</sup>.

| <i>T (°C)</i> | <i>P (bar)</i> | <i>Y* (kg extrato/kg CO<sub>2</sub>)</i> | <i>Rendimento (%)</i> |
|---------------|----------------|--|-----------------------|
| 30            | 150            | 0,005                                    | 13,62                 |
| 40            | 150            | 0,007                                    | 20,50                 |
| 30            | 200            | 0,009                                    | 17,10                 |
| 40            | 200            | 0,003                                    | 17,23                 |
| 50            | 200            | 0,005                                    | 18,00                 |
| 30            | 250            | 0,0069                                   | 20,01                 |
| 40            | 250            | 0,003                                    | 23,55                 |

Os valores apresentados na Tabela 8 sugerem um ponto de rendimento mínimo entre 150 bar e 250 bar, visto que o menor valor foi encontrado à 150 bar e 30 °C (condição mínima) e o maior rendimento à 250 bar e 40 °C (condição máxima). Porém, observa-se que o comportamento na condição de 150 bar e 40 °C atingiu o segundo maior rendimento, perdendo apenas para a condição de 250 bar e 40 °C. Este comportamento não é esperado em ESC, uma vez que o rendimento é dependente da solubilidade, que aumenta com a pressão, exceto sob efeito da pressão de vapor. Isto acontece porque a densidade do solvente, que aumenta com a pressão, elevou o poder de solubilidade do CO<sub>2</sub>.

As Figuras 17 a 23 apresentam as cinéticas de ESC em todas as condições de pressão e temperatura testadas (Tabela 8), bem como os ajustes das curvas pelo modelo de Sovová (1994) e Martínez et al. (2003).



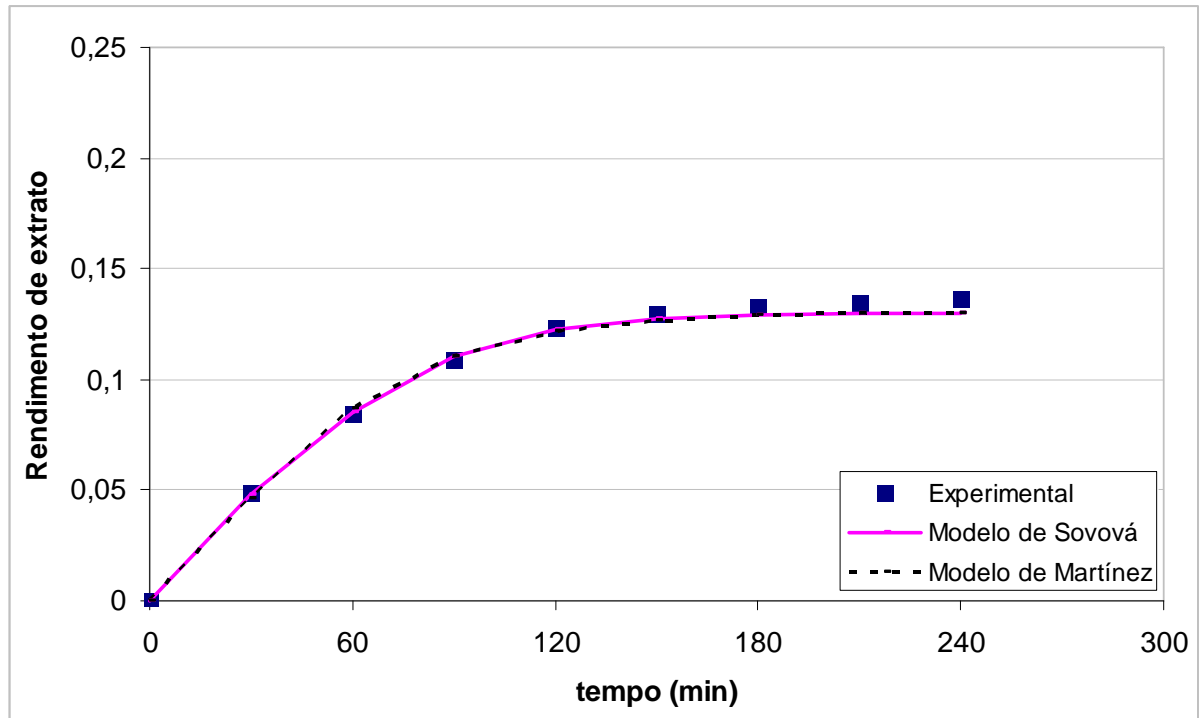


Figura 17. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 150 bar, 30 °C e vazão de  $\text{CO}_2$  de  $1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ , utilizando 52,1 g de matéria-prima.

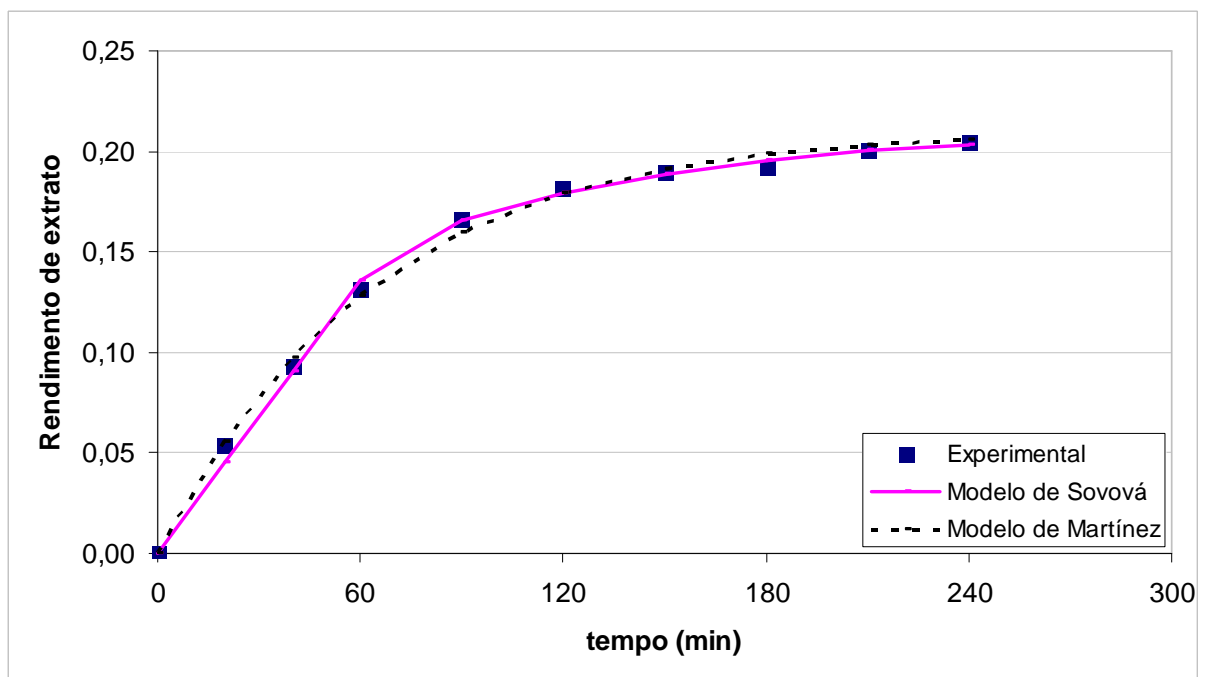


Figura 18. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 150 bar, 40 °C e vazão de  $\text{CO}_2$  de  $1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ , utilizando 5,01 g de matéria-prima.

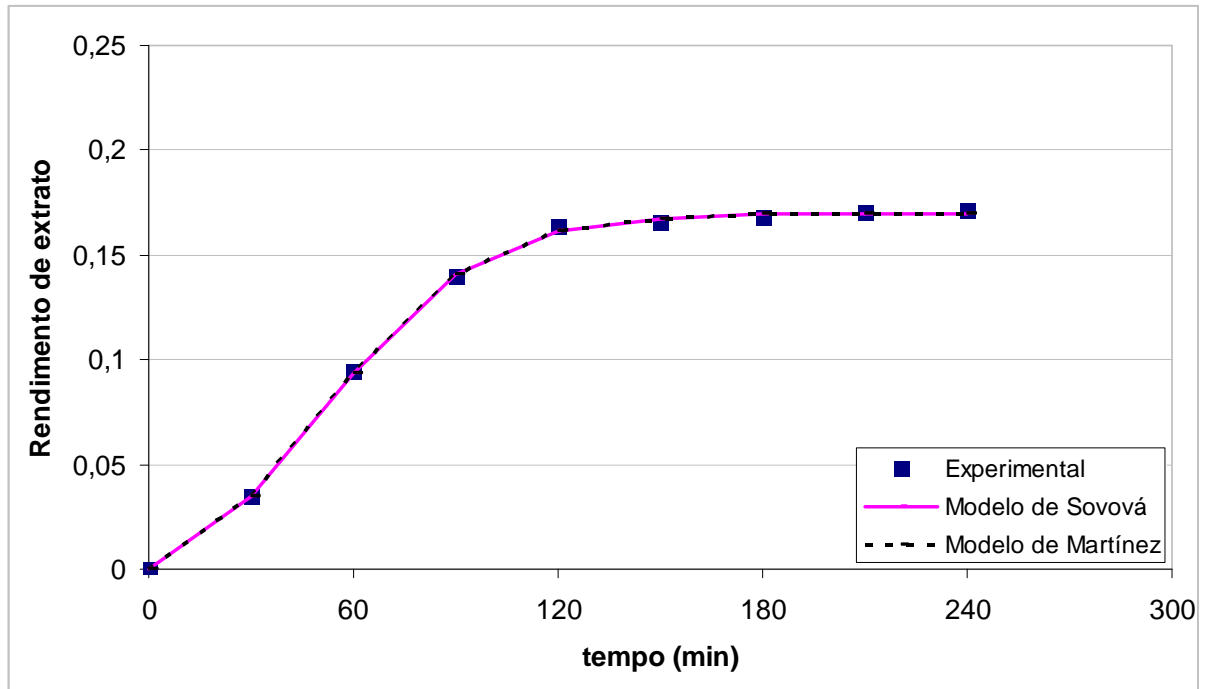


Figura 19. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 200 bar, 30 °C e vazão de  $\text{CO}_2$  de  $1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ , utilizando 40 g de matéria-prima.

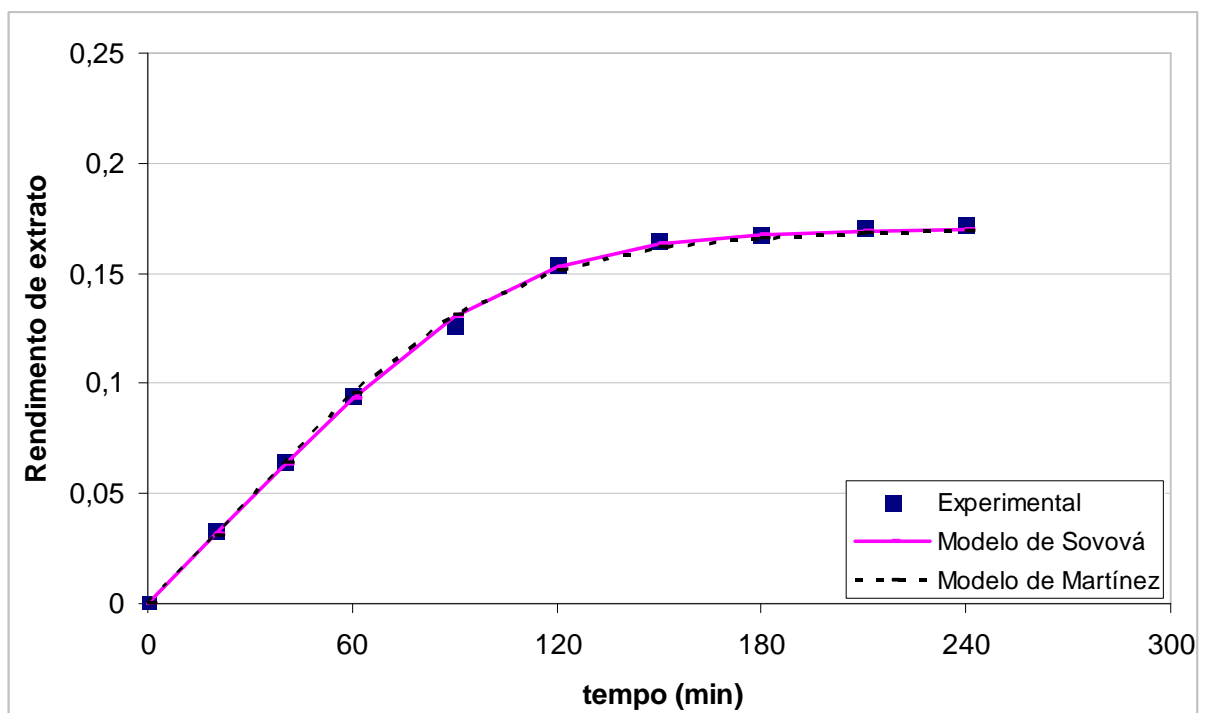


Figura 20. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 200 bar, 40 °C e vazão de  $\text{CO}_2$  de  $1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ , utilizando 39,15 g de matéria-prima.

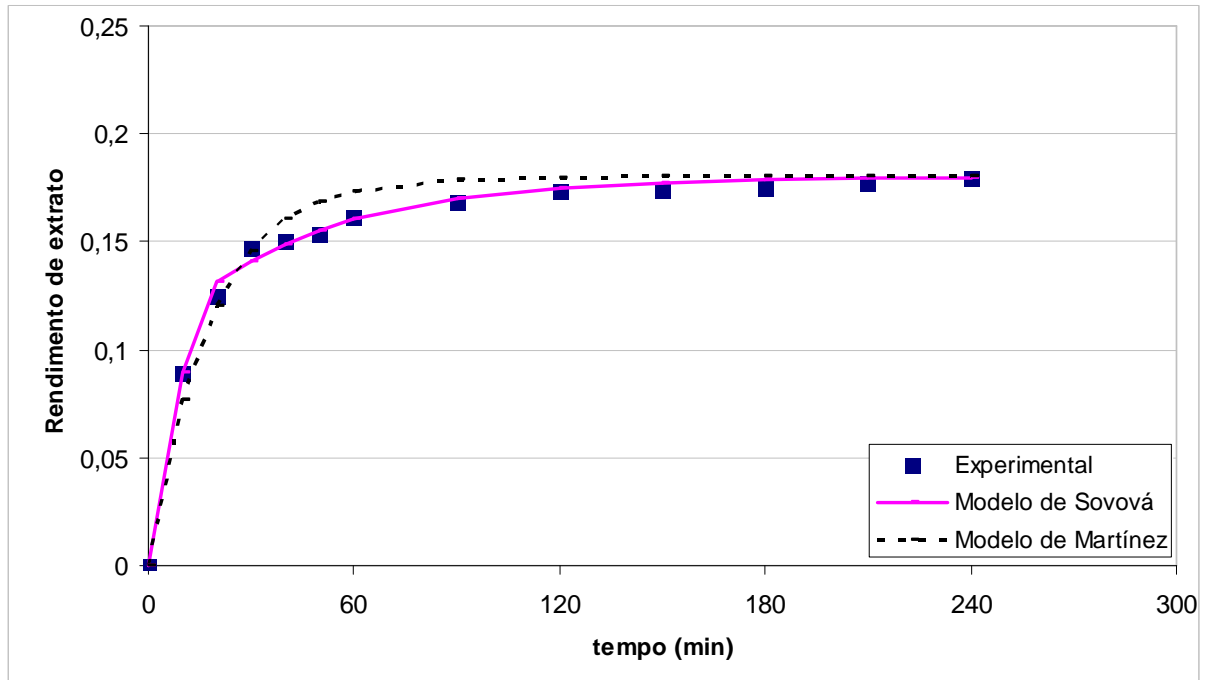


Figura 21. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 200 bar, 50 °C e vazão de  $\text{CO}_2$  de  $1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ , utilizando 5,01 g de matéria-prima.

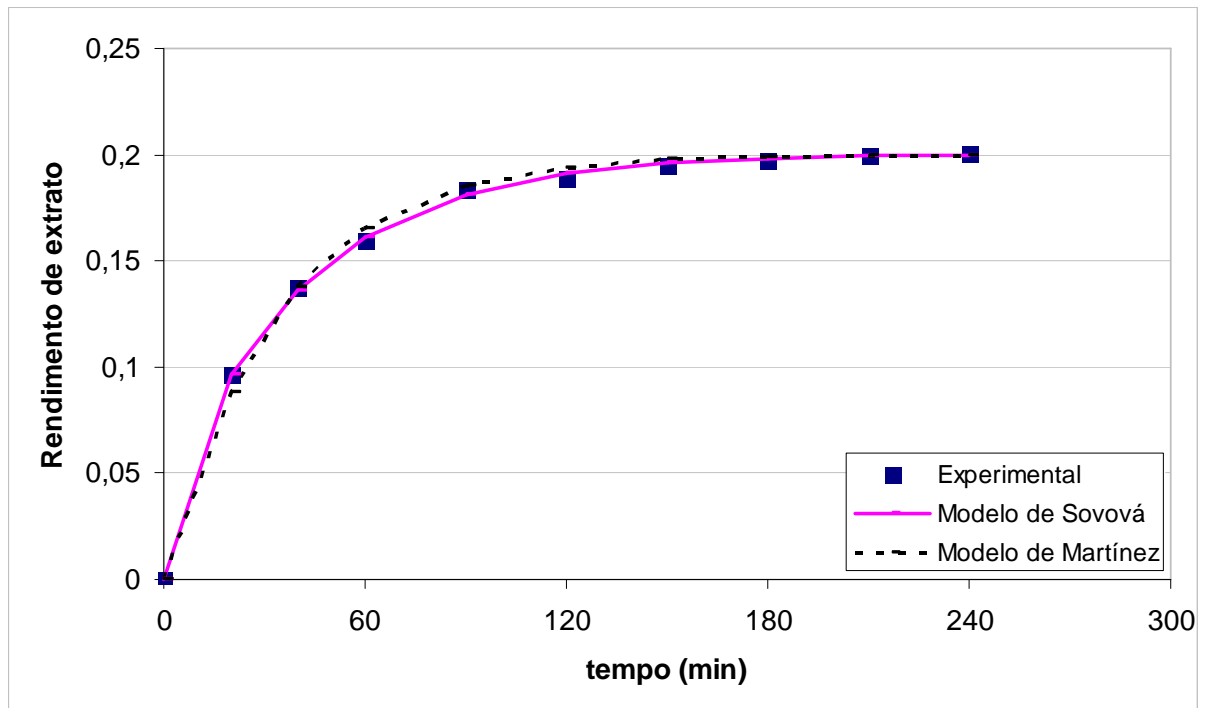


Figura 22. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 250 bar, 30 °C e vazão de  $\text{CO}_2$  de  $1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ , utilizando 5,01 g de matéria-prima.

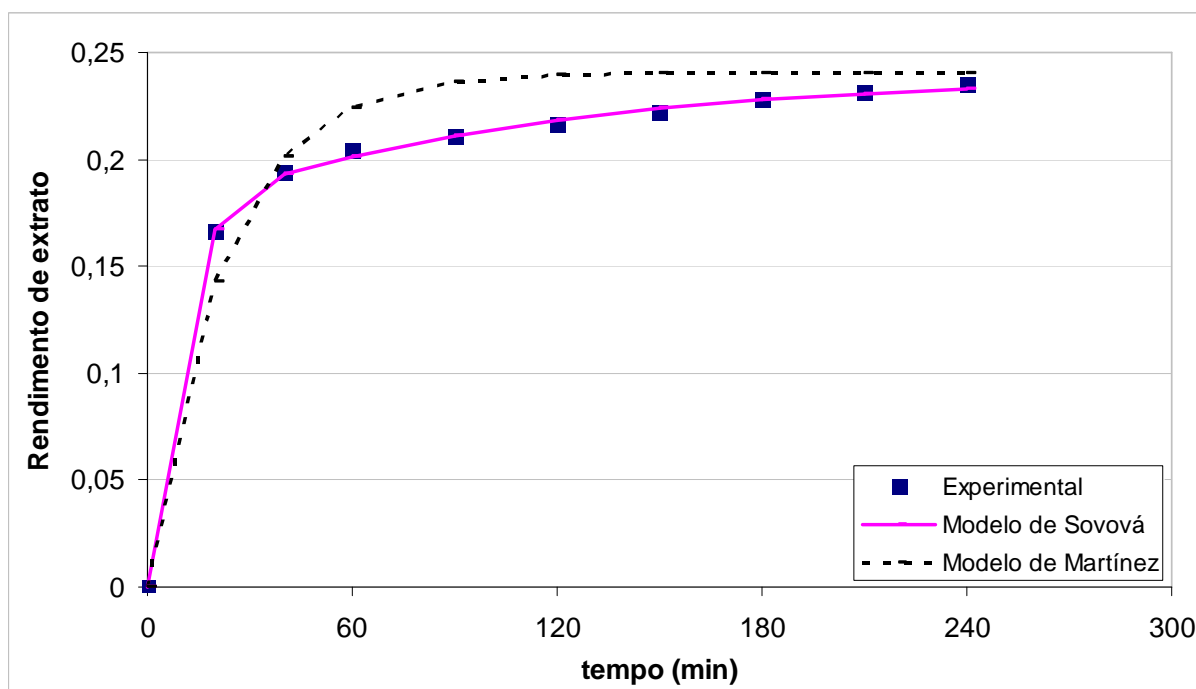


Figura 23. Curva de ESC de resíduos de sardinha a 250 bar, 40 °C e vazão de CO<sub>2</sub> de 1 kg·h<sup>-1</sup>, utilizando 5,01 g de matéria-prima.

Em todas as condições, um comportamento típico da cinética de ESC pode ser observado. O processo inicia com um período rápido com taxa de extração constante (CER), que ocorre entre 30 minutos até aproximadamente 150 minutos, dependendo da condição, e principalmente, da massa de sólido utilizada, porém esta etapa nem sempre foi bem definida pelo modelo, como percebe-se pelos valores de  $t_{CER}$  (Tabela 9). No período CER, o processo é controlado por convecção na fase fluida (solvente + extrato), e a distância em relação ao equilíbrio é a força motriz para a transferência de massa. De acordo com Sovová (1994), no período CER há fácil acesso ao soluto ao longo de todo o leito de extração, onde a superfície das partículas está completamente coberta de óleo, predominando a transferência de massa devido à convecção na fase fluida (FERREIRA et al., 2002). A etapa CER é caracterizada pela extração dos compostos prontamente disponíveis ao solvente e a etapa difusional pela extração dos compostos interligados à matriz, ou soluto de difícil acesso. Quando o soluto de fácil acesso começa a se esgotar, a difusão intraparticular torna-se o principal mecanismo de transferência de massa na ESC. Então, as curvas de extração assumem um formato típico de uma curva de difusão, com diminuição da taxa de extração, até que o rendimento global ( $X_0$ ) é atingido.

A diferença entre as massas utilizadas na ESC de resíduos de sardinha causa uma diferença no comportamento da etapa CER, visto pela inclinação das curvas, em uma mesma

vazão de solvente (Figuras 18, 21, 22 e 23). Ao utilizar 5 g de matéria-prima, a etapa CER é mais rápida, onde acontece em até 60 min de extração, pois há quantidade menor de soluto. Quando essa massa é maior (Figuras 17, 19 e 20), verifica-se que a etapa CER é mais demorada e acontece entre 60 e 150 min de extração, em função de uma maior quantidade de óleo a ser extraído na matéria-prima.

No ajuste de curvas de ESC através do modelo de Sovová (1994) é necessário conhecer variáveis do processo, como solubilidade, densidade do solvente, dados específicos da matéria-prima e do leito da partícula, e ainda, dados específicos da curva de extração a ser modelada, como o  $X_0$  (razão mássica de extrato na matéria-prima), que neste modelo é calculado a partir da matéria-prima inerte.

A modelagem matemática das curvas de ESC dos dados experimentais de resíduos de sardinha é importante para a elaboração de projetos, ou seja, na definição do volume do extrator e 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 fornece informações do sistema pesquisado e como se comportará a extração dependendo do fenômeno predominante na transferência de massa do sistema extrato/solvente (fenômenos de convecção e de difusão) (MEZZOMO, 2008).

Como pode ser observado nas Figuras 17 a 23, o modelo de Sovová (1994) e o modelo de Martínez et al. (2003) foram capazes de reproduzir a cinética da ESC de resíduos de sardinha.

Os parâmetros ajustados do modelo de Sovová (1994) e de Martínez et al. (2003) em cada condição estão apresentados na Tabela 9 e 10, respectivamente. O parâmetro F representa a função objetivo, ou seja, o erro médio quadrático ou soma dos quadrados dos resíduos das modelagens.

Tabela 9. Função objetivo e parâmetros ajustados do modelo de Sovová (1994)

| $T$ (°C) | $P$ (bar) | $F$    | $t_{CER}(min)$ | $X_k$ | $X_k/X_o$ | $k_{YA} (min^{-1})$ | $k_{XA} (min^{-1})$ |
|----------|-----------|--------|----------------|-------|-----------|---------------------|---------------------|
| 30       | 150       | 0,2138 | 0,524          | 0,119 | 0,879     | 1,968               | 1,789               |
| 40       | 150       | 0,0030 | 59,518         | 0,059 | 0,287     | 0,428               | 0,006               |
| 30       | 200       | 0,0226 | 28,563         | 0,129 | 0,754     | 0,118               | 0,026               |
| 40       | 200       | 0,0573 | 32,167         | 0,082 | 0,478     | 0,267               | 0,016               |
| 50       | 200       | 0,0028 | 5,773          | 0,060 | 0,332     | 2,684               | 0,009               |
| 30       | 250       | 0,0008 | 0,676          | 0,162 | 0,812     | 2,648               | 1,062               |
| 40       | 250       | 0,0006 | 17,723         | 0,056 | 0,238     | 0,675               | 0,004               |

Os parâmetros ajustados pelo modelo de Sovová (1994) podem ser analisados, observando a Tabela 9. Este modelo apresenta bons resultados quando as curvas experimentais apresentam um período de taxa constante de extração bem definido e sua principal vantagem é a descrição do fenômeno que ocorre na ESC, dando um 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).

O teor de óleo de difícil acesso ( $X_k$ ) apresentou uma tendência de ser maior com o aumento da pressão e à temperaturas menores. Este óleo está contido no interior das partículas, interligado à matriz sólida e é extraído na etapa difusional de extração. Os valores (Tabela 9) mostram o efeito da densidade do solvente na concentração de soluto de difícil acesso, ou seja, nas condições de maior densidade de  $CO_2$  ocorre um aumento nos valores de  $X_k$  e, conseqüentemente, do valor de  $X_0$  da ESC, pois ocorre o aumento do teor de óleo extraível pelo solvente (MICHIELIN, 2009). A relação  $X_k/X_0$  (Tabela 9) mostra a fração de óleo que é de difícil acesso. Os resultados ressaltam as condições de 30 °C, com os maiores índices desta relação.

O valor da constante  $k_{YA}$  é maior nas condições de 200 bar e 50 °C, 250 bar e 30 °C e 150 bar e 30 °C, respectivamente. Esta constante representa o coeficiente de transferência de massa na fase fluida, e é afetada pela velocidade do escoamento do fluido, que neste caso, é constante para todas as condições. Já o  $k_{XA}$  representa o coeficiente de transferência de massa na fase sólida, e não sofre influência da vazão do solvente, mas é afetado principalmente pela transferência de massa intraparticular e, conseqüentemente, pelo diâmetro de partícula

utilizado. Este parâmetro foi maior nas ESCs à 30 °C, tendendo a diminuir à medida que a pressão e a temperatura aumentam.

Os valores do coeficiente de transferência de massa na fase sólida ( $k_{XA}$ ) foram inferiores aos valores do coeficiente de transferência de massa na fase fluida ( $k_{YA}$ ) para todas as curvas. Segundo Weinhold et al. (2008), o soluto localizado internamente nas partículas tem mais dificuldade de ser dissolvido e, desta forma, leva mais tempo para atravessar a interface entre sólido e fluido que o soluto localizado na superfície das partículas. Assim, os menores  $k_{XA}$  obtidos indicam que o mecanismo de difusão é menos representativo quando comparado com a convecção na ESC.

Tabela 10. Função objetivo (soma dos quadrados dos resíduos) e parâmetros ajustados do modelo de Martínez et al. (2003)

| $T$ (°C) | $P$ (bar) | $F$   | $b$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $t_m$ (min) |
|----------|-----------|-------|---------------------------|-------------|
| 30       | 150       | 0,267 | 0,031                     | 19,28       |
| 40       | 150       | 0,004 | 0,017                     | -126,25     |
| 30       | 200       | 0,022 | 0,044                     | 51,27       |
| 40       | 200       | 0,096 | 0,028                     | 30,98       |
| 50       | 200       | 0,022 | 0,055                     | -852,13     |
| 30       | 250       | 0,004 | 0,029                     | -998,47     |
| 40       | 250       | 0,068 | 0,045                     | -757,89     |

O modelo de Martínez et al. (2003) ajustou bem os dados experimentais, provavelmente devido a presença de dois parâmetros ajustáveis,  $b$  e  $t_m$ . Ele é baseado no balanço diferencial de massa dentro do leito, considerando fenômenos de transferência de massa que ocorrem na fase sólida e na fase fluida. Neste modelo, o parâmetro  $t_m$  corresponde ao instante em que a taxa de extração é máxima, que em algumas condições perde o seu significado físico, pois apresenta valores negativos (Tabela 10). Nestes casos, a taxa de extração é decrescente e, portanto o seu valor máximo é atingido no instante inicial, ou seja, no tempo igual a zero.

Diversos autores, em estudos de modelagem matemática de curvas de ESC, já relataram bons ajustes para os modelos de Sovová (1994) e Martínez et al. (2003), para diversas matérias-primas como alecrim (GENENA, 2005), borra de neutralização do óleo de arroz (CALHEIROS, 2007), cogumelo shiitake (KITZBERGER et al., 2009), óleo de amêndoa de pêssego (MEZZOMO, 2008), própolis (BISCAIA, 2009) e recuperação de  $\gamma$ -

orizanol de resíduo de óleo de arroz (JESUS, 2010). No caso de óleo de resíduos de sardinha, seriam necessárias mais curvas de ESC e aplicações de outros modelos, como o de Goto, para que seja reforçada a análise dos fenômenos deste processo.

### 5.5 Estimativa de custos de ESC de óleo de resíduos de sardinha

Conforme referências apresentadas no item 4.7, os parâmetros avaliados pelo software Tecanalysis (ROSA et al., 2005) para o cálculo dos custos do processo foram:

- a) Investimento inicial: cálculo com intenção de processamento de mais de 50 % do resíduo de sardinha referente à produção do litoral do Estado de Santa Catarina.
  - i. US\$ 2.000.000,00 por unidade com 2 colunas de 400 L;
  - ii. US\$ 1.800.000,00 por unidade com 3 colunas de 300 L;
  - iii. US\$ 400.000,00 por unidade com 2 colunas de 50 L.
- b) Tempo total de operação anual: 7920 h/ano, considerando jornadas de trabalho de 24 h/d, 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: 72 %;
- g) Umidade final da matéria-prima: 6 %;
- h) Custos de moagem e secagem: US\$ 30,00 para cada tonelada de matéria-prima;
- 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 (considera-se que a unidade estaria na mesma localidade da empresa onde o resíduo é gerado);
- p) Tempo de extração: análises entre 10 e 240 min;
- q) Temperatura e pressão de operação:



- 30 °C e 150 bar;
  - 40 °C e 200 bar;
  - 40 °C e 250 bar;
- 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>:
- i. 30 °C e 150 bar:
    - Para as colunas de 50 L são necessários 393,95 kg/h de CO<sub>2</sub>;
    - Para as colunas de 300 L são necessários 2.363,69 kg/h de CO<sub>2</sub>;
    - Para as colunas de 400 L são necessários 3.151,59 kg/h de CO<sub>2</sub>.
  - ii. 40 °C e 200 bar:
    - Para as colunas de 50 L são necessários 525,25 kg/h de CO<sub>2</sub>;
    - Para as colunas de 300 L são necessários 3.151,59 kg/h de CO<sub>2</sub>;
    - Para as colunas de 400 L são necessários 4.202,12 kg/h de CO<sub>2</sub>.
  - iii. 40 °C e 250 bar:
    - Para as colunas de 50 L são necessários 3.940,11 kg/h de CO<sub>2</sub>;
    - Para as colunas de 300 L são necessários 23.640,66 kg/h de CO<sub>2</sub>;
    - Para as colunas de 400 L são necessários 31.520,88 kg/h de CO<sub>2</sub>.
- t) Densidade do leito:
- i. 30 °C e 150 bar: 410 kg/m<sup>3</sup>;
  - ii. 40 °C e 200 bar: 411 kg/m<sup>3</sup>;
  - iii. 40 °C e 250 bar: 395 kg/m<sup>3</sup>.
- u) Proposta de ampliação de escala: razão constante entre a massa de matéria-prima e vazão de CO<sub>2</sub> (rendimento x tempo, com base nos resultados dos dados experimentais da cinética de ESC);
- v) Custo de tratamento de resíduos: 0.

Desta forma, os custos do processo avaliando-se o uso de três unidades de extração de volumes diferentes e variando o tempo de ESC estão apresentados nas Tabelas 11 a 17. O CTR que representa o custo com tratamento de resíduos é nulo e não foi incluído nas Tabelas a seguir.

Tabela 11. Custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 150 bar e 30 °C

| Extrator | Tempo de ESC (min) | FRI (US\$/ano) | CMP (US\$/ano) | COP (US\$/ano) | CUT (US\$/ano) | CUM (US\$) |
|----------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|
| 2x50 L   | 30                 | 121.481,50     | 23.582,53      | 120.200,67     | 19.932,44      | 418.601,62 |
|          | 60                 | 121.481,50     | 17.569,20      | 120.200,67     | 19.932,44      | 411.205,22 |
|          | 90                 | 121.481,50     | 15.564,76      | 120.200,67     | 19.932,44      | 408.739,76 |
|          | 120                | 121.481,50     | 14.562,53      | 120.200,67     | 19.932,44      | 407.507,02 |
|          | 150                | 121.481,50     | 13.961,20      | 120.200,67     | 19.932,44      | 406.767,38 |
|          | 180                | 121.481,50     | 13.560,31      | 120.200,67     | 19.932,44      | 406.274,29 |
|          | 210                | 121.481,50     | 13.273,96      | 120.200,67     | 19.932,44      | 405.922,08 |
|          | 240                | 121.481,50     | 13.059,20      | 120.200,67     | 19.932,44      | 405.657,92 |
| 3x300 L  | 30                 | 546.666,60     | 141.494,91     | 120.200,67     | 119.594,16     | 815.474,03 |
|          | 60                 | 546.666,60     | 105.414,91     | 120.200,67     | 119.594,16     | 771.095,63 |
|          | 90                 | 546.666,60     | 93.338,24      | 120.200,67     | 119.594,16     | 756.241,33 |
|          | 120                | 546.666,60     | 87.374,91      | 120.200,67     | 119.594,16     | 748.906,43 |
|          | 150                | 546.666,60     | 83.766,90      | 120.200,67     | 119.594,16     | 744.468,58 |
|          | 180                | 546.666,60     | 81.361,57      | 120.200,67     | 119.594,16     | 741.510,02 |
|          | 210                | 546.666,60     | 79.653,48      | 120.200,67     | 119.594,16     | 739.409,07 |
|          | 240                | 546.666,60     | 78.354,91      | 120.200,67     | 119.594,16     | 737.811,83 |
| 2x400 L  | 30                 | 607.407,40     | 188.660,01     | 120.200,67     | 159.459,05     | 940.986,12 |
|          | 60                 | 607.407,40     | 140.553,31     | 120.200,67     | 159.459,05     | 881.814,88 |
|          | 90                 | 607.407,40     | 124.517,75     | 120.200,67     | 159.459,05     | 862.091,14 |
|          | 120                | 607.407,40     | 116.499,98     | 120.200,67     | 159.459,05     | 852.229,29 |
|          | 150                | 607.407,40     | 111.689,31     | 120.200,67     | 159.459,05     | 846.312,16 |
|          | 180                | 607.407,40     | 108.482,20     | 120.200,67     | 159.459,05     | 842.367,42 |
|          | 210                | 607.407,40     | 106.191,40     | 120.200,67     | 159.459,05     | 839.549,73 |
|          | 240                | 607.407,40     | 104.473,31     | 120.200,67     | 159.459,05     | 837.436,48 |

FRI = fração de investimento; CMP = custo de matéria-prima; COP = custo com operadores; CUT = custo de utilidades; CUM = custo de manufatura.

Tabela 12. Porcentagem de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 150 bar e 30 °C

| Extrator | Tempo (min) | % de CUM - 150/30 |       |       |       |
|----------|-------------|-------------------|-------|-------|-------|
|          |             | FRI               | CMP   | COP   | CUT   |
| 2x50 L   | 10          | 39,28             | 15,40 | 38,87 | 6,45  |
|          | 20          | 41,72             | 10,16 | 41,28 | 6,84  |
|          | 30          | 42,70             | 8,27  | 42,15 | 6,99  |
|          | 40          | 43,05             | 7,29  | 42,60 | 7,06  |
|          | 50          | 43,33             | 6,69  | 42,87 | 7,11  |
|          | 60          | 43,51             | 6,29  | 43,05 | 7,14  |
|          | 90          | 43,83             | 5,62  | 43,37 | 7,19  |
|          | 120         | 43,99             | 5,27  | 43,52 | 7,22  |
|          | 150         | 44,08             | 5,07  | 43,62 | 7,23  |
|          | 180         | 44,15             | 4,93  | 43,68 | 7,24  |
|          | 210         | 44,19             | 4,83  | 43,73 | 7,25  |
|          | 240         | 44,23             | 4,75  | 43,76 | 7,26  |
|          | 3x300 L     | 10                | 50,98 | 26,65 | 11,21 |
| 20       |             | 56,71             | 18,72 | 12,47 | 12,41 |
| 30       |             | 58,91             | 15,25 | 12,95 | 12,89 |
| 40       |             | 60,08             | 13,57 | 13,21 | 13,14 |
| 50       |             | 60,80             | 12,53 | 13,37 | 13,30 |
| 60       |             | 61,29             | 11,82 | 13,48 | 13,41 |
| 90       |             | 62,13             | 10,61 | 13,66 | 13,59 |
| 120      |             | 62,56             | 10,00 | 13,76 | 13,69 |
| 150      |             | 62,82             | 9,63  | 13,81 | 13,74 |
| 180      |             | 62,99             | 9,38  | 13,85 | 13,78 |
| 210      |             | 63,12             | 9,20  | 13,88 | 13,81 |
| 240      |             | 63,21             | 9,06  | 13,90 | 13,83 |
| 2x400 L  |             | 10                | 47,90 | 30,05 | 9,48  |
|          | 20          | 54,05             | 21,07 | 10,70 | 14,19 |
|          | 30          | 56,46             | 17,54 | 11,17 | 14,82 |
|          | 40          | 57,76             | 15,65 | 11,43 | 15,16 |
|          | 50          | 58,56             | 14,48 | 11,59 | 15,37 |
|          | 60          | 59,11             | 13,68 | 11,70 | 15,52 |
|          | 90          | 60,05             | 12,31 | 11,88 | 15,76 |
|          | 120         | 60,52             | 11,61 | 11,98 | 15,89 |
|          | 150         | 60,82             | 11,18 | 12,04 | 15,97 |
|          | 180         | 61,01             | 10,90 | 12,07 | 16,02 |
|          | 210         | 61,15             | 10,69 | 12,10 | 16,05 |
|          | 240         | 61,26             | 10,54 | 12,12 | 16,08 |

FRI = fração de investimento; CMP = custo de matéria-prima; COP = custo com operadores; CUT = custo de utilidades; CUM = custo de manufatura.

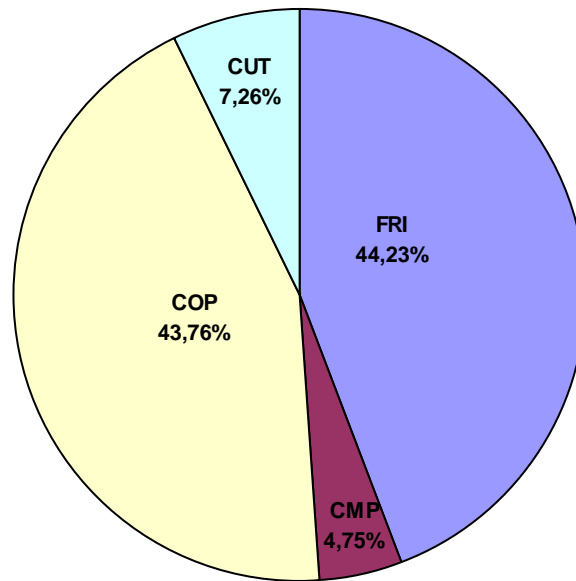


Figura 24. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 2x50 L a 150 bar e 30 °C e 240 minutos de funcionamento.

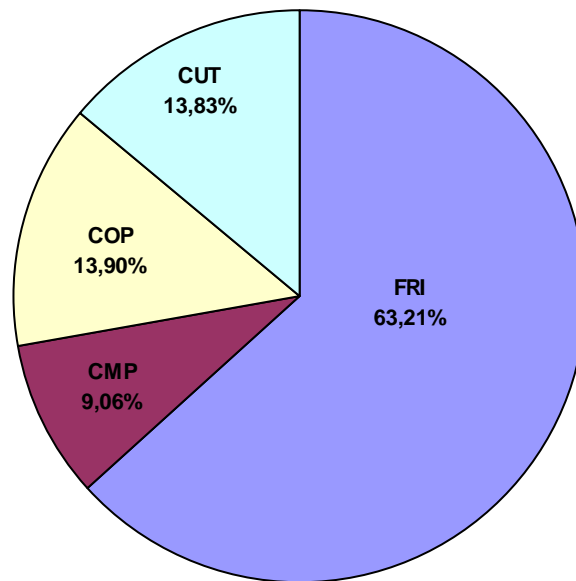


Figura 25. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 3x300 L a 150 bar e 30 °C e 240 minutos de funcionamento.

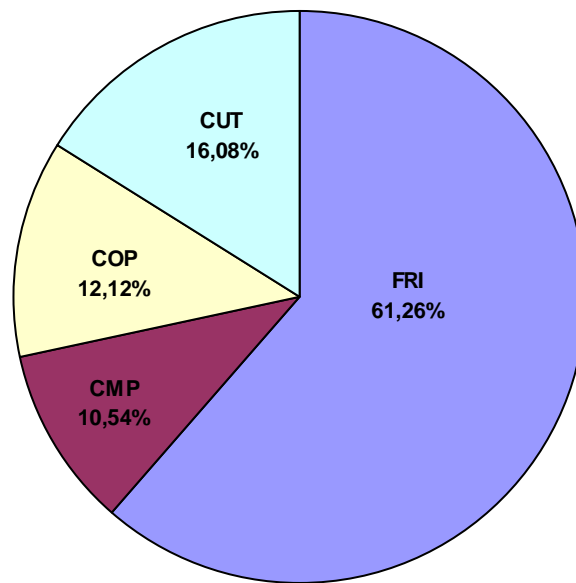


Figura 26. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 2x400 L a 150 bar e 30 °C e 240 minutos de funcionamento.

Tabela 13. Custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 200 bar e 40 °C

| Extrator | Tempo de ESC (min) | FRI (US\$/ano) | CMP (US\$/ano) | COP (US\$/ano) | CUT (US\$/ano) | CUM (US\$)   |
|----------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| 2x50 L   | 20                 | 121.481,50     | 33.491,34      | 120.200,67     | 27.252,26      | 439.792,83   |
|          | 40                 | 121.481,50     | 24.449,34      | 120.200,67     | 27.252,26      | 428.671,17   |
|          | 60                 | 121.481,50     | 21.435,33      | 120.200,67     | 27.252,26      | 424.963,94   |
|          | 90                 | 121.481,50     | 19.426,00      | 120.200,67     | 27.252,26      | 422.492,46   |
|          | 120                | 121.481,50     | 18.421,33      | 120.200,67     | 27.252,26      | 421.256,72   |
|          | 150                | 121.481,50     | 17.818,53      | 120.200,67     | 27.252,26      | 420.515,28   |
|          | 180                | 121.481,50     | 17.416,67      | 120.200,67     | 27.252,26      | 420.020,99   |
|          | 210                | 121.481,50     | 17.129,62      | 120.200,67     | 27.252,26      | 419.667,92   |
|          | 240                | 121.481,50     | 16.914,33      | 120.200,67     | 27.252,26      | 419.403,11   |
| 3x300 L  | 20                 | 546.666,60     | 200.950,68     | 120.200,67     | 163.518,24     | 942.631,25   |
|          | 40                 | 546.666,60     | 146.698,66     | 120.200,67     | 163.518,24     | 875.901,26   |
|          | 60                 | 546.666,60     | 128.614,66     | 120.200,67     | 163.518,24     | 853.657,94   |
|          | 90                 | 546.666,60     | 116.558,64     | 120.200,67     | 163.518,24     | 838.829,04   |
|          | 120                | 546.666,60     | 110.530,64     | 120.200,67     | 163.518,24     | 831.414,60   |
|          | 150                | 546.666,60     | 106.913,85     | 120.200,67     | 163.518,24     | 826.965,95   |
|          | 180                | 546.666,60     | 104.502,65     | 120.200,67     | 163.518,24     | 824.000,17   |
|          | 210                | 546.666,60     | 102.780,36     | 120.200,67     | 163.518,24     | 821.881,75   |
|          | 240                | 546.666,60     | 101.488,64     | 120.200,67     | 163.518,24     | 820.292,94   |
| 2x400 L  | 20                 | 607.407,40     | 267.934,24     | 120.200,67     | 218.024,32     | 1.110.528,71 |
|          | 40                 | 607.407,40     | 195.598,21     | 120.200,67     | 218.024,32     | 1.021.555,39 |
|          | 60                 | 607.407,40     | 171.486,20     | 120.200,67     | 218.024,32     | 991.897,62   |
|          | 90                 | 607.407,40     | 155.411,53     | 120.200,67     | 218.024,32     | 972.125,77   |
|          | 120                | 607.407,40     | 147.374,19     | 120.200,67     | 218.024,32     | 962.239,85   |
|          | 150                | 607.407,40     | 142.551,79     | 120.200,67     | 218.024,32     | 956.308,29   |
|          | 180                | 607.407,40     | 139.336,85     | 120.200,67     | 218.024,32     | 952.353,92   |
|          | 210                | 607.407,40     | 137.040,48     | 120.200,67     | 218.024,32     | 949.529,38   |
|          | 240                | 607.407,40     | 135.318,19     | 120.200,67     | 218.024,32     | 947.410,97   |

FRI = fração de investimento; CMP = custo de matéria-prima; COP = custo com operadores; CUT = custo de utilidades; CUM = custo de manufatura.

Tabela 14. % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 200 bar e 40 °C.

| Extrator | Tempo (min) | % de CUM - 200/40 |       |       |       |
|----------|-------------|-------------------|-------|-------|-------|
|          |             | FRI               | CMP   | COP   | CUT   |
| 2x50 L   | 10          | 37,90             | 16,09 | 37,50 | 8,50  |
|          | 20          | 40,17             | 11,07 | 39,75 | 9,01  |
|          | 30          | 40,99             | 9,27  | 40,55 | 9,19  |
|          | 40          | 41,41             | 8,33  | 40,97 | 9,29  |
|          | 50          | 41,66             | 7,77  | 41,22 | 9,35  |
|          | 60          | 41,84             | 7,38  | 41,40 | 9,39  |
|          | 90          | 42,13             | 6,74  | 41,68 | 9,45  |
|          | 120         | 42,28             | 6,41  | 41,83 | 9,48  |
|          | 150         | 42,36             | 6,21  | 41,92 | 9,50  |
|          | 180         | 42,42             | 6,08  | 41,98 | 9,52  |
|          | 210         | 42,47             | 5,99  | 42,02 | 9,53  |
|          | 240         | 42,50             | 5,92  | 42,05 | 9,53  |
| 3x300 L  | 10          | 47,96             | 27,15 | 10,55 | 14,35 |
|          | 20          | 53,01             | 19,48 | 11,65 | 15,85 |
|          | 30          | 54,93             | 16,56 | 12,08 | 16,43 |
|          | 40          | 55,95             | 15,01 | 12,30 | 16,74 |
|          | 50          | 56,58             | 14,06 | 12,44 | 16,92 |
|          | 60          | 57,00             | 13,41 | 12,53 | 17,05 |
|          | 90          | 57,73             | 12,31 | 12,69 | 17,27 |
|          | 120         | 58,10             | 11,75 | 12,77 | 17,38 |
|          | 150         | 58,32             | 11,41 | 12,82 | 17,45 |
|          | 180         | 58,47             | 11,18 | 12,86 | 17,49 |
|          | 210         | 58,58             | 11,01 | 12,88 | 17,52 |
|          | 240         | 58,66             | 10,89 | 12,90 | 17,55 |
| 2x400 L  | 10          | 44,72             | 30,38 | 8,65  | 16,05 |
|          | 20          | 50,05             | 22,08 | 9,90  | 17,97 |
|          | 30          | 52,12             | 18,85 | 10,31 | 18,71 |
|          | 40          | 53,22             | 17,14 | 10,53 | 19,10 |
|          | 50          | 53,91             | 16,08 | 10,67 | 19,35 |
|          | 60          | 54,37             | 15,35 | 10,76 | 19,52 |
|          | 90          | 55,17             | 14,11 | 10,92 | 19,80 |
|          | 120         | 55,57             | 13,48 | 11,00 | 19,95 |
|          | 150         | 55,82             | 13,10 | 11,05 | 20,04 |
|          | 180         | 55,98             | 12,84 | 11,08 | 20,09 |
|          | 210         | 56,10             | 12,65 | 11,10 | 20,14 |
|          | 240         | 56,19             | 12,52 | 11,12 | 20,17 |

FRI = fração de investimento; CMP = custo de matéria-prima; COP = custo com operadores; CUT = custo de utilidades; CUM = custo de manufatura.

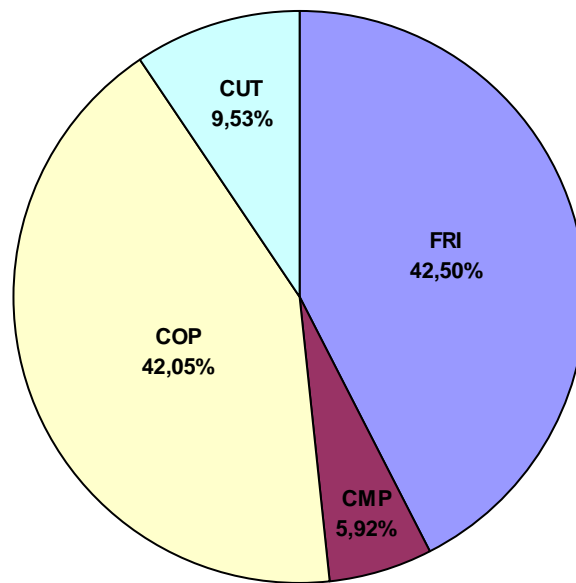


Figura 27. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 2x50 L a 200 bar e 40 °C e 240 minutos de funcionamento.

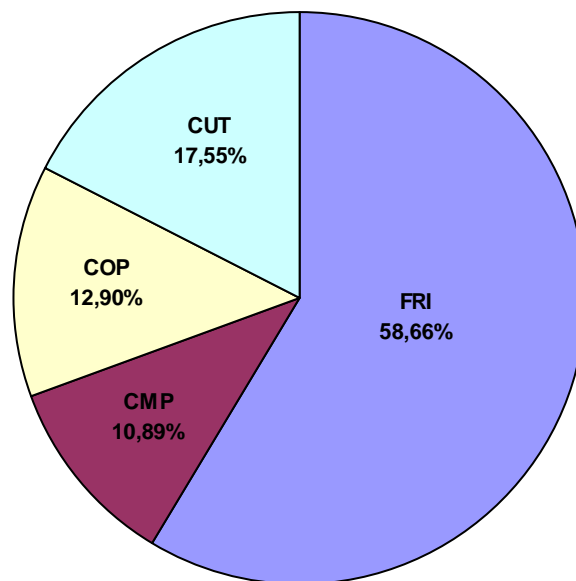


Figura 28. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 3x300 L a 200 bar e 40 °C e 240 minutos de funcionamento.



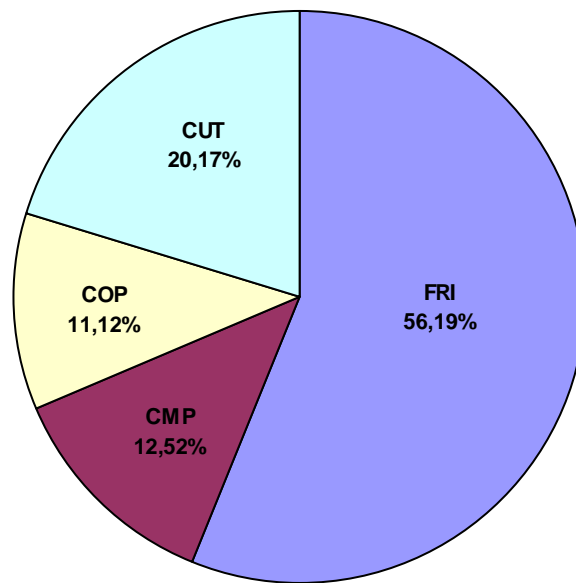


Figura 29. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 2x400 L a 200 bar e 40 °C e 240 minutos de funcionamento.

Tabela 15. Custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 250 bar e 40 °C

| Extrator | Tempo de ESC (min) | FRI (US\$/ano) | CMP (US\$/ano) | COP (US\$/ano) | CUT (US\$/ano) | CUM (US\$)   |
|----------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| 2x50 L   | 20                 | 121.481,50     | 132.956,58     | 120.200,67     | 209.412,04     | 786.191,61   |
|          | 40                 | 121.481,50     | 124.266,57     | 120.200,67     | 209.412,04     | 775.502,90   |
|          | 60                 | 121.481,50     | 121.369,90     | 120.200,67     | 209.412,04     | 771.939,99   |
|          | 90                 | 121.481,50     | 119.438,79     | 120.200,67     | 209.412,04     | 769.564,73   |
|          | 120                | 121.481,50     | 118.473,24     | 120.200,67     | 209.412,04     | 768.377,10   |
|          | 150                | 121.481,50     | 117.893,90     | 120.200,67     | 209.412,04     | 767.664,51   |
|          | 180                | 121.481,50     | 117.507,68     | 120.200,67     | 209.412,04     | 767.189,46   |
|          | 210                | 121.481,50     | 117.231,81     | 120.200,67     | 209.412,04     | 766.850,14   |
|          | 240                | 121.481,50     | 117.024,90     | 120.200,67     | 209.412,04     | 766.595,64   |
| 3x300 L  | 20                 | 546.666,60     | 797.739,44     | 120.200,67     | 1.256.472,25   | 3.021.014,85 |
|          | 40                 | 546.666,60     | 745.599,42     | 120.200,67     | 1.256.472,25   | 2.956.882,63 |
|          | 60                 | 546.666,60     | 728.219,42     | 120.200,67     | 1.256.472,25   | 2.935.505,23 |
|          | 90                 | 546.666,60     | 716.632,74     | 120.200,67     | 1.256.472,25   | 2.921.253,61 |
|          | 120                | 546.666,60     | 710.839,40     | 120.200,67     | 1.256.472,25   | 2.914.127,81 |
|          | 150                | 546.666,60     | 707.363,40     | 120.200,67     | 1.256.472,25   | 2.909.852,33 |
|          | 180                | 546.666,60     | 705.046,07     | 120.200,67     | 1.256.472,25   | 2.907.002,01 |
|          | 210                | 546.666,60     | 703.390,83     | 120.200,67     | 1.256.472,25   | 2.904.966,06 |
|          | 240                | 546.666,60     | 702.149,40     | 120.200,67     | 1.256.472,25   | 2.903.439,11 |
| 2x400 L  | 20                 | 607.407,40     | 1.063.652,61   | 120.200,67     | 1.675.296,33   | 3.881.706,87 |
|          | 40                 | 607.407,40     | 994.132,58     | 120.200,67     | 1.675.296,33   | 3.796.197,24 |
|          | 60                 | 607.407,40     | 970.959,24     | 120.200,67     | 1.675.296,33   | 3.767.694,03 |
|          | 90                 | 607.407,40     | 955.510,35     | 120.200,67     | 1.675.296,33   | 3.748.691,90 |
|          | 120                | 607.407,40     | 947.785,90     | 120.200,67     | 1.675.296,33   | 3.739.190,82 |
|          | 150                | 607.407,40     | 943.151,23     | 120.200,67     | 1.675.296,33   | 3.733.490,18 |
|          | 180                | 607.407,40     | 940.061,46     | 120.200,67     | 1.675.296,33   | 3.729.689,76 |
|          | 210                | 607.407,40     | 937.854,47     | 120.200,67     | 1.675.296,33   | 3.726.975,16 |
|          | 240                | 607.407,40     | 936.199,23     | 120.200,67     | 1.675.296,33   | 3.724.939,22 |

FRI = fração de investimento; CMP = custo de matéria-prima; COP = custo com operadores; CUT = custo de utilidades; CUM = custo de manufatura.

Tabela 16. % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 250 bar e 40 °C.

| Extrator | Tempo (min) | % de CUM - 250/40 |       |       |       |
|----------|-------------|-------------------|-------|-------|-------|
|          |             | FRI               | CMP   | COP   | CUT   |
| 2x50 L   | 10          | 20,20             | 25,00 | 19,99 | 34,82 |
|          | 20          | 20,80             | 22,76 | 20,58 | 35,86 |
|          | 30          | 21,01             | 21,99 | 20,79 | 36,21 |
|          | 40          | 21,11             | 21,60 | 20,89 | 36,40 |
|          | 50          | 21,18             | 21,36 | 20,95 | 36,51 |
|          | 60          | 21,22             | 21,20 | 21,00 | 36,58 |
|          | 90          | 21,29             | 20,93 | 21,07 | 36,70 |
|          | 120         | 21,33             | 20,80 | 21,10 | 36,77 |
|          | 150         | 21,35             | 20,72 | 21,13 | 36,80 |
|          | 180         | 21,36             | 20,67 | 21,14 | 36,83 |
|          | 210         | 21,38             | 20,63 | 21,15 | 36,85 |
|          | 240         | 21,38             | 20,60 | 21,16 | 36,86 |
| 3x300 L  | 10          | 19,35             | 31,93 | 4,25  | 44,47 |
|          | 20          | 20,09             | 29,32 | 4,42  | 46,18 |
|          | 30          | 20,35             | 28,40 | 4,47  | 46,77 |
|          | 40          | 20,48             | 27,94 | 4,50  | 47,08 |
|          | 50          | 20,56             | 27,65 | 4,52  | 47,26 |
|          | 60          | 20,62             | 27,46 | 4,53  | 47,39 |
|          | 90          | 20,71             | 27,15 | 4,55  | 47,59 |
|          | 120         | 20,75             | 26,99 | 4,56  | 47,70 |
|          | 150         | 20,78             | 26,89 | 4,57  | 47,76 |
|          | 180         | 20,80             | 26,82 | 4,57  | 47,80 |
|          | 210         | 20,81             | 26,78 | 4,58  | 47,83 |
|          | 240         | 20,82             | 26,74 | 4,58  | 47,85 |
| 2x400 L  | 10          | 15,73             | 32,61 | 3,46  | 48,21 |
|          | 20          | 16,22             | 30,52 | 3,57  | 49,70 |
|          | 30          | 16,39             | 29,80 | 3,60  | 50,21 |
|          | 40          | 16,47             | 29,43 | 3,62  | 50,48 |
|          | 50          | 16,52             | 29,21 | 3,63  | 50,64 |
|          | 60          | 16,56             | 29,06 | 3,64  | 50,74 |
|          | 90          | 16,62             | 28,81 | 3,65  | 50,92 |
|          | 120         | 16,65             | 28,68 | 3,66  | 51,01 |
|          | 150         | 16,66             | 28,61 | 3,66  | 51,07 |
|          | 180         | 16,67             | 28,56 | 3,67  | 51,10 |
|          | 210         | 16,68             | 28,52 | 3,67  | 51,13 |
|          | 240         | 16,69             | 28,49 | 3,67  | 51,15 |

FRI = fração de investimento; CMP = custo de matéria-prima; COP = custo com operadores; CUT = custo de utilidades; CUM = custo de manufatura.

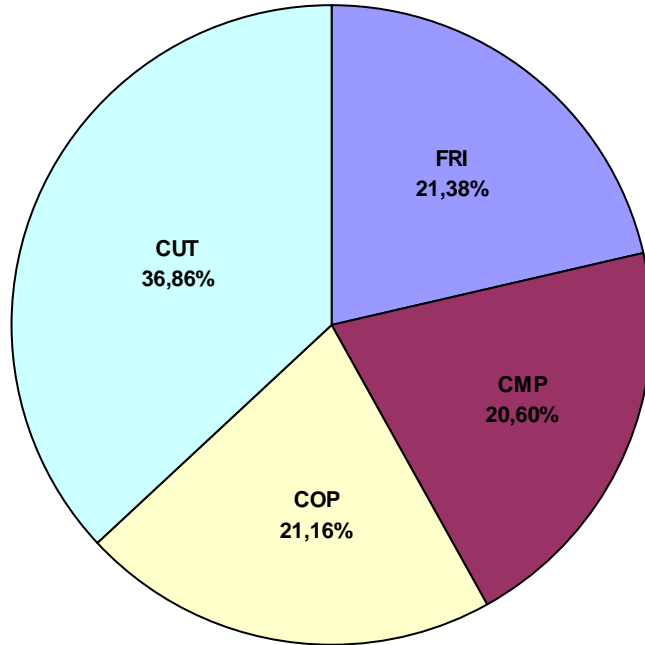


Figura 30. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 2x50 L a 250 bar e 40 °C e 240 minutos de funcionamento.

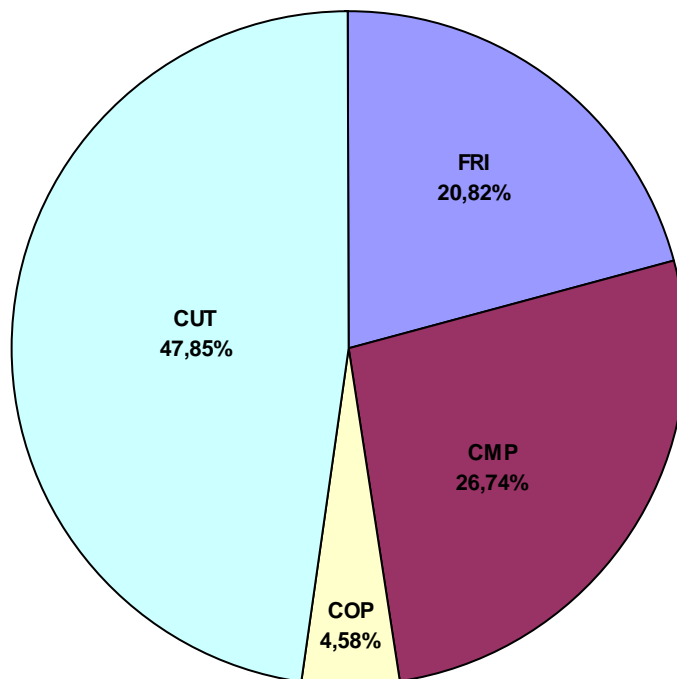


Figura 31. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 3x300 L a 250 bar e 40 °C e 240 minutos de funcionamento.

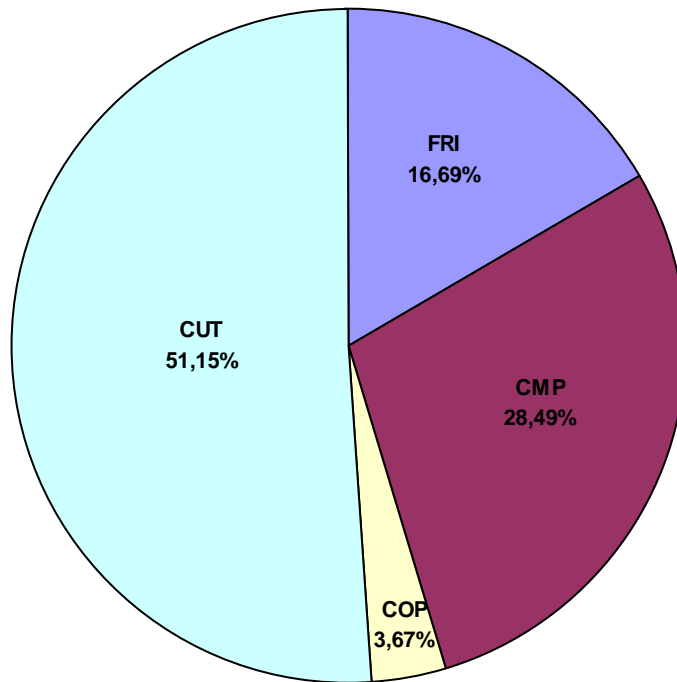


Figura 32. Diagrama de % de custos estimados do processo de ESC de resíduos de sardinha para um extrator 2x400 L a 250 bar e 40 °C e 240 minutos de funcionamento.

Tabela 17. Custo específico estimado (US\$/kg) do processo de ESC de resíduos de sardinha avaliando tempos de extração e extratores diferentes a 150 bar e 30 °C, 200 bar e 40 °C e 250 bar e 40 °C.

| Extrator | Tempo (min) | Custo Específico (US\$/kg) |               |               |
|----------|-------------|----------------------------|---------------|---------------|
|          |             | 150 bar/30 °C              | 200 bar/40 °C | 250 bar/40 °C |
| 2x50 L   | 20          | -                          | 18,77         | 7,45          |
|          | 30          | 17,92                      | 18,63         | 10,05         |
|          | 40          | 19,20                      | 18,49         | 12,64         |
|          | 60          | 20,47                      | 18,98         | 17,85         |
|          | 90          | 23,49                      | 21,09         | 25,93         |
|          | 120         | 27,44                      | 23,08         | 33,56         |
|          | 150         | 32,62                      | 26,69         | 40,96         |
|          | 180         | 38,23                      | 31,42         | 47,83         |
|          | 210         | 44,22                      | 36,19         | 55,05         |
|          | 240         | 49,76                      | 40,84         | 61,82         |
| 3x300 L  | 20          | -                          | 10,67         | 5,79          |
|          | 30          | 9,72                       | 10,47         | 7,78          |
|          | 40          | 10,31                      | 10,26         | 9,77          |
|          | 60          | 10,90                      | 10,45         | 13,78         |
|          | 90          | 12,43                      | 11,54         | 20,00         |
|          | 120         | 14,47                      | 12,60         | 25,87         |
|          | 150         | 17,17                      | 14,54         | 31,57         |
|          | 180         | 20,09                      | 17,10         | 36,85         |
|          | 210         | 23,22                      | 19,67         | 42,41         |
|          | 240         | 26,11                      | 22,19         | 47,62         |
| 2x400 L  | 20          | -                          | 9,41          | 5,53          |
|          | 30          | 8,45                       | 9,20          | 7,43          |
|          | 40          | 8,93                       | 8,99          | 9,33          |
|          | 60          | 9,42                       | 9,13          | 13,15         |
|          | 90          | 10,72                      | 10,07         | 19,08         |
|          | 120         | 12,46                      | 10,97         | 24,68         |
|          | 150         | 14,78                      | 12,66         | 30,11         |
|          | 180         | 17,29                      | 14,88         | 35,15         |
|          | 210         | 19,97                      | 17,12         | 40,45         |
|          | 240         | 22,45                      | 19,31         | 45,42         |

Os dados das Tabelas 11 a 17 apresentaram os dados dos custos estimados em cada condição de ESC de óleo de resíduos de sardinha. A fração de investimento (FRI) é dependente do custo do equipamento, o custo com operadores (COP) depende do que o equipamento considerado requer, o custo de utilidades (CUT) depende somente do custo de cada utilidade necessária para o funcionamento de ESC (custo com energia para funcionamento de bomba, água de resfriamento, entre outros), o custo de matéria-prima (CMP) é influenciado pelo tempo, pois se este for menor, maior será o número de extrações realizadas e maior será a quantidade de matéria-prima que precisará de pré-tratamento (moagem e secagem), além da maior massa de CO<sub>2</sub> de reposição, pois a perda de CO<sub>2</sub> é considerada como por dissolução no extrato após a separação ou nas partículas da matriz. Desta forma, observa-se que o tempo de ESC somente influenciou no CMP e não nos demais custos.

Nas Tabelas 11, 12, 13 e 14 observa-se que a fração de investimento (FRI) apresenta 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. Situação adversa pode-se observar nas Tabelas 15 e 16, onde o custo de utilidades (CUT) foi superior à fração de investimento (FRI), contrariando a ideia de que o equipamento é sempre o principal fator econômico da unidade de extração. Este elevado índice pode ser relativo à alta pressão utilizada no equipamento a fim de obter os melhores rendimentos, conseqüentemente, maior custo energético para que haja esta condição. Além disso, nos extratores de 300 L e 400 L, observa-se mais custo de matéria-prima (CMP) em relação ao investimento inicial (FRI) devido à alta vazão do solvente utilizado e das condições de pré-tratamento.

Os altos investimentos com equipamentos e utilidades acontecem principalmente pela necessidade de serem feitos de materiais resistentes às altas pressões empregadas no processo e a necessidade de um bom aporte energético para o funcionamento da bomba, com água de resfriamento e vapor saturado.

O custo com tratamento de resíduos (CTR) foi considerado nulo (Tabelas 11 a 17) baseado no princípio que o dióxido de carbono está em reciclo com perda mínima (2 %) e a matriz pode ser utilizada para outros fins, como ração animal.

As Figuras 33, 34 e 35 apresentam os custos de manufatura (CUM) em função do equipamento e tempo utilizado, para cada condição de ESC. Pode-se observar que os maiores custos de manufatura (CUM), assim como os custos de matéria-prima (CMP), ocorrem nos tempos iniciais de extração. Os extratores de maior capacidade (400 L) são os que apresentam maiores CUM, seguidos pelos de 300 L e os de menor capacidade (50 L), e todas as condições

seguiram nesta tendência, porém com magnitudes diferentes para os três tipos de equipamentos.

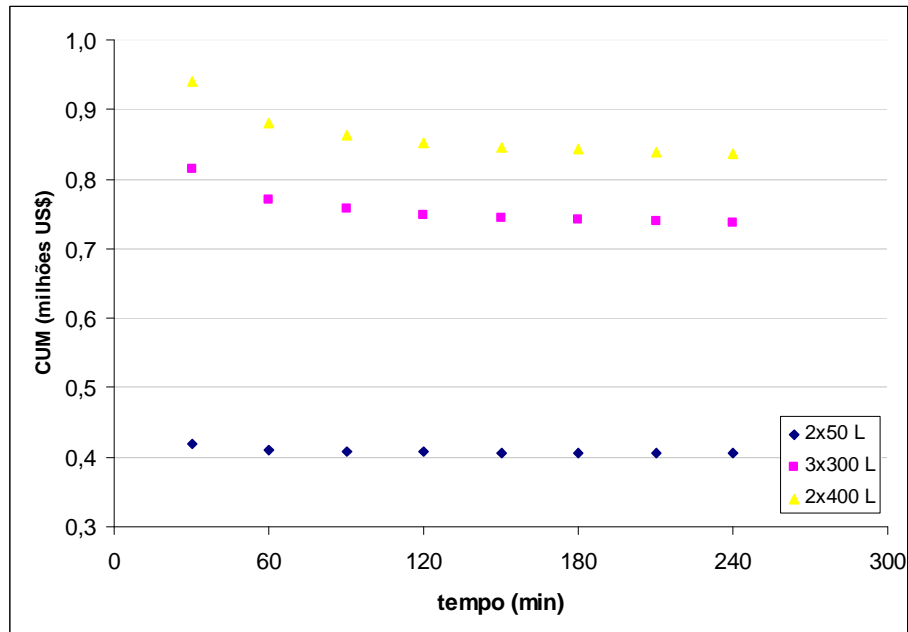


Figura 33. Custo de manufatura (CUM) de ESC de óleo de resíduos de sardinha a 150 bar e 30°C, em função do tempo de extração e do tipo de unidade extratora

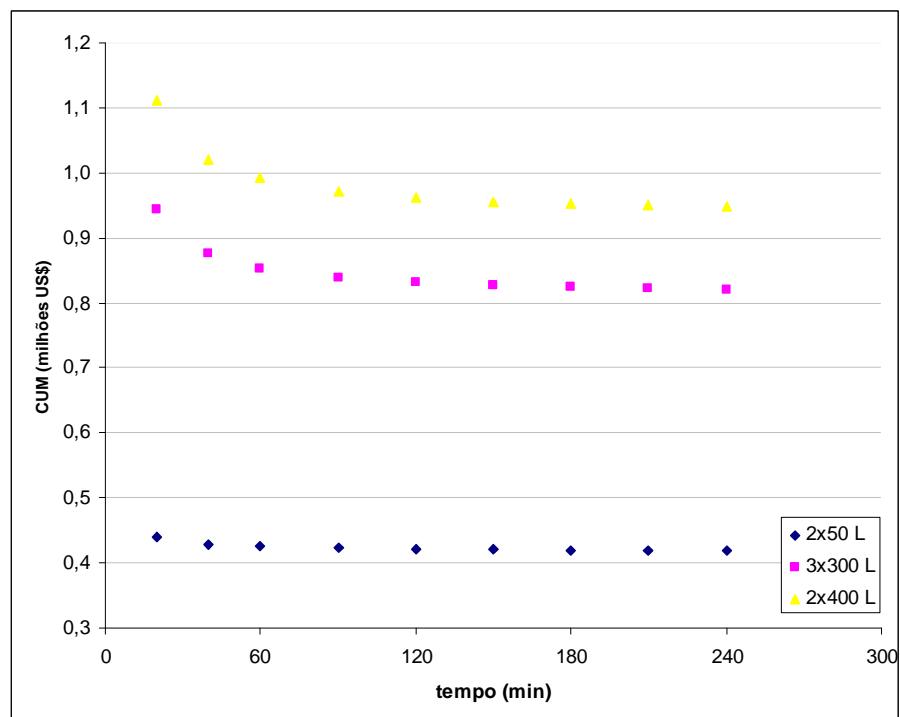


Figura 34. Custo de manufatura (CUM) de ESC de óleo de resíduos de sardinha a 200 bar e 40°C, em função do tempo de extração e do tipo de unidade extratora



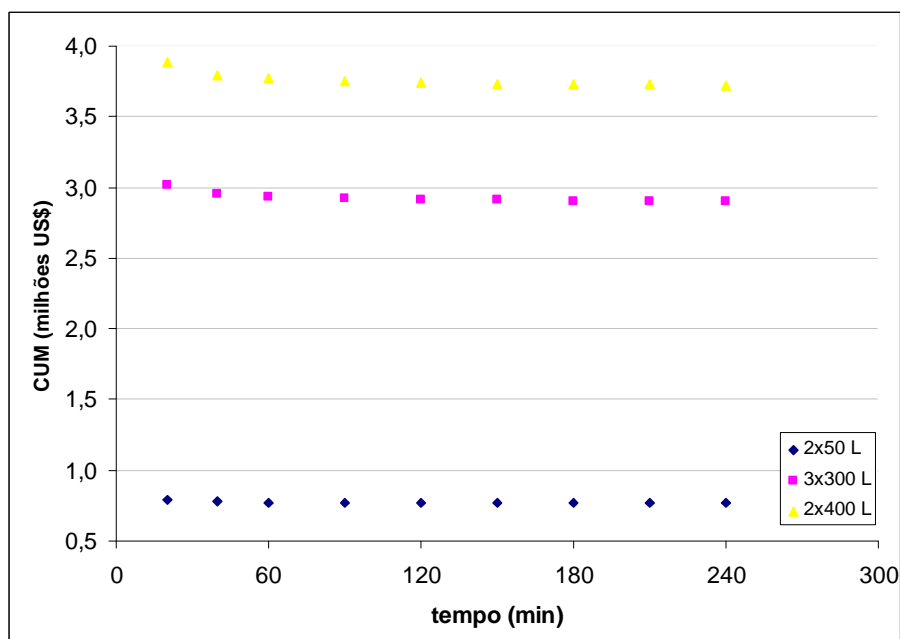


Figura 35. Custo de manufatura (CUM) de ESC de óleo de resíduos de sardinha a 250 bar e 40°C, em função do tempo de extração e do tipo de unidade extratora

O extrator com 2 colunas de 400 L apresentou o CUM mais alto para todos os tempos avaliados, sendo o menor obtido em 240 minutos, enquanto o equipamento com 2 colunas de 50 L apresentou os menores CUM. Como observado nas Tabelas 11, 13 e 15, a FRI é a mesma para todas as condições de pressão/temperatura e as diferenças entre o extrator de 3 x 300 L e 2 x 400 L não são muito expressivas. O CMP e o CUT são mais elevados no equipamento de 2 x 400 L porque a massa total de dióxido de carbono utilizada é maior quando se opera com extratores mais volumosos, e também há maiores gastos de energia com utilidades, que conseqüentemente, elevam o CUM. O COP foi o mesmo para todas as condições, pois considerou-se jornadas de trabalho diárias e ininterruptas.

As Figuras 36, 37 e 38 apresentam os custos específicos da ESC do óleo de resíduos de sardinha de acordo com cada condição estabelecida. Pode-se observar que o comportamento do custo específico com o tempo de ESC foi o inverso ao do CUM apresentado nas Figuras 33, 34 e 35.

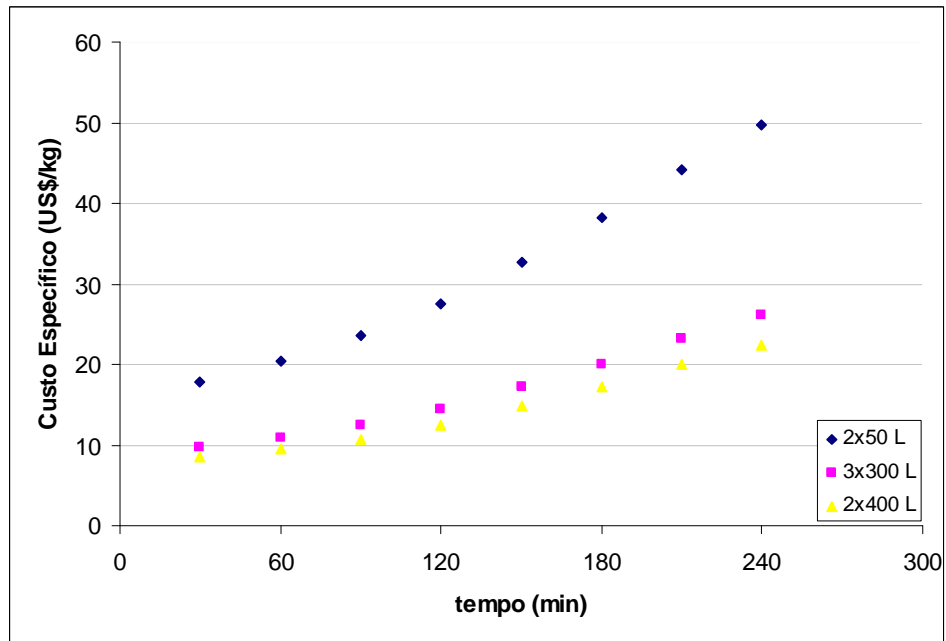


Figura 36. Custo específico do óleo de resíduo de sardinha em função do tempo de extração e do tipo de extrator utilizado a 150 bar e 30 °C

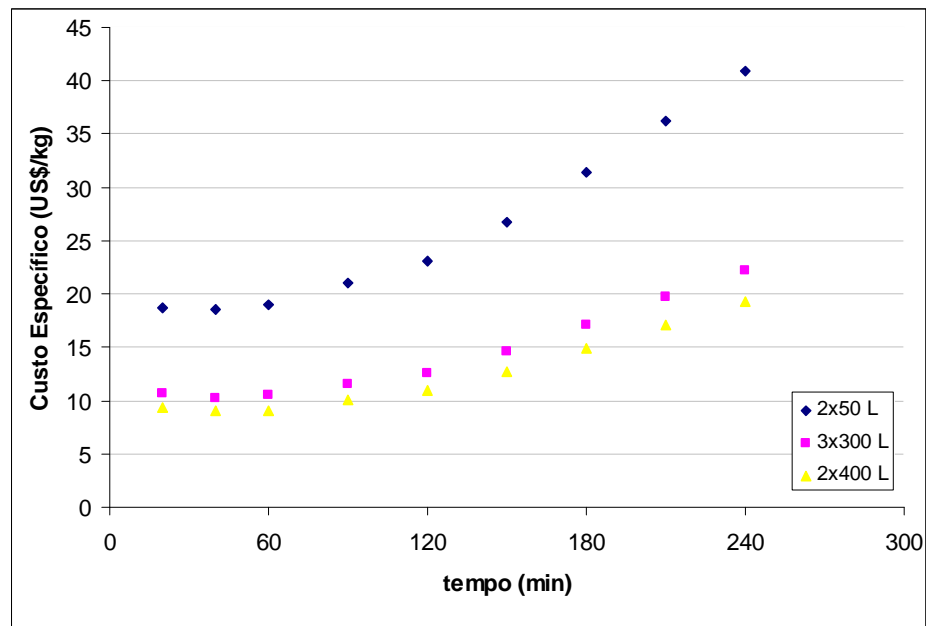


Figura 37. Custo específico do óleo de resíduo de sardinha em função do tempo de extração e do tipo de extrator utilizado a 200 bar e 40 °C

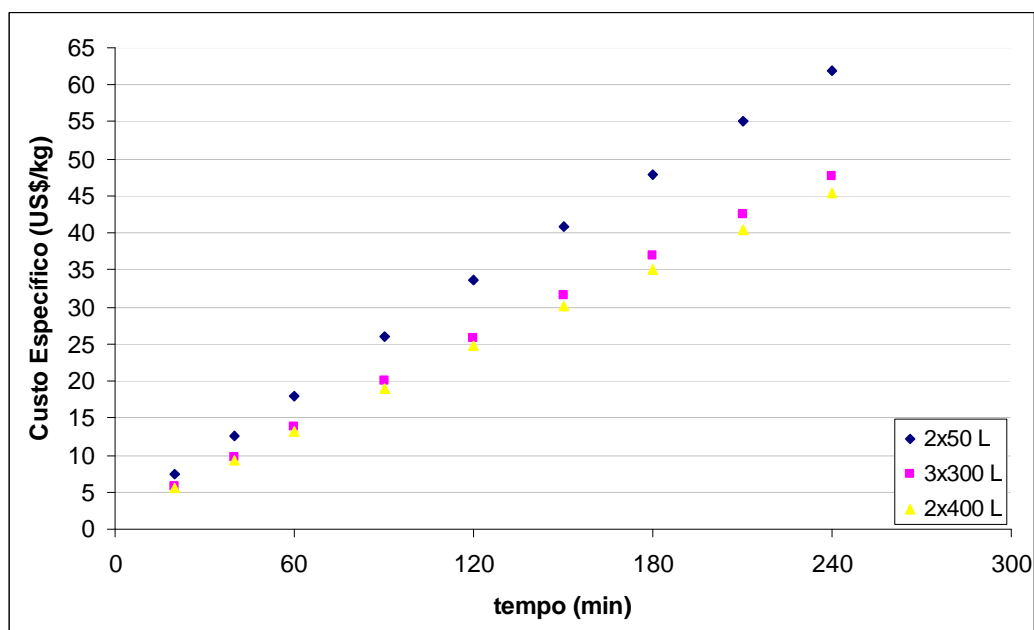


Figura 38. Custo específico do óleo de resíduo de sardinha em função do tempo de extração e do tipo de extrator utilizado a 250 bar e 40 °C

O custo específico é a estimativa do valor gasto para a produção de 1 kg de extrato. Na análise dos custos específicos em função das condições de pressão e temperatura, verifica-se que o menor deles encontra-se na condição de 250 bar e 40 °C (Tabela 17) nos primeiros minutos de ESC. Para o extrator 2 x 50 L, os primeiros 60 minutos apresentam menor custo, enquanto que no extrator 3 x 300 L, são 40 minutos e no extrator 2 x 400 L são 30 minutos. A partir destes tempos, a condição de 200 bar e 40 °C acaba sendo a condição de menor custo específico em até 240 minutos de ESC (Tabela 17).

Analisando o custo específico em função do tipo de extrator, o equipamento com 2 colunas de 400 L apresentou o menor custo específico dentre as três condições pressão/temperatura em 240 minutos de ESC (Tabela 17 – Figuras 36, 37 e 38).

O custo específico na Figura 37 (200 bar e 40 °C) apresentou um ponto de mínimo, onde este representa o menor custo dentre os tempos de ESC para cada tipo de extrator, acontecendo aproximadamente em 40 minutos de extração. Tal comportamento não aconteceu nas Figuras 36 e 38, o que indica que o ponto de mínimo nas condições de 150 bar/30 °C e 250 bar/40 °C de está abaixo dos 30 minutos e 20 minutos, respectivamente.

O tempo de ESC e o rendimento de óleo em função do tempo são 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.

Os valores de mercado mundial para o óleo de peixe bruto refinado variam entre US\$ 1,00 e US\$ 100,00 por kg de óleo, custos estes, que estão na faixa de custo específico apresentado pelo óleo de resíduo de sardinha nos três tipos de extratores (entre US\$ 5,53/kg<sub>óleo</sub> e US\$ 61,82/kg<sub>óleo</sub>), dependendo da procedência do mesmo. O preço médio do óleo importado na forma bruta de países produtores como Índia e China, varia entre US\$ 3,00/kg<sub>óleo</sub> a US\$ 5,30/kg<sub>óleo</sub> (HONGHAO, 2010; MUKKA, 2010; XUNDA, 2010) e US\$ 7,50/kg<sub>óleo</sub> a US\$ 45,00/kg<sub>óleo</sub>, respectivamente (BOOM 2010; JANATHA, 2010; SAI, 2010). Na Tailândia exporta-se óleo de peixe cru por, em média, US\$ 4,35/kg<sub>óleo</sub> (T.C., 2010). O óleo de peixe na sua forma refinada é comercializado no Brasil em três diferentes formas, com preço médio diferenciado. Para procedência humana em média custa US\$ 9,80/kg<sub>óleo</sub>, para ração em torno de US\$ 8,34/kg<sub>óleo</sub> e com alta concentração de ômega-3, cerca de US\$ 10,80/kg<sub>óleo</sub> (ABOISSA, 2010; CAMPESTRE, 2010).

O valor de mercado dos produtos pode variar em função da composição dos extratos, de forma que produtos com maior teor de ácidos graxos poliinsaturados tenham maior valor agregado, contribuindo para a viabilidade do processo pelo qual são obtidos. Deve-se salientar que se o produto for adquirido junto ao mercado externo, no custo final ainda entram taxas de impostos de importação, transporte internacional, taxas para importação e registro do produto junto aos órgãos federais, impostos para venda no mercado interno, taxa de licenciamento e outros, que acabam sendo diferenciados. Desta forma, considera-se que o processo de ESC de óleo de resíduos de sardinha com fins de aplicação industrial nas condições estudadas é viável economicamente.

Dentre as avaliações de custo realizadas, pode-se dizer que o processo à 200 bar e 40 °C utilizando entre 40 e 90 minutos de ESC e equipamento de 3 colunas de 300 L é o mais viável, com custo específico entre US\$ 8,99/kg<sub>óleo</sub> e US\$ 10,07/kg<sub>óleo</sub> sendo que o preço comercial do óleo de peixe no Brasil, é próximo a estes valores (para consumo humano, ração e rico em ômega-3).

## 6 CONCLUSÃO

O uso do resíduo industrial de sardinha na obtenção de ácidos graxos poliinsaturados pela extração supercrítica e pela extração com solvente orgânico é adequado.

O Soxhlet possui grande poder de extração de óleo de resíduo de sardinha, extraindo elevados teores de ácidos graxos poliinsaturados, porém com pouca seletividade .

Na tecnologia supercrítica, as maiores pressões de operação proporcionam maiores rendimentos de extração, de ácidos graxos poliinsaturados e EPA+DHA.

Os modelos de Sovová (1994) e Martínez et al. (2003) ajustaram-se bem na cinética de ESC de óleo de resíduos de sardinha. Os parâmetros de modelagem de ESC indicaram que a convecção é mais representativa que a difusão no processo, podendo-se realizar projetos de escala industrial através da predição de curvas.

A utilização da tecnologia supercrítica na obtenção do óleo de resíduo de sardinha para uso industrial é economicamente viável e apresenta vantagens ambientais por ser uma tecnologia limpa, ou seja, elimina resíduos.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões relevantes para futuros trabalhos com resíduos de sardinha, podem ser destacados os seguintes itens:

- Identificação e seleção das espécies de sardinha do local onde foi obtido a matéria-prima;
- Estudo da preparação da matéria-prima visando a máxima preservação de suas características físico-químicas e avaliação da qualidade do óleo extraído;
- Fracionamento dos extratos obtidos, visando a purificação dos ácidos graxos poliinsaturados;
- Estudo de outras condições de cinética, afim de investigar a influência de parâmetros operacionais como vazão de solvente, diâmetro de partícula, bem como a utilização de co-solventes;
- Avaliação de propostas para ampliação de escala e aplicação de outros modelos matemáticos na extração do óleo;
- Desenvolvimento de um produto alimentício com aplicação do óleo de resíduo de sardinha ou enriquecido nutricionalmente pelo mesmo, obtido por ESC e testado pela análise sensorial;
- Atualização dos dados do *software* Tecanalysis para cálculo de custos;
- Avaliar o resíduo da extração do óleo para indicações de uso.

## 8 REFERÊNCIAS

ABOISSA, Aboissa óleos vegetais. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br>. Acesso em 20-out-2010.

ALMEIDA, P. P. *Extração de óleo essencial de hortelã (Mentha spicata L.) com misturas de solventes a alta pressão*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006. 114 p.

ANKALAN, E.; MÜLLER, A. *Extraction of caffeine and vanillin from drugs by supercritical carbon dioxide*. Pharmazie, v.50, p.364-365, 1995.

ARMSTRONG, S. G.; LEACH, D. N.; WYLLIE, S. G. *Nutritional evaluation of lipids in fish from temperature Australian waters*. J. Food Sci., v. 56, n. 4: p.1111 – 2, 1991.

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

ARRUDA, L. F. *Aproveitamento do resíduo do beneficiamento da tilápia do Nilo (Oreochromis niloticus) para obtenção de silagem e óleo como subprodutos*. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba. 78 p., 2004.

ARYEE, A. N. A.; SIMPSON, B. K. *Comparative studies on the yield and quality of solvent-extracted oil from salmon skin*. Journal of Food Engineering 92. p. 353-358, 2009.

ASHRAE. *Thermal properties of Food*. In. ASHRAE Refrigeration Handbook, p. 1-28, 1998.

BADOLATO, E. S. G; CARVALHO, J. B.; TAVARES, M. *Determinação do ácido eicosapentaenóico (EPA) em óleo de sardinha (Sardinella brasiliensis) brasileira e em suplementos alimentares à base de óleo de sardinha*. Rev. Inst. Adolfo Lutz, v.51, n. 1 e 2, p. 75-81, 1991

BADOLATO, E. S. G.; CARVALHO, J. B.; AMARAL MELLO, M. R. P. *Composição centesimal de ácidos graxos e valor calórico de cinco espécies de peixes marinhos nas diferentes estações do ano*. Rev. Inst. Adolfo Lutz, v. 54, n. 1, p. 27-35, 1994.

BELDA, M. C. R.; POURCHET-CAMPOS, M. A. *Ácidos graxos essenciais em nutrição: uma visão atualizada*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 11, n. 1, p. 5-35, 1991.

BIMBO, A. P. *The emerging marine oil industry*. JAOCS, v. 64, n. 5, may 1987.

BISCAIA, D. *Comparação entre tecnologia supercrítica e técnicas convencionais de extração para obtenção de extratos de própolis avaliados através de suas atividades biológicas*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007. 142 p.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à Química de Alimentos**. 2 ed. São Paulo: Varela. 1992.

BOOM, Boom Buying. Disponível em: <http://www.boombuying.com>. Acesso em 20-out-2010.

BROADHURST, C. L.; CUNNANE, S. C.; CRAWFORD, M.A. *Rift Valley lake fish and shell fish provided brain-specific nutritiun for early Homo*. British Journal of Nutrition, v. 2, p.757-761, 1998.

BRUNNER, G. **Gas extraction – an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes**. 1ª ed. Nova Iorque: Steinkopff Darmstadt Soringer, 1994.

BRUSCHI, F. L.F. *Rendimento, composição química e perfil de ácidos graxos de pescados e seus resíduos: uma comparação*. Curso de Oceanografia. Universidade do Vale do Itajaí. Itajaí, 2001.

CALHEIROS, M. N. *Extração de orizanol da borra de neutralização do óleo de farelo de arroz*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007. 105 p.

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.

CARRILHO, E.; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M. *Fluidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos*. Quím. Nova [online]. 2001, vol.24, n.4, pp. 509-515.

CASTRO, L. A. *Boletim de Bioquímica do pescado I – Composição química*. Bol. Téc. Inst. Pesca, v. 2, n. 2, p.1 -16, 1988.

CHAO, R. R. *Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of meat products and edible animal fats for cholesterol reduction*, in: J. W. King, G. R. List (Eds.), *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*. AOCS Press, Champaign, IL, 1996, p. 230-246.

CHEMISTRYLAND. Disponível em: <http://www.chemistryland.com/ElementarySchool/BuildingBlocks/Lipids.jpg>. Acesso em: 08-jul-2010.

CHRASTIL, F. J. *Solubility of solids and liquids ins supercritical gases*. Journal of Physical Chemistry 86. p. 3016-3021, 1982.

CHRISTIE, W. W. **Lipid analysis**. 2. ed. Inglaterra: Pergamon Press, 1982.

CONNOR, W. E. *The beneficial effects of omega-3 fatty acids: cardiovascular disease and neurodevelopment*. Current Opinion in Lipidology, v.8, p.1-3, 1997



CONNOR, W. E. *Importance of n-3 fatty acids in health and disease*. American Journal of Clinical Nutrition, 71, 171S-175S, 2000.

CUNNIF P. A., Official Methods of Analysis AOAC international: Association of Official Analytical Chemists 6th ed (1998).

CORRÊA, A. P. A. *Fracionamento de óleo de peixe com dióxido de carbono supercrítico*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Unicamp, Campinas. 2003. 90 p.

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.

DEVITTORI, C.; GUMY, D.; KUSY, A.; COLAROW, L.; BERTOLI, C.; LAMBELET, P. *Supercritical fluid extraction of oil from millet bran*. Journal of the American Oil Chemist's Society, 77. p.573-579, 2000.

DUNFORD, N. T.; GOTO, M; TEMELLI, F. *Modeling of oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> from atlantic macherel (Scomber scombus) at different moisture contents*. J. Supercritical Fluids 13, 1998, p. 303-309.

ESQUÍVEL, M. M.; BANDARRA, N. M.; FONTAN, I.; BERNARDO GIL, M. G.; BATISTA, I.; NUNES, M. L.; EMPIS, J. A. *Supercritical carbon dioxide extraction of sardine *Sardina pilchardus* Oil*. Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie 30 (7), 1997, p. 715-720.

FELTES, M. M. C. F. *Estudo da síntese química e enzimática de triglicerídeos estruturados a partir de óleo de peixe*. Dissertação de Mestrado. Florianópolis, fev. 2006. 115 p.

FERREIRA, S. R. S.; *Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino*. Campinas, 1996. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1996.

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.

GENENA, A. K. *Extração e caracterização do extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.): estudo de sua ação antioxidante*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005. 179 p.

GIL, A. *Polyunsaturated fatty acids and inflammatory diseases*. Biomedicine & Pharmacotherapy, 56, 388-396, 2002.

HONGHAO, Shangai Honghao Chemicals Co., Ltd. Disponível em: <http://www.eonwin.com>. Acesso em 20-out-2010.

HORNSTRA, G.; AI, M. D. M.; Von Houwelingen, A.C.; Foreman-van Dorgelen, M. M. H. *P. Essential fatty acids in pregnancy and early human development*. European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology, v.61, p.57-62, 1995.

IAL, Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). Métodos físico-químicos para análise de alimentos/coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea. São Paulo. Insituto Adolfo Lutz, 2008 p. 1020.

IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. *Relatório de Reunião sobre a pesca de sardinha-verdadeira nas regiões sudeste e sul*. Centro de Pesquisa e Gestão de Recursos Pesqueiros do Litoral Sudeste e Sul – CEPESUL. Itajaí, 2004.

IBAMA (Diretoria da Fauna e Recursos Pesqueiros). *Estatística da Pesca, 2005*. Disponível em: [http://200.198.202.145/seap/Dados\\_estatisticos/boletim2005a\(tabela\).pdf](http://200.198.202.145/seap/Dados_estatisticos/boletim2005a(tabela).pdf). Acesso em abr-2008.

INFORMAÇÃO NUTRICIONAL, Site. Disponível em: <http://www.informacaonutricional.net>. Acesso em: 10-mai-2010.

JANATHA, Fish Meal & Oil Products. Disponível em <http://www.janathafishmeal.com>. Acesso em 20-out-2010.

JESUS, S. P. de. *Recuperação de  $\gamma$ -orizanol a partir de resíduos da indústria de óleo de arroz utilizando extração supercrítica: avaliação de parâmetros de processo e caracterização dos extratos*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010. 154 p.

KITZBERGER, C. S. G. *Obtenção de Extrato de Cogumelo Shiitake (*Lentinula edodes*) com CO<sub>2</sub> a alta pressão*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005. 142 p.

LANÇAS, F. M. *Extração com fluido supercrítico: quo vadis?* Laboratório de Cromatografia, Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002. 7 p.

LEAL, P. F. *Estudo comparativo entre os custos de manufatura e as propriedades funcionais de óleos voláteis obtidos por extração supercrítica e destilação por arraste a vapor*. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas. Unicamp. Campinas, 2008.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 2000. 839p.

LÉTISSE, M.; ROZIÈRES, M.; HIOL, A.; SERGENT; COMEAU, L. M. *Enrichment of EPA and DHA from sardine by supercritical fluid extraction without organic modifier I. Optimization of extraction conditions*. J. of Supercritical Fluids 38, 2006, p. 27-36.

LUQUE DE CASTRO, M. D.; PRIEGO-CAPOTE, F. *Soxhlet extraction: Past and present panacea*. Journal of Chromatography A. 2009.

LUQUE, J.L., R.A. VINÃS, A.R. PARAGUASSÚ & D.R. ALVES. *Metazoan parasites of herrings, Sardinella brasiliensis e Harengula clupeola (Osteichtycs: Clupeidae), from the coastal zone of the state of Rio de Janeiro, Brasil*. Rev. Univ. Rural, Sér. Ciênc. Vida, 22 (Supl.); 71-76, 2000.

LUZIA, A. L. *Influência da sazonalidade no valor nutricional e perfil lipídico em cinco espécies populares de pescado*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000. 104 p.

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.

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.; 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. *Extração de oleos voláteis e outros compostos com CO2 supercrítico: desenvolvimento de uma metodologia de aumento de escala a partir da Modelagem Matemática do processo e avaliação dos extratos obtidos*. 190 p. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MAUL, A. A. *Situação atual e futuro da extração supercrítica*, Bio Tecnologia Ciência & Desenvolvimento, ano 2, n°11, 1999.

McHUGH, M.; KRUKONIS, V. **Supercritical fluid extraction – Principles and practice**. 1ª ed. Boston: Butterworth Publishers, 1986.

MEZZOMO, N. *Óleo de amêndoa de pêssego: avaliação da técnica de extração, da qualidade dos extratos e de parâmetros para ampliação de escala*. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. S. *Supercritical fluid extraction of peach (Prunus persica) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up*. Journal of Supercritical Fluids, 51. 2009. p. 10-16.

MONTEIRO, M. S. *Influência do cruzamento Ilê de France x Corriedale (FI) nos parâmetros de qualidade da carne de cordeiro*. Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998. 99 p.

MORALES-ULLOA, D. F.; OETTERER, M. *Bioconversão de resíduos da indústria pesqueira*. Ciênc. Tecnol. Aliment., v. 5, n. 3, p. 206-214, dez. 1995.

MICHIELIN, E. M. Z. *Obtenção de extrato de erva baleeira (Cordia verbenácea D.C.) por diferentes técnicas: medida da atividade biológica, modelagem matemática e determinação do equilíbrio de fases*. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009. 235 p.

MORETTO, E.; FETT, R. *Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises*. 2. ed. rev. Florianópolis: UFSC, 1989.

MUGGLI, R. *Nutritional aspects for omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids*. Agro food Industry Hi-Tech, 8, 35-36, 1997.

MUKKA, Sea Food Industries. Disponível em: <http://www.mukkaseafoods.com>. Acesso em: 20-out-2010.

NAUDÉ, Y.; DE BEER, W. H. J.; JOOSTEL, S.; VAN DER MERWEL, L.; VAN RENSBURG, S. J. *Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the determination of DDT, DDD and DDE in sediment*. Water SA 24 (3). 1998.

NEWTON, I. e SNYDER, D. *Nutritional aspects of long-chain omega-3 fatty acids and their use in bread enrichment*. Cereal Foods World, v.42, n.3, p. 126-131, 1997.

NJINKOUÉ, J.; BARNATHAN, G.; MIRALLES, J.; GAYDOU, E.; SAMB, A. *Lipids and fatty acids in muscle, liver and skin of three edible fish from the Senegalese coast: Sardinella maderensis, Sardinella aurita and Cephalopholis taeniops*. Comparative Biochemistry and Physiology Part B 131. p.295-402, 2002.

OETTERER DE ANDRADE, M. *Fish overview in Brazil*. Bol. SBCTA, Campinas, v. 23, n. 3 e 4, p. 169-178, jul./dez. 1989.

OLIVEIRA, G. F. *Composição de ácidos graxos da fração lipídica de resíduos industriais de pesca*. Curso de Oceanografia. Universidade do Vale do Itajaí. Itajaí, 2002.

ÖZDEN, O. *To get unsaturated fatty acids extract from fish, with the method of supercritical fluid extraction, in Congress: Lipids, Fats and Oil: Opportunities and Responsibilities in the New Century*. Würzburg, Germany, October 8-10, 2000.

ÖZOGUL, Y.; ÖZOGUL, F.; *Fatty acids profiles of commercially important fish espécies from the Mediterranean, Aegean and Black Seas*. Food Chemistry 100, 2007. p. 1634-1638.

PALMER, M.V. e TING, S.S.T. *Applications for supercritical fluid technology in food processing*. Food Chemistry, v.52, p.345-352, 1995.

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.

PERRET, G.; MOTORI, A.; BRAVI, E.; FAVATI, F.; MONTANARI, L.; FANTOZZI, P. *Supercritical carbon dioxide fractionation of fish oil fatty acid ethyl esters*. Journal of Supercritical Fluids 40. p. 349-353, 2007.

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

PESSATTI, M. L. *Aproveitamento dos sub-produtos do pescado*. Meta 05, Relatório Final de Ações Prioritárias ao Desenvolvimento da Pesca e Aquicultura no Sul do Brasil, Convênio Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Universidade do Vale do Itajaí, MA/SARC/No.003/2001. Itajaí: MAPA/UNIVALI, 2002.

PIGOTT, G.M.; TUCKER, B.W. 1987. *Science opens new horizons for marine lipids in human nutrition*. Food Reviews International, v. 3 (1&2), p. 105-138

PITCHER, T. J.; HART, P. J. B. *Fisheries ecology*. London: Chapman & Hall, 1982. 414p.

POWELL, M. J. D. *Subroutine BOBYQA*. Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics. Cambridge University, 2009.

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

RIHA, V.; BRUNNER, G.; *Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide*. J. Supercrit. Fluids 17 (1) 2000 p. 55-64.

RIVERA, M. J. G. N. *Utilização de resíduos da indústria pesqueira de atum para elaboração de patê como um produto rentável*. Florianópolis, 1994. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina.

ROCHA, Y.R.; AGUIAR, J.P.L.; MARINHO, H.A.; SHRIMPTON, R. 1982. *Aspectos nutritivos de alguns peixes da Amazônia*, ACTA amazônica, v. 12, n. 4, p. 787-794.

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, 2005.

RUBIO-RODRÍGUEZ, N.; BELTRÁN, S.; DIEGO, S. M.; JAIME, I.; SANZ, M. T.; ROVIRA, J. *Supercritical fluid extraction of the Omega-3 rich oil contained in hake (Merluccius capensis – Merluccius paradoxus) by-products: study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality*. The Journal of Supercritical Fluids 47. p.215-226, 2008.

SAHENA, F.; ZAIDUL, I. S. M.; JINAP, S.; KARIM, A. A.; ABBAS, K. A.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M. *Application of supercritical CO<sub>2</sub> in lipid extraction – A review*. Journal of Food Engineering 95. p. 240-253. 2009.

SAHENA, F.; ZAIDUL, I. S. M.; JINAP, S.; JAHURUL, M. H. A.; KHATIB, A.; NORULAINI, N. A. N. *Extraction of fish oil from the skin of Indian mackerel using supercritical fluids*. Journal of Food Engineering. 2010-1.

SAHENA, F.; ZAIDUL, I. S. M.; JINAP, S.; YAZID, A. M.; KHATIB, A.; NORULAINI, N. A. N. *Fatty acid compositions of fish oil extracted from different parts of Indian mackerel (Rastrelliger kanagurta) using various techniques of supercritical CO<sub>2</sub> extraction*. Food Chemistry. P. 879-885. 2010-2.

SAI, Sai Petrochemicals Pvt. Ltd. Disponível em: <http://www.svlele.com/saipetro>. Acesso em: 20-out-2010.

SALDANHA, T.; BENASSI, M. T.; BRAGAGNOLO, N. *Fatty acid contents evolution and cholesterol oxides formation in Brazilian sardines (Sardinella brasiliensis) as a results of frozen storage followed by grilling*. LWT 41. p. 1301-1309, 2008.

SALEM Jr. N. *Introduction to polyunsaturated fatty acids*. Backgrounder. v. 3, n. 1, p. 1-8, 1999.

SIHVONEN, M.; JÄRVENPÄÄ, E.; HIETANIEMMI, V.; HUOPALAHTI, R. *Advances in supercritical carbon dioxide technologies*. Trends in Food Science & Technology, v. 10, p. 217-222, 1999.

SILVA, S. M. C. S da; KUGA, E. K.; MANCINI-FILHO, J. *Efeito do processamento sobre ácidos graxos poliinsaturados da fração lipídica da Sardinha (Sardinella brasiliensis) e da Tainha (Mugil Cephalus)*. Rev. Farm. Bioquím. Univ. S. Paulo, v.29, n. 1: 41-46, jan./jun. 1993.

SIMOPOULOS, A. P. *Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development*. American Journal of Clinical Nutrition, 54, 438-463, 1991.

SMITH, R. M. *Supercritical fluids in separation science – the dreams, the reality and the future*. Journal of Chromatography A, v. 46, p. 1255-1257, 2001.

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

SOVOVÁ, H. *Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO<sub>2</sub> - I. Modeling of Extraction Curves*, Chemical Engineering Science, 49 (3), p. 409-414, 1994.

STANBY, M. E. *Introduction in fish oils in nutrition*. In: *Fish oils in nutrition*. New York: Von Nostrand Reinhold, 1990. 313p.

STORI, F. T. *Avaliação dos resíduos da industrialização do pescado em Itajaí e Navegantes (SC), como subsídio à implementação de um sistema gerencial de Bolsa de Resíduos*. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Centro de Ciências Tecnológicas da Terra e do Mar, Universidade do Vale do Itajaí. Itajaí, 2000.

TARLEY, C.; VISENTAINER, J. V.; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; *Proximate composition, cholesterol and fatty acids profile of canned sardines (Sardinella brasiliensis) in soybean oil and tomato sauce*. Food Chemistry 88. jan-2004.

TAYLOR, L. T. *Supercritical fluid Extraction*, New York: Wiley-Interscience, p.181,1996

T.C. UNION AGROTECH CO., LTDA. Disponível em: <http://www.tcunion.thailand.com>. Acesso em 20-out-2010.

TIMOFIECSYK, F. do R.; PAWLOWSKY, U. *Minimização de resíduos na indústria de alimentos: revisão*. B. CEPPA, Curitiba, v. 18, n. 2, p. 221-236, jul./dez. 2000.

TRAUTWEIN, E. A. *n-3 fatty acids—physiological and technical aspects for their use in food*. European Journal of Lipid Science Technology, v.103, p.45-55, 2001.

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

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.

UNIVALI, Universidade do Vale do Itajaí. *Boletim Estatístico da Pesca Industrial de Santa Catarina – 2008*. Centro de Ciências Tecnológicas da Terra e do Mar. Grupo de Estudos Pesqueiros. Disponível em: <http://siaiacad04.univali.br> Acesso em: 04-jun-2010.

VALENZUELA, A. B.; SANHUEZA, J. C.; NIETO, S. K. *Acidos grasos Omega-3 de cadena larga em la nutrición humana y animal: um modelo de alimentos funcionales*. Rev. Chil. Nutr. 2000; 27: 345-51.

VISENTAINER, J. V.; CARVALHO, P. O.; IKEGAKI, M.; PARK, Y. K. *Concentração de ácido eicosapentaenóico (EPA) e ácido docosahexaenóico (DHA) em peixes marinhos da costa brasileira*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 20, n. 1, p. 90-93. 2000.

WEINHOLD, T. S.; BRESCIANI, L. F. V.; TRIDAPALLI, C. W.; YUNES, R. A.; HENSE, H.; FERREIRA, S. R. S. *Polygala cyparissias oleoresin: comparing CO2 and classical organic solvent extractions*. Chemical Engineering and Processing, v. 47, p. 109-117, 2008.

WINDSOR, M.; BARLOW, S. **Introducción a los subproductos de pesquería**. Zaragoza: Acribia, 1984. 204 p.

XUNDA, Wuxi Xunda Marine Biological Products Co., Ltd. Disponível em <http://www.xd-chem.com>. Acesso em 20-out-2010.

## **9 APÊNDICES**

**APÊNDICE A: CROMATOGRAMAS E COMPOSTOS IDENTIFICADOS DOS EXTRATOS DE RESÍDUO DE SARDINHA**

**APÊNDICE B: DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO**



## APÊNDICE A: CROMATOGRAMAS E COMPOSTOS IDENTIFICADOS DO EXTRATOS DE RESÍDUO DE SARDINHA

### A1. CG DE ESC 150 bar/ 30 °C

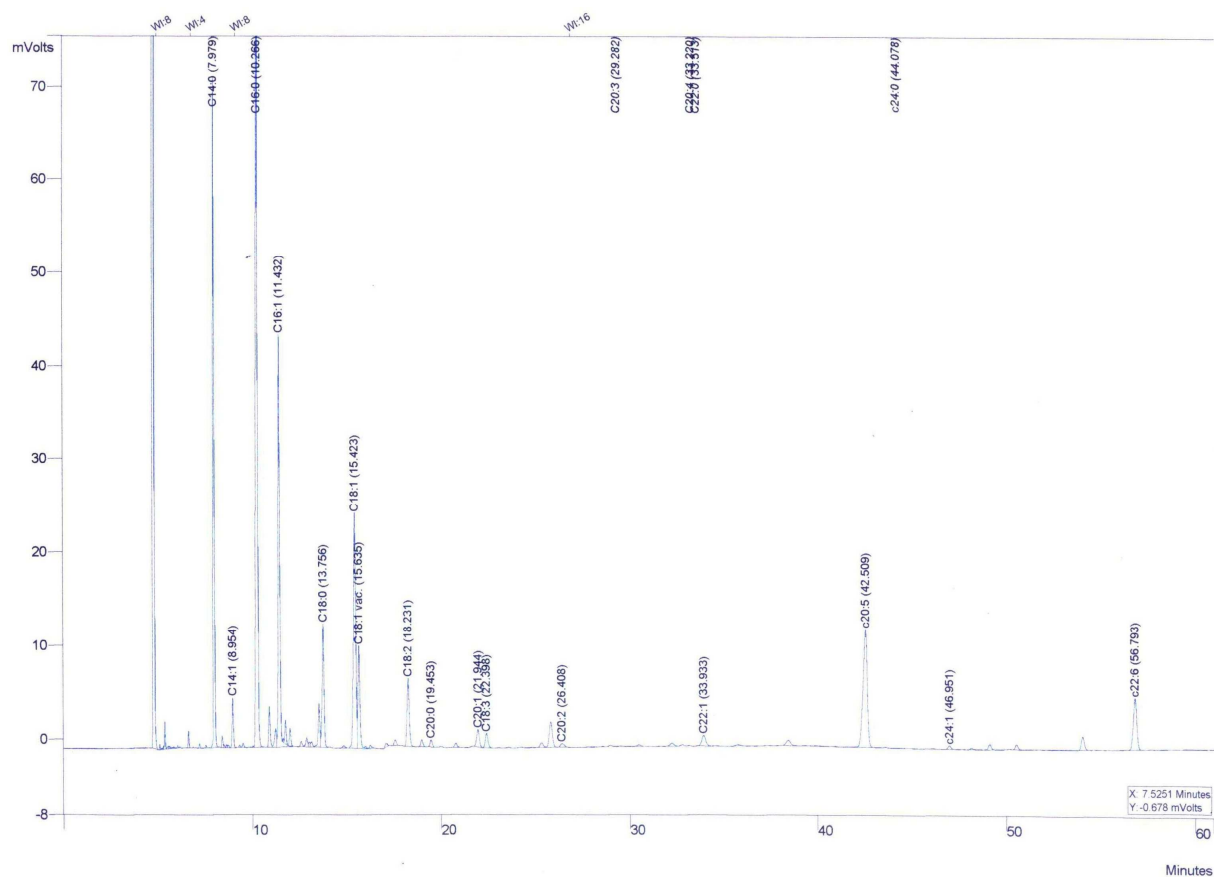


Figura 39. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por ESC à 150 bar e 30 °C.

Print Date: Mon Oct 05 15:19:49 2009

Page 1 of 1

Title :  
 Run File : C:\star\data\5-10-2009 11:54:31 ufsc02.run  
 Method File : C:\star\data\Antonio\_68d\_version1.mth  
 Sample ID : ufsc02

Injection Date: 5/10/2009 11:54 Calculation Date: 5/10/2009 12:55

Operator : ANTONIO Detector Type: 0800 (2 Volts)  
 Workstation: Bus Address : 80  
 Instrument : Varian CP 3380 Sample Rate : 50.00 Hz  
 Channel : 1 = 1 Run Time : 61.000 min

\*\* Data Acquisition Workstation Version 6.30 \*\* 00891-77c0-966-0371 \*\*

Run Mode : Analysis  
 Peak Measurement: Peak Area  
 Calculation Type: External Standard

| Peak No. | Peak Name  | Result ( ) | Ret. Time (min) | Time Offset (min) | Area (counts) | Rel. Ret. Time | Sep. Code | Width 1/2 (sec) | Status Codes |
|----------|------------|------------|-----------------|-------------------|---------------|----------------|-----------|-----------------|--------------|
| 1        | C14:0      | 817.9459   | 7.979           | 0.034             | 296755        | 1.000          | BB        | 3.8             | RC           |
| 2        | C14:1      | 69.0920    | 8.954           | 0.031             | 24922         | 1.122          | VB        | 4.2             | C            |
| 3        | C16:0      | 1480.7992  | 10.266          | 0.020             | 562112        | 1.287          | VB        | 5.7             | C            |
| 4        | C16:1      | 688.8370   | 11.432          | -0.015            | 258366        | 1.433          | VB        | 5.1             | C            |
| 5        | C18:0      | 227.8142   | 13.756          | -0.062            | 88214         | 1.724          | VB        | 6.0             |              |
| 6        | C18:1      | 557.8560   | 15.423          | -0.061            | 213764        | 1.933          | BV        | 7.9             | C            |
| 7        | C18:1 vac. | 198.0009   | 15.635          | -0.065            | 78611         | 1.959          | VP        | 6.5             | C            |
| 8        | C18:2      | 154.4891   | 18.231          | -0.122            | 60128         | 2.285          | BB        | 7.6             | C            |
| 9        | C20:0      | 16.5794    | 19.453          | -0.161            | 6287          | 2.438          | BB        | 7.6             |              |
| 10       | C20:1      | 48.2567    | 21.944          | -0.247            | 18440         | 2.750          | BP        | 8.9             |              |
| 11       | C18:3      | 38.4085    | 22.398          | -0.203            | 14951         | 2.807          | PB        | 8.4             |              |
| 12       | C20:2      | 17.3164    | 26.408          | -0.344            | 6018          | 3.309          | VB        | 14.7            |              |
| 13       | C20:3      |            | 29.282          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 14       | C20:4      |            | 33.220          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 15       | C22:0      |            | 33.513          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 16       | C22:1      | 40.5741    | 33.933          | -0.373            | 16163         | 4.253          | BB        | 13.4            |              |
| 17       | c20:5      | 505.1499   | 42.509          | -0.299            | 194705        | 5.327          | BB        | 14.2            | C            |
| 18       | c24:0      |            | 44.078          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 19       | c24:1      | 10.4195    | 46.951          | -0.441            | 3888          | 5.884          | BB        | 10.0            |              |
| 20       | c22:6      | 183.3335   | 56.793          | -0.495            | 70168         | 7.117          | BB        | 11.8            |              |
| Totals:  |            | 5054.8723  |                 | -2.803            | 1913492       |                |           |                 |              |

Status Codes:  
 R - Reference peak  
 M - Missing peak  
 C - Out of calibration range

Total Unidentified Counts : 5991596 counts

Detected Peaks: 61 Rejected Peaks: 0 Identified Peaks: 20

Multiplier: 1 Divisor: 1 Unidentified Peak Factor: 0

Baseline Offset: -1032 microVolts LSB: 1 microVolts

Noise (used): 32 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Calib. out of range; Incrementing Error Counter

\*\*\*\*\*

Figura 40. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos obtidos à 150 bar e 30 °C.

A2. CG DE ESC 200 bar/ 40 °C

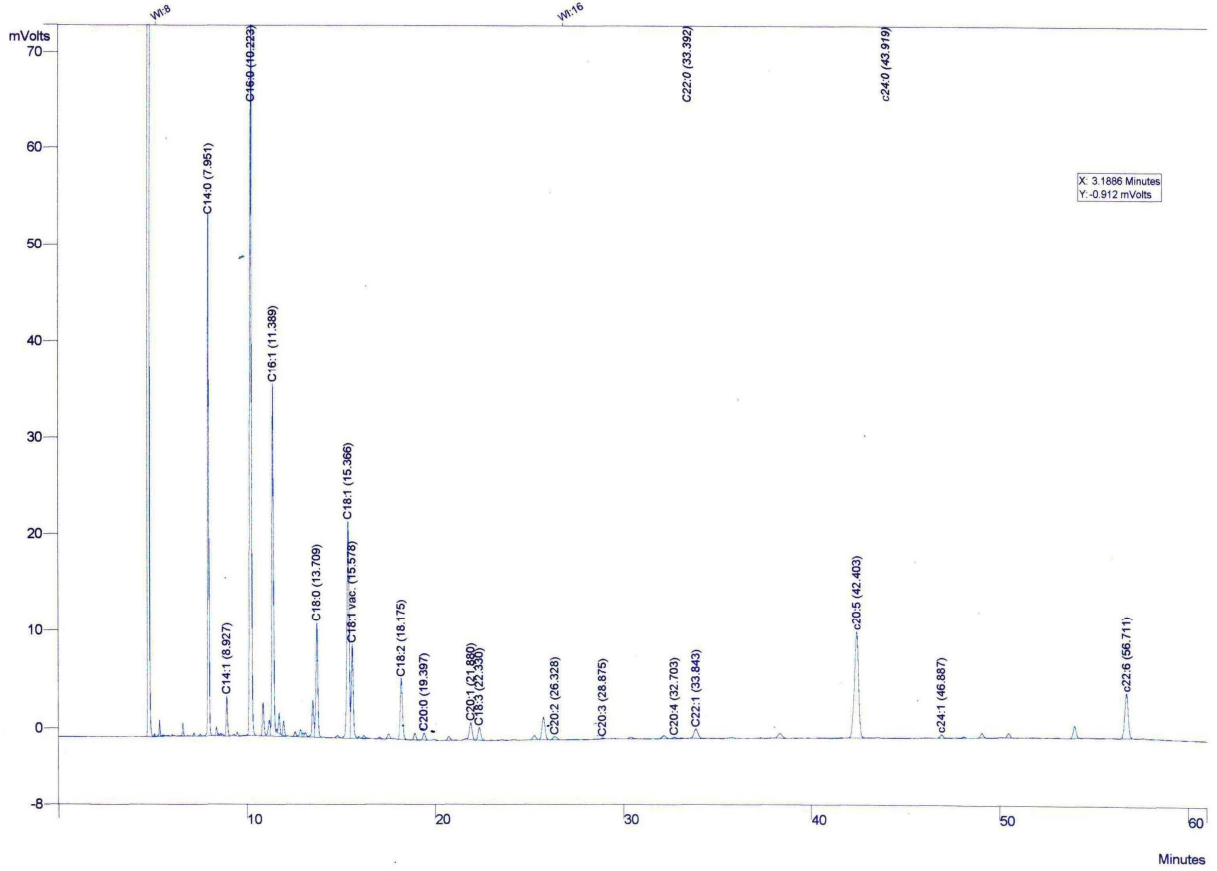


Figura 41. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por ESC à 200 bar e 40 °C.

Print Date: Mon Oct 05 15:21:48 2009

Page 1 of 1

Title :  
 Run File : C:\star\data\5-10-2009 14:13:50 ufsc04.run  
 Method File : C:\star\data\Antonio\_68d\_version1.mtn  
 Sample ID : ufsc04

Injection Date: 5/10/2009 14:13      Calculation Date: 5/10/2009 15:14

Operator : ANTONIO                      Detector Type: 0800 (2 Volts)  
 Workstation:                            Bus Address : 80  
 Instrument : Varian CP 3380            Sample Rate : 50.00 Hz  
 Channel : 1 = 1                        Run Time : 61.000 min

\*\* Data Acquisition Workstation Version 6.30 \*\* 00891-77c0-966-0371 \*\*

Run Mode : Analysis  
 Peak Measurement: Peak Area  
 Calculation Type: External Standard

| Peak No. | Peak Name  | Result ( ) | Ret. Time (min) | Time Offset (min) | Area (counts) | Rel. Ret. Time | Sep. Code | Width 1/2 (sec) | Status Codes |
|----------|------------|------------|-----------------|-------------------|---------------|----------------|-----------|-----------------|--------------|
| 1        | C14:0      | 642.8932   | 7.951           | 0.006             | 233245        | 1.000          | BB        | 4.0             | RC           |
| 2        | C14:1      | 55.3254    | 8.927           | 0.035             | 19956         | 1.123          | VB        | 4.4             | C            |
| 3        | C16:0      | 1247.4589  | 10.223          | 0.015             | 473536        | 1.286          | VB        | 5.5             | C            |
| 4        | C16:1      | 567.8463   | 11.389          | -0.016            | 212985        | 1.432          | VB        | 5.2             | C            |
| 5        | C18:0      | 203.6862   | 13.709          | -0.060            | 78871         | 1.724          | VB        | 6.1             |              |
| 6        | C18:1      | 484.5112   | 15.366          | -0.062            | 185659        | 1.933          | VV        | 7.7             | C            |
| 7        | C18:1 vac. | 174.4882   | 15.578          | -0.066            | 69276         | 1.959          | VB        | 6.5             | C            |
| 8        | C18:2      | 133.9662   | 18.175          | -0.112            | 52141         | 2.286          | BB        | 7.7             | C            |
| 9        | C20:0      | 15.5344    | 19.397          | -0.147            | 5891          | 2.440          | BB        | 7.6             |              |
| 10       | C20:1      | 45.9079    | 21.880          | -0.231            | 17542         | 2.752          | BB        | 9.2             |              |
| 11       | C18:3      | 32.4411    | 22.330          | -0.190            | 12628         | 2.809          | BB        | 9.1             |              |
| 12       | C20:2      | 14.5525    | 26.328          | -0.327            | 5057          | 3.311          | VB        | 14.2            |              |
| 13       | C20:3      | 2.8738     | 28.875          | -0.302            | 1043          | 3.632          | BB        | 10.1            |              |
| 14       | C20:4      | 8.3649     | 32.703          | -0.398            | 3094          | 4.113          | PB        | 12.1            |              |
| 15       | C22:0      |            | 33.392          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 16       | C22:1      | 33.9332    | 33.843          | -0.339            | 13518         | 4.257          | BB        | 13.3            |              |
| 17       | c20:5      | 428.0377   | 42.403          | -0.251            | 164982        | 5.333          | BB        | 13.9            | C            |
| 18       | c24:0      |            | 43.919          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 19       | c24:1      | 10.8452    | 46.887          | -0.335            | 4047          | 5.897          | BB        | 10.2            |              |
| 20       | c22:6      | 151.5868   | 56.711          | -0.369            | 58018         | 7.133          | BB        | 11.6            |              |
| Totals:  |            | 4254.2531  |                 | -3.149            | 1611489       |                |           |                 |              |

Status Codes:  
 R - Reference peak  
 M - Missing peak  
 C - Out of calibration range

Total Unidentified Counts : 6260897 counts

Detected Peaks: 61                      Rejected Peaks: 0                      Identified Peaks: 20

Multiplier: 1                      Divisor: 1                      Unidentified Peak Factor: 0

Baseline Offset: -931 microVolts                      LSB: 1 microVolts

Noise (used): 25 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Calib. out of range; Incrementing Error Counter

\*\*\*\*\*

Figura 42. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos obtidos à 150 bar e 30 °C.

## A3. CG DE ESC 250 bar/ 40 °C

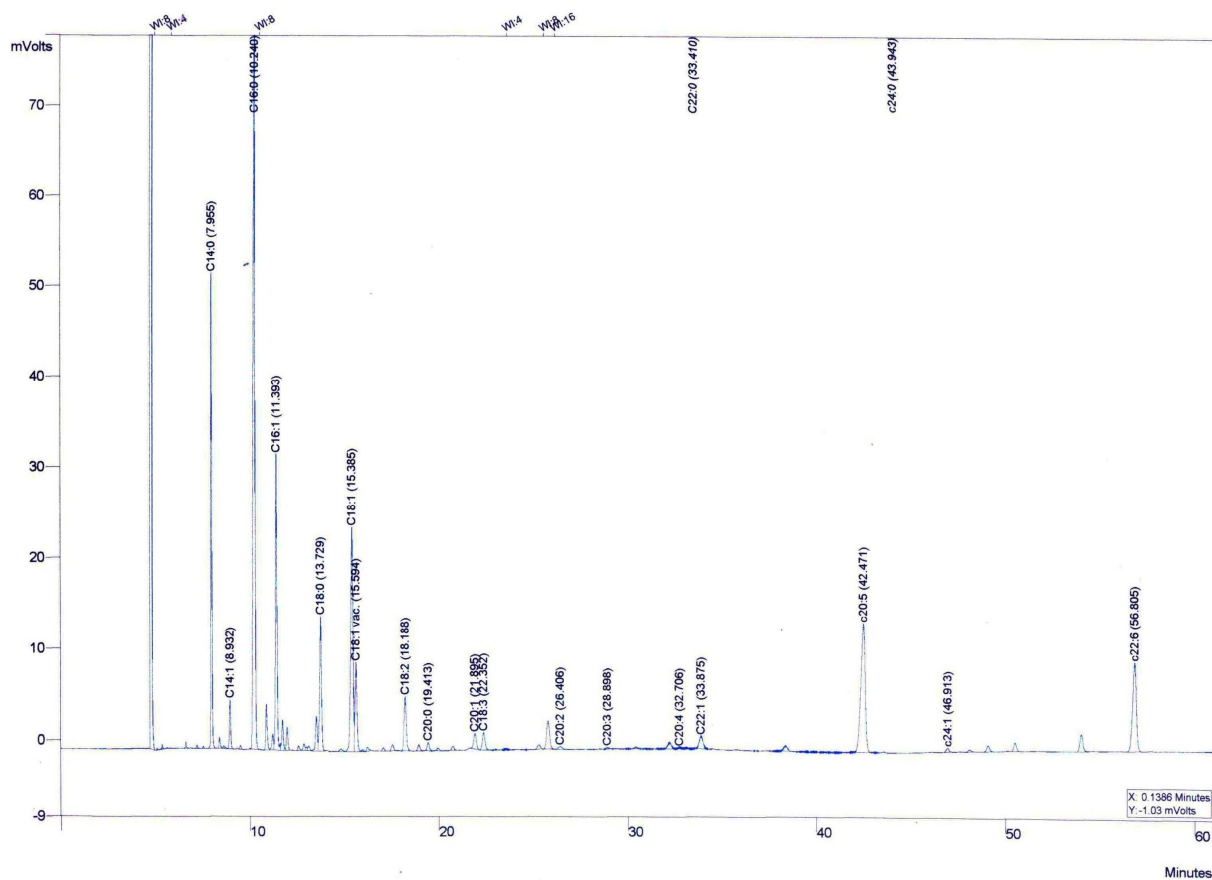


Figura 43. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por ESC à 250 bar e 40 °C.

Print Date: Mon Oct 05 15:21:08 2009

Page 1 of 1

Title :  
 Run File : C:\star\data\5-10-2009 13:04:21 ufsc03.run  
 Method File : C:\star\data\Antonio\_68d\_version1.mth  
 Sample ID : ufsc03

Injection Date: 5/10/2009 13:04 Calculation Date: 5/10/2009 14:05

Operator : ANTONIO Detector Type: 0800 (2 Volts)  
 Workstation: Bus Address : 80  
 Instrument : Varian CP 3380 Sample Rate : 50.00 Hz  
 Channel : 1 = 1 Run Time : 61.000 min

\*\* Data Aquisition Workstation Version 6.30 \*\* 00891-77c0-966-0371 \*\*

Run Mode : Analysis  
 Peak Measurement: Peak Area  
 Calculation Type: External Standard

| Peak No. | Peak Name  | Result ( ) | Ret. Time (min) | Time Offset (min) | Area (counts) | Rel. Ret. Time | Sep. Code | Width 1/2 (sec) | Status Codes |
|----------|------------|------------|-----------------|-------------------|---------------|----------------|-----------|-----------------|--------------|
| 1        | C14:0      | 589.0980   | 7.955           | 0.010             | 213728        | 1.000          | BB        | 3.7             | RC           |
| 2        | C14:1      | 67.5065    | 8.932           | 0.036             | 24350         | 1.123          | VB        | 4.1             | C            |
| 3        | C16:0      | 1413.1074  | 10.240          | 0.026             | 536416        | 1.287          | BB        | 5.6             | C            |
| 4        | C16:1      | 482.7694   | 11.393          | -0.018            | 181075        | 1.432          | VV        | 5.0             | C            |
| 5        | C18:0      | 256.0894   | 13.729          | -0.048            | 99162         | 1.726          | VB        | 6.1             |              |
| 6        | C18:1      | 542.4188   | 15.385          | -0.052            | 207849        | 1.934          | VV        | 7.8             | C            |
| 7        | C18:1 vac. | 173.3004   | 15.594          | -0.059            | 68804         | 1.960          | VP        | 6.5             | C            |
| 8        | C18:2      | 127.8116   | 18.188          | -0.109            | 49745         | 2.286          | BB        | 7.6             | C            |
| 9        | C20:0      | 20.3334    | 19.413          | -0.141            | 7710          | 2.440          | BB        | 7.8             |              |
| 10       | C20:1      | 43.0643    | 21.895          | -0.229            | 16456         | 2.752          | BB        | 8.7             |              |
| 11       | C18:3      | 48.0122    | 22.352          | -0.181            | 18690         | 2.810          | BB        | 9.0             |              |
| 12       | C20:2      | 12.3309    | 26.406          | -0.264            | 4285          | 3.319          | BB        | 13.4            |              |
| 13       | C20:3      | 4.4139     | 28.898          | -0.295            | 1602          | 3.633          | BB        | 10.6            |              |
| 14       | C20:4      | 3.6912     | 32.706          | -0.412            | 1365          | 4.111          | VB        | 10.4            |              |
| 15       | C22:0      |            | 33.410          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 16       | C22:1      | 47.8809    | 33.875          | -0.326            | 19074         | 4.258          | BB        | 13.2            |              |
| 17       | C20:5      | 586.6296   | 42.471          | -0.206            | 226110        | 5.339          | BB        | 14.7            | C            |
| 18       | C24:0      |            | 43.943          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 19       | C24:1      | 12.2219    | 46.913          | -0.334            | 4561          | 5.897          | BB        | 10.3            |              |
| 20       | C22:6      | 345.7047   | 56.805          | -0.307            | 132313        | 7.141          | BB        | 12.6            |              |
| Totals:  |            | 4776.3845  |                 | -2.909            | 1813295       |                |           |                 |              |

Status Codes:  
 R - Reference peak  
 M - Missing peak  
 C - Out of calibration range

Total Unidentified Counts : 6285026 counts

Detected Peaks: 58 Rejected Peaks: 1 Identified Peaks: 20

Multiplier: 1 Divisor: 1 Unidentified Peak Factor: 0

Baseline Offset: -1015 microVolts LSB: 1 microVolts

Noise (used): 27 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Calib. out of range; Incrementing Error Counter

\*\*\*\*\*

Figura 44. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos obtidos à 250 bar e 40 °C.

## A4. CG DE ESC 250 bar/ 50 °C

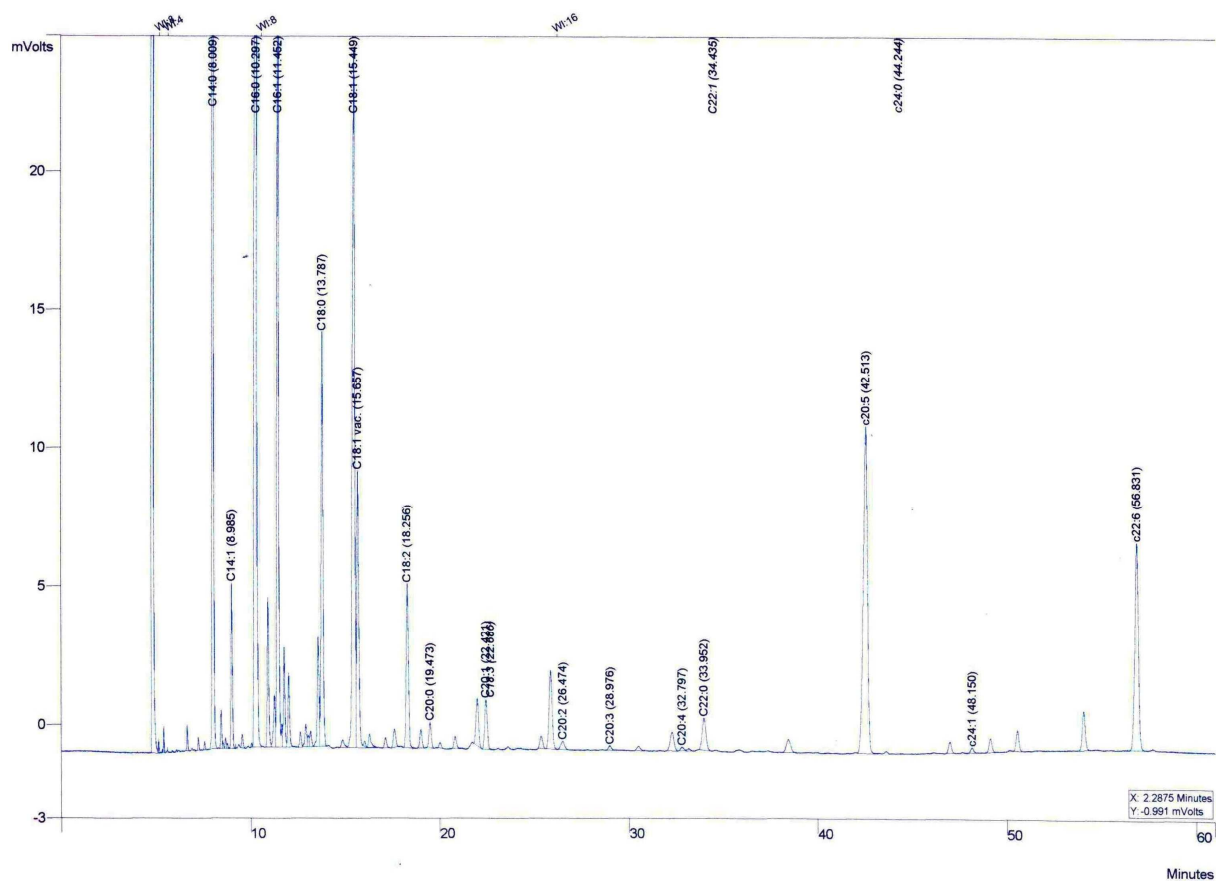


Figura 45. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por ESC à 250 bar e 50 °C.

Print Date: Mon Oct 05 12:45:46 2009

Page 1 of 1

Title :  
 Run File : C:\star\data\5-10-2009 10:51:22 ufsc01.run  
 Method File : C:\star\data\Antonio\_68d\_version1.mth  
 Sample ID : ufsc01

Injection Date: 5/10/2009 10:51 Calculation Date: 5/10/2009 11:52

Operator : ANTONIO Detector Type: 0800 (2 Volts)  
 Workstation: Bus Address : 80  
 Instrument : Varian CP 3380 Sample Rate : 50.00 Hz  
 Channel : 1 - 1 Run Time : 61.000 min

\*\* Data Acquisition Workstation Version 6.30 \*\* 00891-77c0-966-0371 \*\*

Run Mode : Analysis  
 Peak Measurement: Peak Area  
 Calculation Type: External Standard

| Peak No. | Peak Name  | Result<br>( ) | Ret. Time<br>(min) | Time Offset<br>(min) | Area<br>(counts) | Rel. Ret. Time | Sep. Code | Width<br>1/2<br>(sec) | Status Codes |
|----------|------------|---------------|--------------------|----------------------|------------------|----------------|-----------|-----------------------|--------------|
| 1        | C14:0      | 680.8653      | 8.009              | 0.064                | 247021           | 1.000          | BB        | 3.7                   | RC           |
| 2        | C14:1      | 74.9225       | 8.985              | 0.028                | 27025            | 1.122          | VB        | 4.1                   | C            |
| 3        | C16:0      | 1534.0295     | 10.297             | 0.014                | 582318           | 1.286          | VB        | 5.8                   | C            |
| 4        | C16:1      | 530.1830      | 11.452             | -0.037               | 198859           | 1.430          | VV        | 5.0                   | C            |
| 5        | C18:0      | 260.7473      | 13.787             | -0.084               | 100966           | 1.721          | VB        | 6.2                   |              |
| 6        | C18:1      | 565.0808      | 15.449             | -0.093               | 216533           | 1.929          | VV        | 7.9                   | C            |
| 7        | C18:1 vac. | 180.1727      | 15.657             | -0.103               | 71533            | 1.955          | VB        | 6.5                   | C            |
| 8        | C18:2      | 126.7102      | 18.256             | -0.166               | 49316            | 2.279          | BB        | 7.6                   | C            |
| 9        | C20:0      | 20.2212       | 19.473             | -0.215               | 7668             | 2.431          | BB        | 7.6                   |              |
| 10       | C20:1      | 45.8011       | 22.421             | 0.145                | 17502            | 2.799          | BB        | 9.0                   |              |
| 11       | C18:3      |               | 22.686             |                      |                  |                |           |                       | M            |
| 12       | C20:2      | 11.8524       | 26.474             | -0.378               | 4119             | 3.305          | BB        | 12.8                  |              |
| 13       | C20:3      | 5.2234        | 28.976             | -0.417               | 1896             | 3.618          | BB        | 11.0                  |              |
| 14       | C20:4      | 7.4722        | 32.797             | -0.548               | 2764             | 4.095          | BB        | 11.6                  |              |
| 15       | C22:0      | 44.1118       | 33.952             | 0.314                | 16441            | 4.239          | BB        | 13.1                  | C            |
| 16       | C22:1      |               | 34.435             |                      |                  |                |           |                       | M            |
| 17       | c20:5      | 468.3195      | 42.513             | -0.456               | 180509           | 5.308          | BB        | 14.1                  | C            |
| 18       | c24:0      |               | 44.244             |                      |                  |                |           |                       | M            |
| 19       | c24:1      | 5.0575        | 48.150             | 0.580                | 1887             | 6.012          | BB        | 10.2                  |              |
| 20       | c22:6      | 253.5665      | 56.831             | -0.672               | 97049            | 7.096          | BB        | 11.9                  |              |
| Totals:  |            | 4814.3369     |                    | -2.024               | 1823406          |                |           |                       |              |

Status Codes:  
 R - Reference peak  
 M - Missing peak  
 C - Out of calibration range

Total Unidentified Counts : 6037782 counts

Detected Peaks: 58 Rejected Peaks: 0 Identified Peaks: 20

Multiplier: 1 Divisor: 1 Unidentified Peak Factor: 0

Baseline Offset: -971 microVolts LSB: 1 microVolts

Noise (used): 26 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Calib. out of range; Incrementing Error Counter

\*\*\*\*\*  
 Figura 46. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos obtidos à 250 bar e 50 °C.



### A5. CG DE SOXHLET COM HEXANO

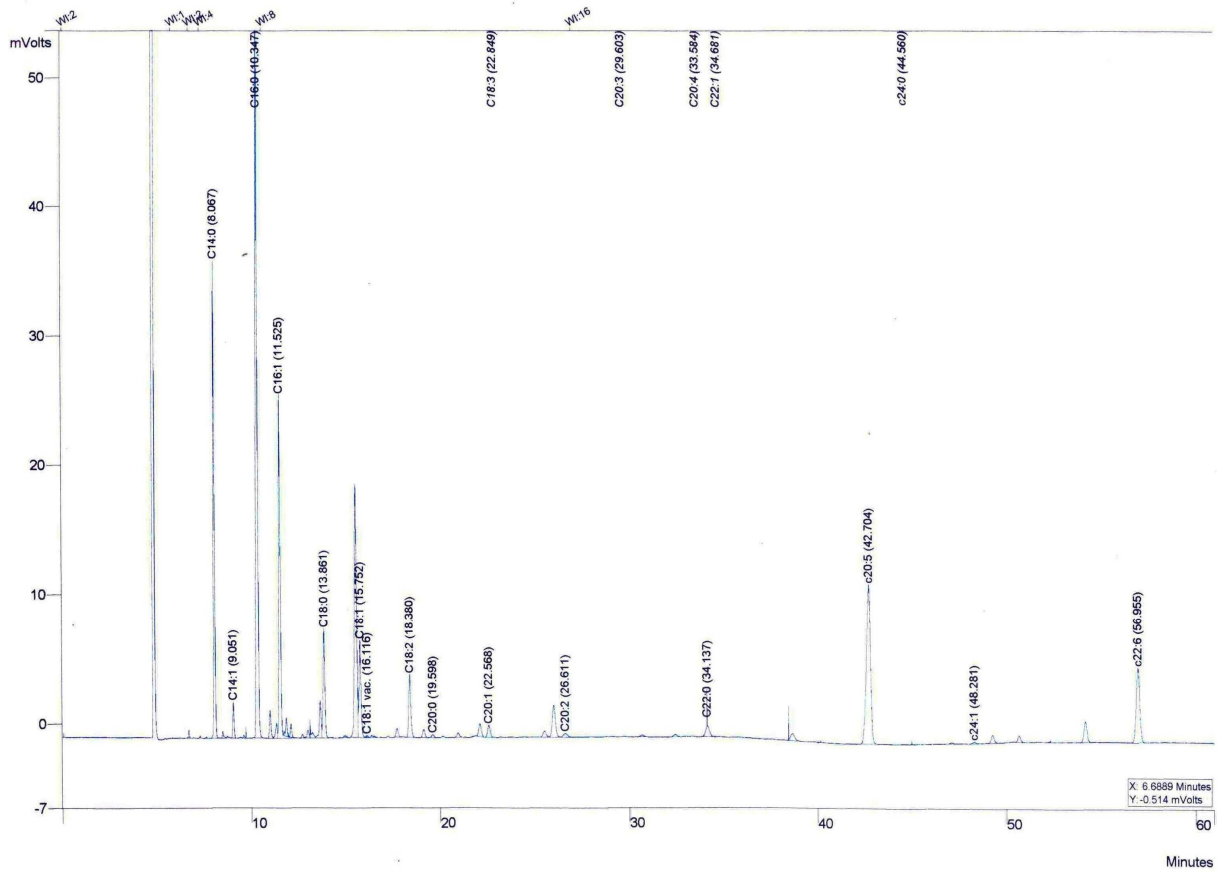


Figura 47. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por Soxhlet com hexano.

Print Date: Tue Oct 27 13:15:01 2009

Page 1 of 1

Title :  
 Run File : C:\star\data\27-10-2009 12;02;50 soxufsc01.run  
 Method File : C:\star\data\Antonio\_68d\_version1.mth  
 Sample ID : soxufsc01

Injection Date: 27/10/2009 12:02 Calculation Date: 27/10/2009 13:03

Operator : ANTONIO Detector Type: 0800 (2 Volts)  
 Workstation: Bus Address : 80  
 Instrument : Varian CP 3380 Sample Rate : 50.00 Hz  
 Channel : 1 = 1 Run Time : 61.000 min

\*\* Data Acquisition Workstation Version 6.30 \*\* 00891-77c0-966-0371 \*\*

Run Mode : Analysis  
 Peak Measurement: Peak Area  
 Calculation Type: External Standard

| Peak No. | Peak Name  | Result ( ) | Ret. Time (min) | Time Offset (min) | Area (counts) | Rel. Ret. Time | Sep. Code | Width 1/2 (sec) | Status Codes |
|----------|------------|------------|-----------------|-------------------|---------------|----------------|-----------|-----------------|--------------|
| 1        | C14:0      | 409.9975   | 8.067           | 0.122             | 148749        | 1.000          | BB        | 3.7             | RC           |
| 2        | C14:1      | 34.7716    | 9.051           | 0.030             | 12542         | 1.122          | BB        | 4.1             |              |
| 3        | C16:0      | 949.5024   | 10.347          | -0.011            | 360431        | 1.283          | BB        | 5.1             | C            |
| 4        | C16:1      | 393.2154   | 11.525          | -0.046            | 147485        | 1.429          | VB        | 4.9             | C            |
| 5        | C18:0      | 140.8677   | 13.861          | -0.109            | 54546         | 1.718          | VB        | 5.8             |              |
| 6        | C18:1      | 138.3282   | 15.752          | 0.099             | 53006         | 1.953          | VP        | 6.4             |              |
| 7        | C18:1 vac. | 2.1152     | 16.116          | 0.243             | 840           | 1.998          | TS        | 0.0             |              |
| 8        | C18:2      | 103.3252   | 18.380          | -0.174            | 40215         | 2.278          | BB        | 7.6             | C            |
| 9        | C20:0      | 4.4907     | 19.598          | -0.231            | 1703          | 2.430          | BB        | 7.2             |              |
| 10       | C20:1      | 23.8002    | 22.568          | 0.134             | 9095          | 2.798          | BB        | 9.2             |              |
| 11       | C18:3      |            | 22.849          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 12       | C20:2      | 11.8294    | 26.611          | -0.433            | 4111          | 3.299          | VB        | 13.8            |              |
| 13       | C20:3      |            | 29.603          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 14       | C20:4      |            | 33.584          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 15       | C22:0      | 33.4274    | 34.137          | 0.258             | 12459         | 4.232          | BB        | 7.0             |              |
| 16       | C22:1      |            | 34.681          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 17       | c20:5      | 484.7450   | 42.704          | -0.572            | 186840        | 5.294          | BB        | 14.0            | C            |
| 18       | c24:0      |            | 44.560          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 19       | c24:1      | 3.2041     | 48.281          | 0.370             | 1196          | 5.985          | BB        | 9.4             |              |
| 20       | c22:6      | 190.7662   | 56.955          | -0.959            | 73013         | 7.060          | BB        | 11.7            |              |
| Totals:  |            | 2924.3862  |                 | -1.279            | 1106231       |                |           |                 |              |

Status Codes:  
 R - Reference peak  
 M - Missing peak  
 C - Out of calibration range

Total Unidentified Counts : 330286 counts

Detected Peaks: 51 Rejected Peaks: 2 Identified Peaks: 20

Multiplier: 1 Divisor: 1 Unidentified Peak Factor: 0

Baseline Offset: -1051 microVolts LSB: 1 microVolts

Noise (used): 21 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Calib. out of range; Incrementing Error Counter

\*\*\*\*\*

Figura 48. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos obtidos por Soxhlet com hexano

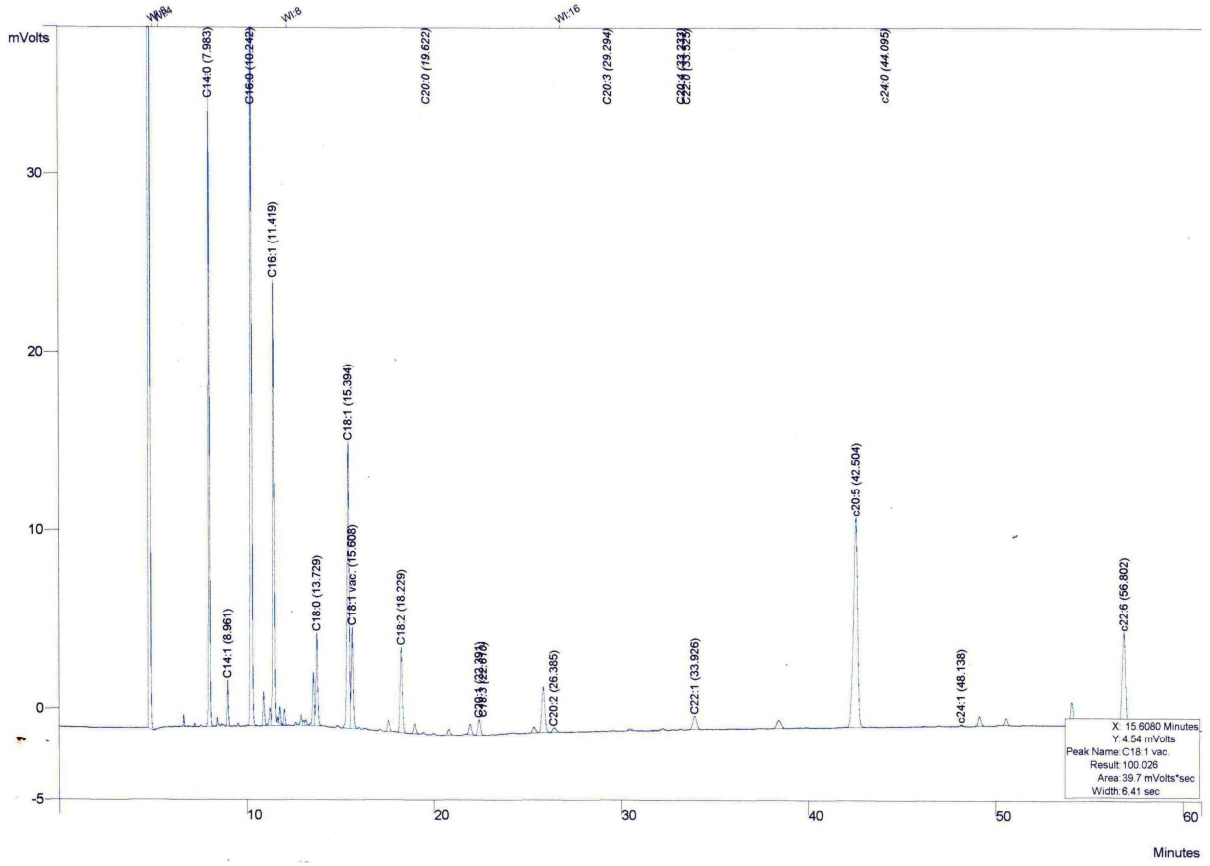


Figura 49. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por Soxhlet com hexano.

Print Date: Tue Oct 27 15:40:12 2009

Page 1 of 1

Title :  
 Run File : C:\star\data\27-10-2009 13:17:22 soxufsc02.run  
 Method File : C:\star\data\Antonio\_68d\_version1.mth  
 Sample ID : soxufsc02

Injection Date: 27/10/2009 13:17 Calculation Date: 27/10/2009 14:18

Operator : ANTONIO Detector Type: 0800 (2 Volts)  
 Workstation: Bus Address : 80  
 Instrument: Varian CP 3380 Sample Rate : 50.00 Hz  
 Channel : 1 = 1 Run Time : 61.000 min

\*\* Data Aquisition Workstation Version 6.30 \*\* 00891-77c0-966-0371 \*\*

Run Mode : Analysis  
 Peak Measurement: Peak Area  
 Calculation Type: External Standard

| Peak No. | Peak Name  | Result ( ) | Ret. Time (min) | Time Offset (min) | Area (counts) | Rel. Ret. Time | Sep. Code | Width 1/2 (sec) | Status Codes |
|----------|------------|------------|-----------------|-------------------|---------------|----------------|-----------|-----------------|--------------|
| 1        | C14:0      | 400.0472   | 7.983           | 0.037             | 145139        | 1.000          | BB        | 3.6             | RC           |
| 2        | C14:1      | 31.5238    | 8.961           | 0.034             | 11371         | 1.123          | BB        | 4.0             |              |
| 3        | C16:0      | 746.6951   | 10.242          | -0.007            | 283446        | 1.283          | BB        | 4.8             | C            |
| 4        | C16:1      | 363.7603   | 11.419          | -0.031            | 136438        | 1.431          | VB        | 4.8             | C            |
| 5        | C18:0      | 84.6175    | 13.729          | -0.095            | 32765         | 1.720          | VB        | 5.7             |              |
| 6        | C18:1      | 318.2494   | 15.394          | -0.095            | 121950        | 1.929          | BV        | 6.9             |              |
| 7        | C18:1 vac. | 100.0259   | 15.608          | -0.099            | 39712         | 1.955          | VB        | 6.4             |              |
| 8        | C18:2      | 101.3004   | 18.229          | -0.131            | 39427         | 2.284          | BB        | 7.5             | C            |
| 9        | C20:0      |            | 19.622          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 10       | C20:1      | 22.2078    | 22.391          | 0.191             | 8486          | 2.805          | BB        | 9.0             |              |
| 11       | C18:3      |            | 22.610          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 12       | C20:2      | 10.8551    | 26.385          | -0.376            | 3772          | 3.305          | VB        | 14.0            |              |
| 13       | C20:3      |            | 29.294          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 14       | C20:4      |            | 33.233          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 15       | C22:0      |            | 33.525          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 16       | C22:1      | 27.6574    | 33.926          | -0.394            | 11018         | 4.250          | BB        | 13.5            |              |
| 17       | c20:5      | 472.2216   | 42.504          | -0.320            | 182013        | 5.325          | BB        | 14.1            | C            |
| 18       | c24:0      |            | 44.095          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 19       | c24:1      | 1.9720     | 48.138          | 0.727             | 736           | 6.030          | BB        | 8.5             |              |
| 20       | c22:6      | 175.0036   | 56.802          | -0.507            | 66980         | 7.116          | BB        | 11.8            |              |
| Totals:  |            | 2856.1371  |                 | -1.066            | 1083253       |                |           |                 |              |

Status Codes:  
 R - Reference peak  
 M - Missing peak  
 C - Out of calibration range

Total Unidentified Counts : 6074313 counts

Detected Peaks: 41 Rejected Peaks: 0 Identified Peaks: 20

Multiplier: 1 Divisor: 1 Unidentified Peak Factor: 0

Baseline Offset: -1063 microVolts LSB: 1 microVolts

Noise (used): 25 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Calib. out of range; Incrementing Error Counter

\*\*\*\*\*

Figura 50. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos obtidos por Soxhlet com hexano

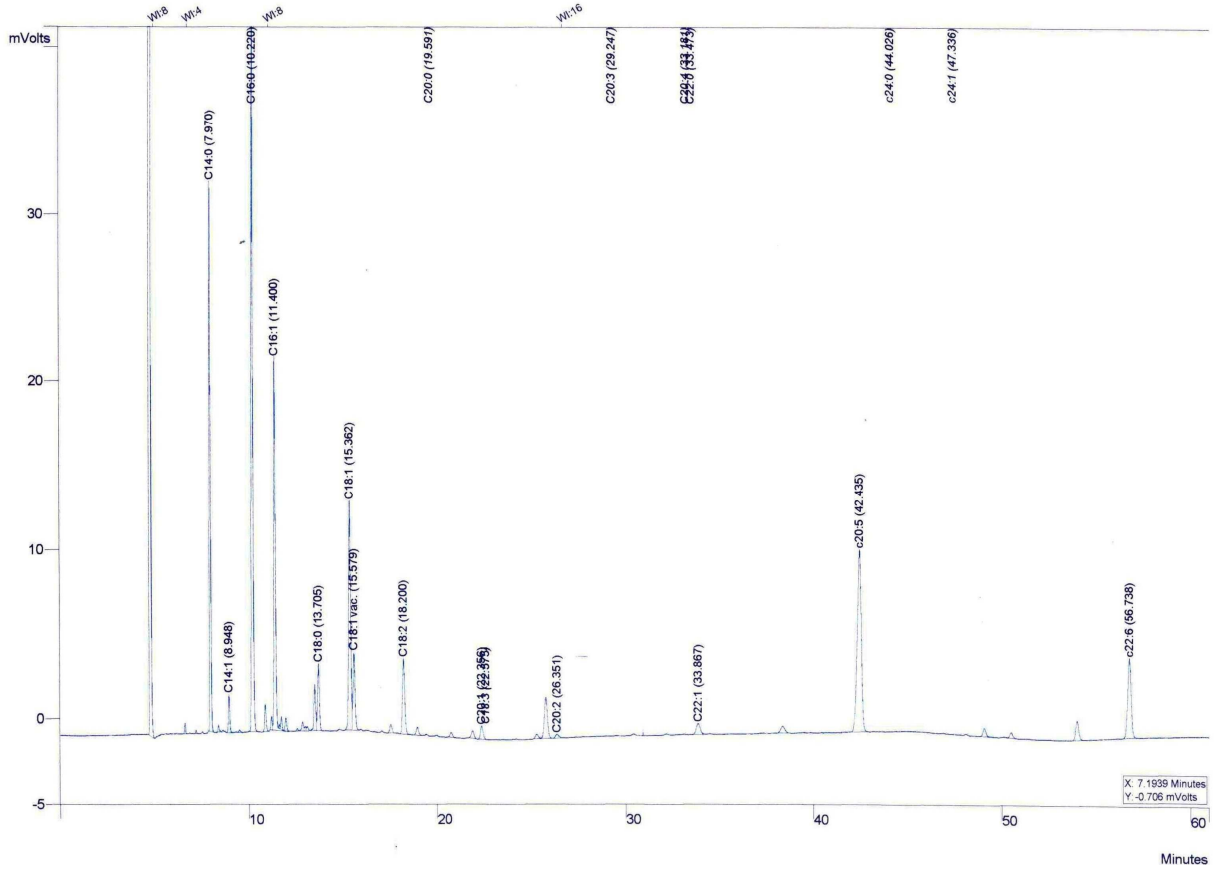


Figura 51. CG do extrato de resíduos de sardinha obtido por Soxhlet com hexano.

Print Date: Tue Oct 27 15:40:51 2009

Page 1 of 1

Title :  
 Run File : C:\star\data\27-10-2009 14;29;14 soxufsa03.run  
 Method File : C:\star\data\Antonio\_68d\_version1.mth  
 Sample ID : soxufsa03

Injection Date: 27/10/2009 14:29 Calculation Date: 27/10/2009 15:30

Operator : ANTONIO Detector Type: 0800 (2 Volts)  
 Workstation: Bus Address : 80  
 Instrument : Varian CP 3380 Sample Rate : 50.00 Hz  
 Channel : 1 = 1 Run Time : 61.000 min

\*\* Data Acquisition Workstation Version 6.30 \*\* 00891-77c0-966-0371 \*\*

Run Mode : Analysis  
 Peak Measurement: Peak Area  
 Calculation Type: External Standard

| Peak No.            | Peak Name  | Result ( ) | Ret. Time (min) | Time Offset (min) | Area (counts) | Rel. Ret. Time | Sep. Code | Width 1/2 (sec) | Status Codes |
|---------------------|------------|------------|-----------------|-------------------|---------------|----------------|-----------|-----------------|--------------|
| 1                   | C14:0      | 368.9308   | 7.970           | 0.025             | 133850        | 1.000          | BB        | 3.8             | RC           |
| 2                   | C14:1      | 29.2924    | 8.948           | 0.035             | 10566         | 1.123          | BB        | 4.2             |              |
| 3                   | C16:0      | 638.7134   | 10.220          | -0.013            | 242456        | 1.282          | BB        | 4.7             | C            |
| 4                   | C16:1      | 326.5297   | 11.400          | -0.033            | 122473        | 1.430          | VB        | 5.0             | C            |
| 5                   | C18:0      | 65.8088    | 13.705          | -0.097            | 25482         | 1.720          | VB        | 5.9             |              |
| 6                   | C18:1      | 266.0744   | 15.362          | -0.103            | 101957        | 1.928          | BV        | 6.9             |              |
| 7                   | C18:1 vac. | 83.0070    | 15.579          | -0.103            | 32956         | 1.955          | VB        | 6.6             |              |
| 8                   | C18:2      | 95.2177    | 18.200          | -0.132            | 37059         | 2.284          | BB        | 7.6             | C            |
| 9                   | C20:0      |            | 19.591          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 10                  | C20:1      | 19.9783    | 22.356          | 0.190             | 7634          | 2.805          | BB        | 9.0             |              |
| 11                  | C18:3      |            | 22.575          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 12                  | C20:2      | 8.4849     | 26.351          | -0.368            | 2949          | 3.306          | PB        | 0.0             |              |
| 13                  | C20:3      |            | 29.247          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 14                  | C20:4      |            | 33.181          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 15                  | C22:0      |            | 33.473          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 16                  | C22:1      | 23.8595    | 33.867          | -0.398            | 9505          | 4.249          | BB        | 13.8            |              |
| 17                  | c20:5      | 421.9945   | 42.435          | -0.321            | 162653        | 5.324          | BB        | 13.8            | C            |
| 18                  | c24:0      |            | 44.026          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 19                  | c24:1      |            | 47.336          |                   |               |                |           |                 | M            |
| 20                  | c22:6      | 153.1180   | 56.738          | -0.481            | 58604         | 7.119          | BB        | 11.6            |              |
| ----- Totals: ----- |            | 2501.0094  |                 | -1.799            | 948144        |                |           |                 |              |

Status Codes:  
 R - Reference peak  
 M - Missing peak  
 C - Out of calibration range

Total Unidentified Counts : 5977643 counts

Detected Peaks: 39 Rejected Peaks: 1 Identified Peaks: 20

Multiplier: 1 Divisor: 1 Unidentified Peak Factor: 0

Baseline Offset: -1021 microVolts LSB: 1 microVolts

Noise (used): 25 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Calib. out of range; Incrementing Error Counter

\*\*\*\*\*

Figura 52. Dados dos compostos identificados pelo cromatógrafo dos extratos por Soxhlet com hexano

## APÊNDICE B: DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO

### B1. DADOS DE ESC PARA 150 bar/ 30 °C

Tabela 18. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 150 bar e 30 °C.

| Tempo (min) | Massa acumulada (g) | $X_0$ % |
|-------------|---------------------|---------|
| 0           | 0                   | 0       |
| 30          | 2,5402              | 4,89    |
| 60          | 4,3694              | 8,40    |
| 90          | 5,6465              | 10,86   |
| 120         | 6,4281              | 12,36   |
| 150         | 6,7474              | 12,98   |
| 180         | 6,9007              | 13,27   |
| 210         | 6,987               | 13,44   |
| 240         | 7,0788              | 13,62   |

### B2. DADOS DE ESC PARA 150 bar/ 40 °C

Tabela 19. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 150 bar e 40 °C.

| Tempo (min) | Massa acumulada (g) | $X_0$ % |
|-------------|---------------------|---------|
| 0           | 0                   | 0       |
| 20          | 0,2708              | 5,41    |
| 40          | 0,4639              | 9,26    |
| 60          | 0,6579              | 13,13   |
| 90          | 0,8329              | 16,63   |
| 120         | 0,9115              | 18,19   |
| 150         | 0,9474              | 18,91   |
| 180         | 0,9628              | 19,22   |
| 210         | 1,0029              | 20,02   |
| 240         | 1,027               | 20,50   |

**B3. DADOS DE ESC PARA 200 bar/ 30 °C**Tabela 20. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 200 bar e 30 °C.

| <b>Tempo (min)</b> | <b>Massa acumulada (g)</b> | <b><math>X_0</math> %</b> |
|--------------------|----------------------------|---------------------------|
| 0                  | 0                          | 0                         |
| 30                 | 1,3956                     | 3,49                      |
| 60                 | 3,771                      | 9,43                      |
| 90                 | 5,5891                     | 13,97                     |
| 120                | 6,5521                     | 16,38                     |
| 150                | 6,6311                     | 16,58                     |
| 180                | 6,7344                     | 16,84                     |
| 210                | 6,8132                     | 17,03                     |
| 240                | 6,8384                     | 17,10                     |

**B4. DADOS DE ESC PARA 200 bar/ 40 °C**Tabela 21. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 200 bar e 40 °C.

| <b>Tempo (min)</b> | <b>Massa acumulada (g)</b> | <b><math>X_0</math> %</b> |
|--------------------|----------------------------|---------------------------|
| 0                  | 0                          | 0                         |
| 20                 | 1,3059                     | 3,34                      |
| 40                 | 2,5419                     | 6,49                      |
| 60                 | 3,6961                     | 9,44                      |
| 90                 | 4,9372                     | 12,61                     |
| 120                | 6,004                      | 15,34                     |
| 150                | 6,4743                     | 16,54                     |
| 180                | 6,5689                     | 16,78                     |
| 210                | 6,6725                     | 17,04                     |
| 240                | 6,7444                     | 17,23                     |



**B5. DADOS DE ESC PARA 200 bar/ 50 °C**Tabela 22. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 200 bar e 50 °C.

| <b>Tempo (min)</b> | <b>Massa acumulada (g)</b> | <b><math>X_0</math> %</b> |
|--------------------|----------------------------|---------------------------|
| 0                  | 0                          | 0                         |
| 10                 | 0,4476                     | 8,94                      |
| 20                 | 0,6251                     | 12,48                     |
| 30                 | 0,7361                     | 14,70                     |
| 40                 | 0,7544                     | 15,06                     |
| 50                 | 0,7694                     | 15,36                     |
| 60                 | 0,8085                     | 16,14                     |
| 90                 | 0,8458                     | 16,89                     |
| 120                | 0,867                      | 17,31                     |
| 150                | 0,8726                     | 17,42                     |
| 180                | 0,8772                     | 17,51                     |
| 210                | 0,8893                     | 17,75                     |
| 240                | 0,9014                     | 18,00                     |

**B6. DADOS DE ESC PARA 250 bar/ 30 °C**Tabela 23. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 250 bar e 30 °C.

| <b>Tempo (min)</b> | <b>Massa acumulada (g)</b> | <b><math>X_0</math> %</b> |
|--------------------|----------------------------|---------------------------|
| 0                  | 0                          | 0                         |
| 20                 | 0,481                      | 9,61                      |
| 40                 | 0,6863                     | 13,72                     |
| 60                 | 0,797                      | 15,93                     |
| 90                 | 0,9173                     | 18,33                     |
| 120                | 0,9432                     | 18,85                     |
| 150                | 0,972                      | 19,43                     |
| 180                | 0,9864                     | 19,72                     |
| 210                | 0,9973                     | 19,93                     |
| 240                | 1,0013                     | 20,01                     |

**B7. DADOS DE ESC PARA 250 bar/ 40 °C**

Tabela 24. Tempos de ESC, massas de extrato acumuladas e rendimentos ( $X_0$ ) do experimento cinético a 250 bar e 40 °C.

| <b>Tempo (min)</b> | <b>Massa acumulada (g)</b> | <b><math>X_0</math> %</b> |
|--------------------|----------------------------|---------------------------|
| 0                  | 0                          | 0                         |
| 20                 | 0,8338                     | 16,65                     |
| 40                 | 0,9711                     | 19,40                     |
| 60                 | 1,024                      | 20,45                     |
| 90                 | 1,0558                     | 21,09                     |
| 120                | 1,0848                     | 21,67                     |
| 150                | 1,1118                     | 22,21                     |
| 180                | 1,1412                     | 22,79                     |
| 210                | 1,1578                     | 23,13                     |
| 240                | 1,1788                     | 23,55                     |