

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ESTUDO DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DOS SOLÚVEIS DA
CASCA DO FRUTO BACURI (*Platonia insignis*) COM CO₂
LÍQUIDO**

ALCILENE RODRIGUES MONTEIRO
Engenheira Química

Orientadora: Profa. Dra. MARIA ANGELA DE ALMEIDA MEIRELES

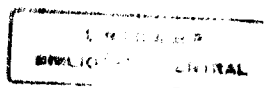
Parecer

*Este exemplar corresponde a redação final da
tese defendida por Alcilene Rodrigues Monteiro
e aprovada pela
Comissão Julgadora
em 08.06.95.*

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de
Alimentos da Universidade Estadual de Campinas
para obtenção do título de Mestre em Engenharia de
Alimentos.

M. Angela de Almeida Meireles

Campinas - SP - 1995



lm-00071609-8

UNIDADE	BC
N.º CIRCULAR	
T. UNICAMP	
M 764e	
	24 907
	433/95
	R\$ 11,00
	23/06/95

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

M764e

Monteiro, Alcilene Rodrigues

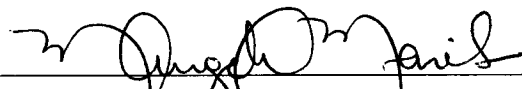
Estudo da cinética de extração dos solúveis da casca do fruto bacuri (*platonía insignis*) com CO₂ líquido / Alcilene Rodrigues Monteiro. -- Campinas, SP :[s.n.], 1995.

Orientador : Maria Angela de Almeida Meireles.

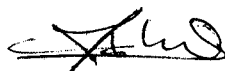
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Dióxido de carbono. 2. Extração - Equipamento.
3.* Supercrítico. 4.* Extrato. I. Meireles, Maria Angela de Almeida.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Série.

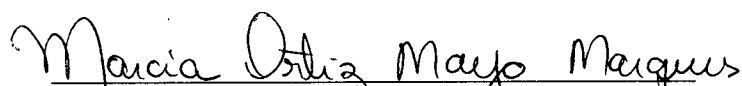
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles
(Orientadora)



Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral



Dra. Márcia Ortiz Maio Marques



Prof. Dra. Hillary Castle Menezes

Aos meus pais, meu irmão e irmãs.
A Cláudio e Maria Alice (in memoriam).

Agradecimentos

A Deus pela força.

A Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles por sua orientação, apoio e amizade antes e durante a realização deste trabalho.

A Dra. Márcia. Marques pelas sugestões na parte química e pelo apoio nas análises cromatográficas.

Ao técnico Ariovaldo Astini por sua grande ajuda durante a realização do trabalho experimental.

Ao Prof. Dr. Fernando Cabral pelas sugestões.

A Profa Dra Florencia Cecilia Menegelli pelo equipamento de secagem.

Ao Eng. Químico Marcelo Perin por sua ajuda na execução da secagem do material.

Ao Instituto de Química pelo equipamento cedido para realização das análises do GC-EM.

Aos amigos e colegas do DEA pela ajuda e pelas horas de descontração que me proporcionaram

As amigas Leila Zurba e Cristina Drummond pela amizade.

Ao Adrián e família pelo apoio e amizade.

A minha Família pela amizade e Amor.

Aos meus conterrâneos pela ajuda, amizade e apoio.

Aos funcionários da oficina e secretária do DEA pela colaboração.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A Liquid carbonic pelo fornecimento dos cilindros de dióxido de carbono.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho.

Índice

Índice de Tabelas	i
Índice de Figuras	iii
Nomenclatura	v
Resumo	vi
Abstract	viii
CAPÍTULO 1: Introdução	01
CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica	03
2.1- Extração com Fluido Sub/supercrítico	03
2.2 - Fundamentos Teóricos	10
2.2.1 - Viscosidade	10
2.2.2 - Densidade	10
2.2.3 - Solubilidade	10
2.2.4 - Seletividade e Poder de Solvatação	10
2.2.5 - Processo de Extração Subcrítica e Supercrítica	11
2.3 - O Fruto Bacuri	11

2.4 - Óleos Essenciais	14
2.5 - Ácidos Graxos.....	14
2.5.1- Aspectos Gerais	14
2.5.1.1 - Ácidos graxos no corpo humano.....	15
2.5.1.2 - Ácidos graxos essenciais.....	17
2.5.1.3 - Solubilidade.....	17
CAPÍTULO 3: Material e Métodos.....	19
3.1- Material de Extração	19
3.2- Equipamento de Extração.....	19
3.2.1- Linha de Extração Subcrítica.....	19
3.2.2- Linha de Extração Supercrítica.....	22
3.3- Equipamento de Secagem.....	24
3.4- Procedimento Experimental.....	25
3.4.1- Testes Preliminares.....	25
3.4.2 - Metodologia Experimental	27
3.4.2.1- Preparo da Matéria-Prima	27

3.4.2.2- Secagem	27
3.4.2.3- Granulometria	28
3.5- Operação de Extração	28
3.5.1- Extração com CO ₂ LSBC	28
3.5.2 - Extração com Despressurização	29
3.5.3 - Extração com Choque Térmico	29
3.5.4 - Extração com Co-solvente	30
3.5.4.1 - Etapa 1	30
3.5.4.2 - Etapa 2	30
3.5.5 - Extração com CO ₂ SC	30
3.5.6 - Extração por Método Convencional	31
3.5.5.1- Solvente Orgânico	31
3.6 - Determinação da Densidade Real do Sólido, Densidad Aparente e Porosidade.....	31
3.7 - Densidade do Solvente	32
3.8 - Análise Cromatográfica	32
3.9 - Determinação da Umidade.....	32

3.10 - Determinação da Vazão do Solvente.....	33
3.11 - Evaporação do Solvente.....	33
3.12 - Índice de Refração.....	33
CAPÍTULO 4: Resultados e Discussões.....	34
4.1.1 - Tempo de Contato e Tempo de Extração.....	34
4.1.2 - Influência do Tamanho de Partícula.....	35
4.1.3 - Despressurização.....	36
4.1.4 - Influência da Temperatura e Pressão.....	37
4.1.5 - Influência do Co-solvente no Processo.....	40
4.1.6 - Comportamento da Vazão do Solvente.....	44
4.1.7 - Extração Sub/supercrítica e por Método Convencional.....	46
4.1.8 - Característica do Leito Fixo após a Extração.....	47
4.1.9 - Análise dos Constituintes Químicos da Casca do Fruto Bacuri.....	48
4.1.10 - Propriedades Físicas.....	57
4.1.10.1 - Índice de Refração.....	57
4.1.10.2 - Densidade Real, Aparente e Porosidade.....	57

CAPÍTULO 5: Conclusões e Sugetões.....	58
CAPÍTULO 6: Referências BibliográficaS	60
APÊNDICE A.....	64

Índice de Tabelas

TABELAS 1 - Influência da pressão na separação dos ácidos graxos e triglicerídios a temperatura de 40°C do óleo de oliva	07
TABELAS 2- Influência da temperatura na separação dos ácidos graxos e triglicerídios a pressão de 130 bar do óleo de oliva	07
TABELAS 2- Influência da razão de fluxo de CO ₂ na separação dos ácidos graxos e triglicerídios a pressão de 130 bar e temperatura de 40°C do óleo de oliva ..	07
TABELA 4 - Variáveis de Operação e Rendimento para os experimentos Iniciais com CO ₂ LSBC.....	37
TABELA 5 - Variáveis de Operação e Rendimento para os experimentos com CO ₂ LSBC.....	38
TABELA 6 - Resultado do teste de hipótese de Tukey.....	42
TABELA 7 - Variáveis de Operação e Rendimento para Experimento com choque térmico em CO ₂ LSBC	43
TABELA 8 - Variáveis de Operação e Rendimento para o Experimento com CO ₂ SC.....	43
TABELA 9 - Variáveis de Operação e Rendimento para os Experimentos utilizando co-solvente.....	45
TABELA 10 - Comportamento do deslocamento de bolhas de CO ₂ no bolhômetro.....	47
TABELA 11 - Constituintes Químicos Identificados no extrato solúvel da casca do bacuri e seu percentual molar	50
TABELA 12 - Índice de Refração do extrato obtido a diferente pressão e temperatura	57

TABELA 13 - Densidade Real, Aparente, Porosidade e Diâmetro de Partícula.....	57
TABELA 14 - Variáveis de Operação e Rendimento para os Experimentos iniciais com CO ₂ LSBC	64
TABELA 15 -Variáveis de operação e Rendimento para os Experimentos com CO ₂ LSBC com tempo de Extração de 6 horas.	65
TABELA 16 - Variáveis de Operação e Rendimento para os Experimentos com co-solvente.	66

Índice de Figuras

FIGURA 1 - O Fruto Bacuri	13
FIGURA 2 - Biosíntese Orgânica dos Ácidos Graxos.....	16
FIGURA 3 - Equipamento de Extração inicial.....	21
FIGURA 4 - Equipamento de Extração final.....	21
FIGURA 5 -Equipamento de Extração Supercrítica.....	23
FIGURA 6 - Detalhe da planta que empregou CO ₂ SC utilizada neste trabalho.....	24
FIGURA 7 - Equipamento de Secagem.....	25
FIGURA 8 - Rendimento do extrato solúvel da casca de bacuri versus tempo de contato.....	35
FIGURA 9 - Influência do tamanho de partículas da casca de bacuri no rendimento do extrato solúvel.....	36
FIGURA 10 - Rendimento em relação aos solúveis totais versus temperatura a pressão constante.....	39
FIGURA 11- Rendimento em relação aos solúveis totais versus pressão a temperatura constante.....	39
FIGURA 12 - Rendimento do extrato solúvel da casca de bacuri versus volume de co-solvente	41
FIGURA 13 - Rendimento do extrato solúvel da casca de bacuri em função da pressão a temperatura constante: volume de co-solvente: 25cm ³ e 3h de extração.....	43

FIGURA 14 - Rendimento comparativo do extrato solúvel da casca do bacuri por diversos métodos de extração	46
FIGURA 15 - Cromatograma dos constituintes químicos do extrato solúvel obtido da casca do bacuri por arraste a vapor.	51
FIGURA 16 - Cromatograma obtido dos constituintes químicos do extrato solúvel da casca do bacuri obtido por CO ₂ LSBC.....	52
FIGURA 17 - Cromatograma dos constituintes químicos do extrato solúvel da casca do bacuri obtido por CO ₂ LSBC + 25cm ³ de co-solvente.	53
FIGURA 18 - Cromatograma dos constituintes químicos do extrato solúvel da casca do bacuri por CO ₂ SC.....	54
FIGURA 19 - Cromatograma dos constituintes químicos do extrato solúvel da casca do bacuri por etanol	55
FIGURA 20 - Cromatograma dos constituintes químicos do extrato solúvel da casca de bacuri por Soxhlet.....	56

Nomenclatura

CO₂ - Dióxido de Carbono

ELSBC - Extração Líquida Subcrítica

ESC - Extração Supercrítica

LASEFI - Laboratório de Separações Físicas

LCO₂ - Dióxido de Carbono Líquido

CO₂LSBC - Dióxido de Carbono Líquido Subcrítico

CO₂SC - Dióxido de Carbono Supercrítico

d_a - Densidade Aparente

d_r - Densidade Real da Partícula

ε - porosidade

P - pressão

T - Temperatura

b.u. - umidade em base úmida

Resumo

O bacuri (*Platonia insignis* Mart.) é um fruto encontrado na região amazônica, mais especificamente no estado do Pará. Constituído de casca, polpa e semente. A polpa é empregada no preparo de doces, geléias, sorvetes e iogurte e a parte resinosa da casca é empregada no tratamento de diversas dermatoses. Sua característica de odor e sabor levaram ao desenvolvimento do estudo do extrato solúvel da casca utilizando dióxido de carbono sub/supercrítico como solvente.

Para este estudo foi utilizado um equipamento de extração de fluxo contínuo em leito fixo que contém um reservatório para o CO₂ líquido, um extrator de leito fixo, ambos com banho de resfriamento e aquecimento, válvula reguladora de fluxo e peças auxiliares como válvulas, conexões e controladores de temperaturas.

Neste trabalho foi estudada a influência da pressão, temperatura, tamanho de partícula, tempo de contato e tempo de extração no rendimento do extrato. Foi estudado também o uso de co-solvente (etanol) como um método alternativo para remover o extrato solúvel da casca do bacuri.

As extrações foram realizadas a pressões entre 63-200 bar e temperaturas de 16-50°C. O tempo de contato entre solvente e matriz sólida variou de 45 minutos a 6 horas e o tempo de extração de 2 a 7 horas. O rendimento obtido em extrato solúvel da casca do bacuri apresentou pequenas mudanças com a variação da pressão e temperatura de extração. Sendo que o efeito da pressão e temperatura sobre o rendimento foi mais pronunciado a 16°C e 66 bar. Segundo o teste de Tukey este experimento apresentou diferença significativa de rendimento quando comparado aos outros experimentos com CO₂ LSBC.

O rendimento em extrato solúvel obtido da casca de bacuri com CO₂ LSBC foi comparado aos obtidos com CO₂SC, com co-solvente e com solvente orgânico.

Os constituintes químicos isolados da casca foram analisados por CG-EM. A análise dos extratos obtidos por CO₂ LSBC, co-solvente e CO₂SC revelou a predominância dos ácidos graxos livres: oleico, linoleico, esteárico e o palmítico como componente principal. No extrato obtido por arraste a vapor apresentou o linalol e α -terpeniol como componente principal. Nos

extratos obtidos por solvente orgânico o foi observado o trimetil citrato como componente principal.

Abstract

The bacuri fruit (*Platonia insignis* Mart.) is native to the amazonic region, more specifically to Pará state. Its characteristic, flavour and fragrance led to a study of the soluble extract of the skin using carbon dioxide sub/supercritical as solvent.

The fixed bed, continuous flow extraction equipment used in this work, consisted of one reservoir with liquid carbon dioxide, one fixed bed extractor both, with cooling and heating baths, flow regulation valve and auxiliary pieces such as valves, connections and temperature control equipment.

This work studied the effect of pressure, temperature, particle size, contact time and extraction time in yield of extract. The co-solvent was employed as an alternative method to remove the soluble extract from bacuri skin retained in the equipment.

The extractions were performed in the pressure range of 63 to 200 bar and in the temperature range from 16 to 50°C. The contact time of solute/solvent ranged from 45 min. to 6h. and the extraction time from 2 to 7h. The yield of soluble extract from bacuri skin showed low changes with the variation of pressure and temperature of extraction. However, at a pressure of 66 bar and temperature of 16°C the effect over the yield were more significant. The Tukey test showed significant differences in yield when compared to other experiments with LSBC-CO₂.

The yield obtained with LSBC-CO₂ was compared with those obtained with co-solvent, SC-CO₂ and organic solvent.

The chemical constituents isolated from bacuri skin were analysed using CG-MS. The analysis of the extracts obtained by LSBC-CO₂, co-solvent and SC-CO₂ showed a predominance of the following free fatty acids: oleic, linoleic, stearic and palmitic as the main component. The extract obtained by steam distillation as main components the linalool and α -terpineol. The occurrence of citrate trimethyl was observed in the extracts obtained by the organic solvent method.

CAPÍTULO 1: Introdução

Os processos de extração que usam o dióxido de carbono líquido ou supercrítico como solvente para isolar os compostos voláteis de frutos, condimentos e ervas têm recebido grande atenção das indústrias farmacêutica, de cosmético e de alimentos (HIERRO & SANTA-MARIA, 1992).

As vantagens como um maior rendimento, maior teor de pureza das substâncias extraídas, baixa temperatura de extração, fácil recuperação do gás de extração e remoção completa do solvente motivaram o desenvolvimento de pesquisas acadêmicas e industriais para a aplicação do processo de separação com solvente sub/supercrítico (ARAÚJO, 1993).

A extração com gás comprimido (fluido supercrítico) caracteriza-se por: elevada densidade e alto poder de solvatação do solvente, que são características do estado líquido; baixos valores de viscosidade, altos valores de difusividade e, além disto, algumas vezes podem sofrer grande influência da convecção natural, que são propriedades de transporte do estado gasoso. Quando combinadas estas propriedades fornecem elevadas taxas de transferência de massa no processo e ainda facilitam a completa separação da mistura extrato-solvente devido à redução da densidade do solvente no estado gasoso (QUEIROZ, 1993).

O solvente supercrítico mais utilizado é o dióxido de carbono, o qual possui propriedades que o tornam um solvente de aplicação ideal: não é tóxico, não é corrosivo, não inflamável, tem baixo custo e é facilmente separado da mistura soluto/solvente.

A Amazônia brasileira, em particular o estado do Pará, por possuir uma flora odorífica e bastante diversificada vem despertando um grande interesse por parte de pesquisadores no desenvolvimento de trabalhos, principalmente na área de aromas para aplicações nas indústrias de produtos como sabonetes, perfumes, condimentos, doces, etc. Nessa tão diversificada flora encontra-se o Bacuri (*Platonia insignis* Mart.), fruto cuja polpa é empregada no preparo de sorvetes, géleias, doces, iogurte, etc. O alto poder odorífico do fruto "in natura", o elevado percentual da casca (75%) em relação ao peso total do fruto o uso da parte resinosa desta no tratamento de diversas dermatoses (VAN DEN BERG, 1993), despertaram interesse pela realização deste trabalho que consistiu no estudo do processo de extração do extrato solúvel contida na casca do fruto com dióxido de carbono líquido. A influência da pressão, temperatura, tempo de contato, tempo de extração e vazão do solvente, no rendimento do extrato solúvel foram investigadas. Foi também realizado neste trabalho a comparação entre os

rendimentos do extrato solúvel obtidos à partir da extração com dióxido de carbono líquido, com uso de co-solvente, dióxido de carbono supercrítico e solvente orgânico e ainda análise comparativa entre dos constituintes químicos do extrato solúvel obtidos nos diversos métodos de extração através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa.

CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica

2.1 - Extração com fluido sub/supercrítico

Os conceitos básicos da extração com fluido supercrítico já vêm sendo utilizados há cerca de cem anos. No entanto, o desenvolvimento desta técnica de separação só veio despertar maior interesse à partir da década de 70, devido a necessidade de uma tecnologia que atendesse as exigências do mercado.

Em 1989, GERMER concluiu um dos primeiros trabalhos desenvolvidos no Brasil na área de extração com gás comprimido. Estudou a extração de óleo essencial de cravo-da-índia com CO₂ liquefeito. Para realizar tal estudo, GERMER (1989) montou um equipamento que permitiu extrações com CO₂ líquido subcrítico. Foi determinada a solubilidade do óleo essencial no CO₂ líquido; investigou-se os efeitos das variáveis de operação: pressão, temperatura e tamanho de partículas no rendimento do óleo; propôs-se um modelo matemático que descreveu adequadamente o processo e permitiu o cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de massa do processo; realizou-se análises sensorial e cromatográficas comparativa entre os óleos obtidos com CO₂LSBC e pelos processos convencionais (hidrodestilação, arraste a vapor e soxhlet). Utilizou-se pressões entre 65 e 70 bar e temperatura entre 11 e 25°C (284 a 298 K). Dos resultados obtidos observou-se que o rendimento do óleo de cravo-da-índia obtido com CO₂LSBC foi intermediário aos obtidos pelos métodos convencionais (hidrodestilação e solvente orgânico). No entanto, a composição do óleo foi semelhante tanto para o obtido com dióxido de carbono quanto para os obtidos pelos métodos convencionais. As curvas de extração (massa de óleo *versus* tempo de extração) foram típicas, onde observou-se o seguinte comportamento: período de taxa de extração constante, de onde obteve-se a concentração de saturação do óleo no solvente (solubilidade), seguida de período de taxa decrescente e finalmente período difusional. Os períodos de taxa constante e decrescente foram responsáveis por 98% da recuperação total do óleo. As maiores solubilidades foram observadas na faixa de temperatura entre 14 e 17°C (287 e 290 K). O modelo matemático desenvolvido foi baseado na transferência convectiva de massa, considerando somente o fenômeno de superfície. Descreveu bem o processo de transferência de massa e pode ser empregado para estudos de simulação, desenho e otimização de extratores. Com relação à dimensão dos sólidos, quanto menor o tamanho das partículas maiores os rendimentos, embora deva ser considerada a perda de voláteis durante o processo de cominuição e aumento de perda de carga no leito.

BRUNETTI *et alii* (1989), mediram a solubilidade de ácidos graxos e triglicerídios em dióxido de carbono supercrítico nas pressões de 200 e 300 bar em temperaturas que variaram entre 35 e 60°C. Neste estudo os dados de solubilidade obtidos mostraram que os extratos de ácidos graxos em CO₂ foram mais seletivos do que os de triglicerídios para pressão de 200 bar e temperatura de 60°C.

Seguindo a linha de GERMER (1989), FERREIRA (1991) estudou o comportamento do óleo de pimenta-do-reino com dióxido de carbono líquido subcrítico. Para o desenvolvimento deste estudo montou-se um equipamento de extração em leito fixo, semelhante ao de GERMER (1989) porém, em escala maior, adequado para operar com solvente a altas pressões. Foram estudados os efeitos da pressão, temperatura, vazão do solvente, granulometria das partículas. As extrações apresentaram rendimento de 96% em relação ao óleo presente, onde as maiores quantidades foram obtidas para sólidos mais finamente divididos. As curvas de extração obtidas experimentalmente comportaram-se como as obtidas por GERMER (1989) e outros (FAVATI, KING & MAZZANTI, 1991). O modelo desenvolvido para descrever o processo de extração do óleo essencial da pimenta-do-reino com dióxido de carbono subcrítico apresentou excelente ajuste para o período de velocidade constante. Com os estudos realizados por FERREIRA (1991), a extração de óleos essenciais utilizando fluido subcrítico no Brasil obteve um avanço considerável.

GOPALAKRISHNAN & NARAYANAN (1991) realizaram estudos com extratos da semente de Cardamomo (*Elettaria cardamomum* Maton) para diferentes condições de operação. Utilizaram uma unidade equipada com um compressor, extrator-separador e medidores de pressão e temperatura, as quais foram lidas em todos os estágios de extração. Os efeitos causados pelas variáveis de processo (pressão, temperatura, utilização de co-solvente e tempo de contato) foram observados na composição do extrato de Cardamomo. A variação na pressão de extração parece não ter tido impacto significativo sobre a extração dos componentes mais voláteis. De acordo com os autores isto pode ser devido à presença de componentes de variado peso molecular e polaridade, o que influencia as propriedades de solvatação do dióxido de carbono supercrítico. O maior efeito para a temperatura de extração foi notado quando esta passou de 40 para 60°C, o que causou uma redução considerável na presença de componentes de menor peso molecular principalmente na fração dos mais voláteis. O tempo de contato variou de 1 a 3h. À medida em que se aumentou o tempo de contato houve um aumento nos componentes de menor peso molecular e mais voláteis (LVMC) em relação aos componentes de maior peso molecular e menos voláteis (MVMC). Verificou-se que para um tempo de 3h de contato da matriz sólida com o solvente, o rendimento em componentes de

menor peso molecular aumentou. A utilização da água como co-solvente provocou uma diminuição de 10 para 20% nos hidrocarbonetos terpênicos e 1,8-cineol. Os autores concluíram que os melhores extratos foram conseguidos à pressão de 100 bar, temperatura de 40°C e pequeno tempo de contato. Os resultados obtidos no LASEFI para várias plantas demonstram que a presença de água influi negativamente no processo.

FAVATI, KING & MAZZANTI (1991) estudaram os parâmetros (temperatura e pressão) que influenciam na solubilidade do óleo da semente de "Evening Primrose" com CO₂ supercrítico. Os experimentos foram realizados a pressões de 200 bar; 300 bar; 500 bar e 700 bar e temperaturas de 40, 50 e 60°C (313K, 323K, 333K) e um fluxo de massa médio de 18gCO₂/min. Os resultados foram apresentados como curvas (massa de óleo *versus* tempo de extração) e estas indicaram que o processo de extração foi dividido em três fases conforme GERMER (1989) e FERREIRA (1991). Para a etapa de taxa constante, a concentração do óleo no CO₂SC permaneceu aproximadamente constante, indicando que a quantidade de óleo recuperado é definitivamente limitada pela solubilidade do soluto (óleo) no gás de extração. Para pressões acima de 300 bar, e com aumento da temperatura de extração houve um aumento da solubilidade do óleo. Efeito oposto foi observado a baixas pressões. Os autores concluíram que essa tendência de aumento na solubilidade pode ser explicada pelo efeito da temperatura na densidade do solvente e na pressão de vapor do soluto. No entanto, somente à baixas pressões a densidade do gás é significativamente afetada pelo decréscimo na temperatura. Um aumento de 60 bar na pressão, causou um aumento significativo na solubilidade. Aumentando-se a pressão de extração de 200 para 500 bar houve um aumento considerável da concentração na fase vapor, o que permitiu que os lipídios da semente fossem extraídos mais rapidamente. O uso de altas pressões (700 bar) permitiu uma rápida remoção do óleo da matriz sólida, retirando-se cerca de 94% do óleo em menos de 14 minutos. Nas condições de operação estudadas, as pressões de 600 bar e 700 bar mostraram alta eficiência, mas as extrações conduzidas à 40 °C e 300 bar proporcionaram um rendimento de cerca de 75% do óleo em 55 minutos. Na análise comparativa dos extratos, os autores concluíram que não houve mudanças apreciáveis na composição do óleo extraído por ESC em relação àquelas obtidas pelos métodos convencionais.

PEKER *et alii* (1992) estudaram a extração da cafeína de grãos de café com dióxido de carbono supercrítico analisando os efeitos da pressão, temperatura e umidade na taxa de extração da matriz sólida. A saturação dos grãos crus com água e a umidificação do CO₂SC supercrítico foram essenciais para obtenção de altas taxas de extração, que foram positivamente afetadas com o aumento da temperatura e da pressão, devido ao aumento nos

valores do coeficiente de partição da cafeína entre o CO₂SC e a água. O modelo matemático desenvolvido incluiu os efeitos de difusão intrapartículas, transferência de massa no filme externo e o coeficiente de partição entre a água e o CO₂SC.

ARNTFIELD *et alii* (1992) estudaram as mudanças na conformação das proteínas, ocasionadas pela extração dos lipídios da gema do ovo com dióxido de carbono supercrítico, usando um calorímetro diferencial. A extração à temperatura de até 65°C não provocou nenhum efeito na conformação das proteínas. No entanto, em temperaturas acima de 75°C elas foram desnaturadas. O uso de metanol como co-solvente à baixas pressões e temperaturas resultou numa significativa desnaturação protéica.

DJARMATI *et alii* (1992) estudaram o fracionamento dos extratos etanólicos da salvia (*Salvia officinalis*) com dióxido de carbono supercrítico. Neste fracionamento isolaram, determinaram a estrutura e testaram a atividade antioxidante do rosmanol-9-etil éter, identificaram a presença deste mesmo composto no hissopo (*Hissopus officinalis* L.), através de análise por cromatografia em camada delgada de sílica gel e ainda compararam a atividade oxidante do rosmanol-9-etil éter com o butilato hidroxitolueno (BHT).

BONDIOLI *et alii* (1992), refinaram o óleo de oliva com dióxido de carbono supercrítico, operando uma planta de modo contínuo. Procuraram as condições ótimas de operação e examinaram a variação da composição do óleo de oliva para amostras com diferentes características. Os efeitos das variáveis são mostrados nas Tabelas 1, 2 e 3. Observa-se que o aumento de pressão associado ao aumento no poder de solvatação do solvente (dióxido de carbono supercrítico) produz uma redução no rendimento do óleo refinado (Tabela 1). A Tabela 2 mostra que um aumento de 20°C na temperatura de extração provoca um aumento no rendimento do óleo. A Tabela 3 mostra a influência da relação solvente/soluto. O aumento desta relação promoveu inicialmente um aumento no rendimento mas valores muito altos para esta relação reduzem o rendimento.

Tabela 1: Influência da pressão na separação dos ácidos graxos e triglicerídios a temperatura de 40°C; razão de fluxo = 100kg CO₂/kg de óleo

P (bar)	Rendimento de óleo refinado (%)	AGL em óleo * refinado (%)	AGL em extrato*(%)
80	99,3	6,00	35,22
90	94,7	5,01	27,47
110	93,8	3,57	46,06
130	84,8	0,70	36,88
140	71,7	2,20	16,33
150	68,7	2,07	15,26

* Ácidos graxos livres (AGL) expressos como ácido oleico
6,3% do material inicial (GLA) em ácido oleico

Tabela 2: Influência da Temperatura na separação de ácidos graxos e triglicerídios a pressão de 130 bar, fluxo = 100 kg CO₂/kg de óleo

T(C)	Rendimento de óleo refinado (%)	AGL em óleo * refinado (%)	AGL em extrato*(%)
40	84,8	0,70	36,88
60	94,8	4,11	44,42

* Ácidos graxos livres (AGL) expressos como ácido oleico

Tabela 3: Influência da razão de fluxo CO₂/kg de óleo na separação de ácidos graxos/triglicerídios a pressão de 130 bar, temperatura de 40°C

Razão de fluxo (kg CO/kg óleo)	Rendimento de óleo refinado (%)	AGL em óleo * refinado (%)	AGL em extrato*(%)
10	85,5	5,08	12,78
20	91,9	4,34	27,30
30	89,5	4,34	22,05
40	88,7	3,97	23,72
50	90,6	3,60	31,30
60	88,9	2,91	32,52
70	80,6	1,55	25,52
80	87,5	1,49	39,18
90	85,8	1,12	36,92
100	84,8	0,68	36,98
150	77,9	0,62	25,87
170	77,3	0,50	25,62

*Ácidos graxos livres (AGL) expressos como ácido oleico

CABRAL *et alii* (1993) determinaram a solubilidade do óleo essencial de cravo e limão em dióxido de carbono usando a equação de estado de Peng-Robinson. Os parâmetros de interação binária foram ajustados a partir de dados experimentais de solubilidade e/ou equilíbrio de fase dos componentes puros do óleo e suas misturas binárias em dióxido de carbono. Foi utilizada também neste trabalho uma técnica de contribuição de grupos. a comparação entre os valores experimentais e os valores preditos sugerem que o método prediz a ordem de grandeza para a solubilidade dos óleos essenciais considerados. A Equação de estado de Peng-Robinson descreveu adequadamente a solubilidade do óleo essencial de limão nas condições supercríticas. A qualidade dos valores estimados segundo os autores depende fortemente da qualidade das isotermas preditas para o solvente. Nas condições supercríticas os parâmetros de interação binárias nulos foram suficientes para estimar a solubilidade para o óleo de limão, mas não para o óleo de cravo.

KERROLA & KALLIO (1993) isolaram e analisaram por CG-EM os componentes voláteis do coentro (*Coriandrum sativum* L.) obtido por extração com dióxido de carbono supercrítico a pressão de 90 bar e temperatura de 40°C (313 K) . A composição do extrato obtido foi comparada com os extratos voláteis obtidos com CO₂LSBC a pressão de 50 bar e temperatura de 25°C (298 K) e com extração por hidrodestilação. Os resultados obtidos pelos autores foram: para a extração com CO₂SC os monoterpenos oxigenados compreendem 80% e 82% para CO₂LSBC. O composto principal em ambos os extratos foi o linalol (67%). Por hidrodestilação e para extração com éter/pentano a quantidade de hidrocarbonetos monoterpênicos foi de 20% e 24%, respectivamente, enquanto que para o CO₂SC foi de 19,8% e para CO₂LSBC foi de 13,4%. Isso mostrou que a quantidade de hidrocarbonetos monoterpênicos do extrato obtido com CO₂SC assemelhou-se mais com o método convencional do que o obtido com CO₂ LSBC. Na extração com éter/pentano somente alguns dos compostos de alto peso molecular foram extraídos mas, em quantidades bem menores quando comparados com os obtidos na extração com CO₂LSBC e na extração com CO₂SC. A quantidade de substâncias contendo oxigênio foi alta para os extratos obtidos com dióxido de carbono líquido, mas, não pode ser dectada quando os compostos foram estudados individualmente. As condições de operação encontravam-se próximas do ponto crítico do solvente onde são mais solúveis os composto de baixo peso molecular. As diferenças de composição do extrato, foram estudadas através de análise cromatográfica.

QUEIROZ (1993), estudou a extração do óleo essencial do capim-limão em dióxido de carbono na região de líquido subcrítico, utilizando um equipamento de extração de fluxo contínuo em leito fixo. O estudo foi realizado a pressões de 69 a 74 bar e temperatura de 15 a

16°C. Foi investigada a influência da pressão e temperatura na solubilidade do óleo, onde verificou-se que nas condições de operação utilizadas (pressão e temperatura) a solubilidade do óleo essencial do capim-limão no dióxido de carbono aumentou com o aumento da pressão a temperatura constante e com aumento de temperatura a pressão constante, sendo que para a pressão de 74 bar a solubilidade atingiu um máximo a temperatura de 18°C. Investigou-se ainda a resistência à transferência de massa no processo de extração do óleo. A determinação da solubilidade do óleo essencial de capim-limão realizada por QUEIROZ foi baseada nos mesmos princípios de FERREIRA (1991), modificando somente o procedimento empregado para a determinação da etapa linear nas curvas de extração. Os três procedimentos diferem basicamente no número de pontos experimentais (massa de óleo extraída/massa de CO₂ gasto num intervalo de Tempo). O primeiro procedimento consiste no ajuste de duas retas com inclinações diferentes. O segundo, é semelhante ao primeiro e consiste em ajustar uma curva polinomial de segundo grau no lugar da segunda reta. O terceiro procedimento consiste em padronizar os pontos experimentais obtidos.

CORRÊA (1994), estudou a cinética de extração do óleo da semente do maracujá com dióxido de carbono supercrítico, a pressões de 200, 250 e 300 bar a temperatura de 44, 55 e 70°C. O óleo resultante foi analisado por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos. Os coeficientes de transferência de massa foram calculados a partir das curvas de extração obtidas as quais apresentaram comportamento semelhante ao de FERREIRA (1991) e QUEIROZ (1993), verificando-se um aumento na taxa de extração com aumento da pressão e a diminuição da temperatura. Um modelo matemático, baseado no trabalho de FERREIRA (1991), foi obtido a partir da solução analítica das equações diferenciais resultantes do balanço global de massa aplicado no leito dentro do extrator, foi utilizado para o levantamento de curvas de extração (massa de óleo extraída versus tempo) e para predizer o perfil de concentração da fase solvente, dentro do extrator, como função do tempo e posição axial. O modelo ajustou bem os dados experimentais até o tempo em que começou haver uma zona de esgotamento de óleo no leito, dentro do extrator.

2.2 - Fundamentos Teóricos

2.2.1. Viscosidade

Esta propriedade aumenta com o aumento da temperatura a pressões moderadas, e diminui com o aumento da temperatura a altas pressões. Segundo BRODKEY (1988) (citado por FERREIRA, 1991) para os fluidos supercríticos, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, pois o fluido encontra-se na região de alta densidade, ou seja, a altas pressões.

2.2.2 - Densidade

A densidade é um parâmetro importante para compreender o poder de solvatação de uma substância nas diversas fases de um solvente (QUEIROZ, 1993). Esta sofre influência direta da pressão e temperatura. Aumenta com o aumento da pressão à temperatura constante e diminui com o aumento da temperatura à pressão constante.

2.2.3 - Solubilidade

A solubilidade de um soluto, em geral, é função da densidade do solvente. A densidade como já foi visto, aumenta rapidamente com o abaixamento da temperatura, para um solvente líquido próximo do estado crítico, é fortemente dependente desta variável e apresenta pequena variação em relação à pressão. Para valores de temperatura acima do ponto crítico a densidade do solvente é dependente tanto da pressão como da temperatura. Aumenta com o aumento da pressão, e diminui com o aumento da temperatura. Estudos feitos por MARENTIS (1985) (citado por FERREIRA 1991), mostram que o efeito da temperatura sobre a solubilidade se dá de maneira complexa devido a dois fatores: com o aumento da temperatura ocorre uma elevação da pressão de vapor do soluto, o que proporciona um aumento na solubilidade, por outro lado, a densidade do solvente diminui, resultando na diminuição da solubilidade.

2.2.4 - Seletividade e poder de solvatação

As propriedades dos fluidos supercríticos que tendem a controlar o poder de solvatação, são importantes no processo extrativo, pois caracterizam a seletividade da operação. Como a densidade do solvente é controlada pela pressão e temperatura, a solubilidade pode ser

determinada pelo ajuste destas variáveis. De acordo com BROGLE (1982) (citado por FERREIRA 1991), qualquer aumento no poder de solvatação, aumenta não somente a solubilidade de um soluto, como também o número de compostos solubilizados. Portanto, baixo poder de solvatação significa alta seletividade e alto poder de solvatação baixa seletividade

2.2.5 - Processo de Extração Subcrítica e Supercrítica

Segundo GERMER (1989) a diferença operacional entre extração líquida subcrítica (ELSBC) e extração supercrítica (ESC) está na forma de recuperação do soluto, isto é, no processo de separação. Na ELSBC, a separação do soluto e do líquido subcrítico se dá com aumento da temperatura e/ou abaixamento de pressão, passando o fluido com isto para o estado gasoso. O fluido, quando gás, perde o poder de solvatação e o soluto é precipitado e recuperado. Na extração supercrítica o simples aumento da temperatura não garante a recuperação do soluto, pois o fluido continua ainda no estado supercrítico. Portanto, se torna necessário o abaixamento simultâneo da pressão para que o solvente passe para o estado gasoso e o soluto possa ser recuperado. O equipamento utilizado para a realização da ELSBC e ESC é o mesmo. Os componentes básicos do sistema são: compressor ou bomba, extrator, sistema de controle de temperatura e pressão, e separador ou adsorvedor. Na ELSBC o solvente normalmente é fornecido ao sistema já líquido através de cilindros sinfonados de gás liquefeito mantido sob pressão. A pressão de operação se superior à do cilindro, pode ser obtida por uma bomba, e a temperatura de operação por um trocador de calor, caso a temperatura seja inferior à de vaporização na pressão de trabalho. A matriz sólida é "lavada" pelo solvente no extrator e a mistura líquido subcrítico/soluto é submetida a uma descompressão por válvula redutora de pressão. Na extração supercrítica o solvente pode ser fornecido ao sistema no estado líquido subcrítico ou gasoso. Se o fluido for um gás, neste caso um compressor é utilizado para fornecer pressão e a temperatura é obtida em trocador de calor. Após a solubilização do soluto, a mistura fluido supercrítico/soluto é descomprimida em válvula de redução de pressão, a qual é aquecida para evitar congelamento. E recuperação do solvente se dá no separador ou adsorvedor

2.3 - O fruto Bacuri

O bacurizeiro encontra-se na região amazônica, estendendo-se ao Maranhão, Goiás e Mato Grosso. Entretanto, é o estado do Pará seu centro de dispersão, ocorrendo em quase todos os

municípios, em áreas mais ou menos descampadas ou de vegetação rasteira. Proliferam com muita facilidade, tanto de sementes abandonadas como de brotação de raízes. As maiores concentrações encontram-se na ilha do Marajó e região do salgado (leste do estado). A árvore, atinge em média 25m de altura, tendo um tronco reto com casca enegrecida, sem esfoliação. Copa em forma de cone invertido, crescimento dos ramos em posição mais ou menos constante. Folhas opostas, elípticas, verde brilhosa na face superior, com os bordos ondulados, nervuras laterais densas, delicadas e mais ou menos retas. Flôres grandes, cerca de 7cm de altura, solitárias, de cor rósea e belo efeito ornamental, com cinco pétalas, estames numerosos, reunidos em 5 feixes (falanges) (CALZAVARA, 1976).

O bacuri (Figura 1) é uma baga volumosa, ovóideia ou sub globosa de tamanho variável, com diâmetro médio de 8cm e 7cm de comprimento. O peso médio varia de 100 a 500 gramas, sendo 70% de casca, 16% de polpa comestível e 14% de semente (CALZAVARA, 1976), varia também na cor e qualidade da polpa comestível. A cor da casca varia de amarelo-ouro a verde amarelado, a polpa comestível doce e fina, às vezes é azeda e ácida. A casca é carnosa, pouco dura, que pelas incisões deixa correr uma resina amarela, que ao secar torna-se preta. Cortando-se esta casca, tira-se a polpa que tem cor branca. Esta polpa recobre de uma a duas sementes pequenas de cor marron escuro. O bacuri é uma fruta tipicamente tropical, dentre as frutas regionais é uma das mais importantes pelas suas características de odor e sabor, sendo por isso, largamente procurada e consumida sob as mais diferentes formas (NAZARÉ & MELO, 1981). A queda dos frutos tem início em dezembro, prolongando-se até maio do ano seguinte. São comercializados nos mercados de Belém e em municípios próximos (CAVALCANTE, 1982).

ALVES & JENNINGS (1978) estudaram a composição dos componentes voláteis da polpa e/ou suco utilizando o sistema extração-destilação. Os extratos voláteis foram analisados por cromatografia gasosa e CG-EM. NAZARÉ & MELO (1981) estudaram a extração do aroma da polpa do bacuri e sua aplicação como flavorizante, em substituição à polpa pura ou diluída dessa fruta, em iogurte natural. BENTES *et alii* (1986) estudaram o óleo obtido da semente do bacuri em relação a composição quantitativa de seus ácidos graxos. As extrações foram feitas com n-hexano, em aparelho tipo soxhlet.



Figura 1 - O fruto bacuri (Platonia insignis)

2.4- Óleos essenciais

Definição:

Segundo REOGERS (1981) (citado por QUEIROZ, 1993) os óleos essenciais são compostos aromáticos (com predominância de voláteis) isolados por algum processo físico de uma espécie botânica odorífica, e geralmente carregam o aroma e sabor desta.

São óleos voláteis obtidos de plantas, geralmente líquidos à temperatura ambiente, contudo alguns são semi-sólidos e outros sólidos. São constituído por misturas de hidrocarbonetos (terpenos, sesquiterpenos, etc.), compostos oxigenados (alcoois, esterres, aldeidos, cetonas, etc.) e uma pequena porcentagem de resíduos não voláteis (parafinas, graxas, etc.) (PRUTHI, 1980). O processo de extração com dióxido de carbono líquido subcrítico e supercrítico de óleos essenciais proporciona a obtenção de um produto final de qualidade superior aos obtidos pelos métodos convencionais (MEIRELES & GERMER, 1992). Os processos convencionais de obtenção de óleos essenciais apresentam algumas desvantagens como hidrólise de ésteres (reação com água), degradação e formação de outros compostos devido ao uso de temperaturas relativamente altas, presença de resíduos de solvente e extração seletiva parcial (QUEIROZ, 1993).

2.5 - Ácidos Graxos

2.5.1. Aspectos Gerais

Os ácidos graxos podem ser encontrados tanto no meio animal quanto vegetal. Seu potencial industrial, com o crescimento populacional, aumentou consideravelmente, principalmente na produção de plástico, surfactantes, fibras e produtos químicos de alta tonelagem. O uso de material graxo nas indústrias excedeu os 22,25 milhões de kg/ano nos anos 60 (PATTYSON, 1968). E em 1987 somente nos Estados Unidos o consumo per cápito dos ácidos graxos comestíveis foram estimados em 28,21 kg (USDA-United State Department of Agriculture, 1988a citado por CARTER, 1988).



2.5.1.1. Ácidos Graxos no Corpo Humano

Do ponto de vista da bioquímica, os ácidos graxos têm importância básica no processo metabólico do corpo humano (PATTYSON, 1968), são valorizados por suas propriedades nutricionais, funcionais e organolépticas.

Em 1929, BURR & BURR (citado por BELDA & POURCHET-CAMPOS, 1991) apontaram carência de alguns ácidos graxos no organismo humano, provocada pela rígida exclusão de gorduras na dieta, indicando a necessidade essencial de alguns ácidos graxos na alimentação. Segundo KENNEDY (1991) os ácidos linoleico e linolênico desempenham papel insubstituíveis no organismo humano.

No decorrer da década de 50, foi descoberta a influência que os ácidos graxos insaturados exercem sobre a redução das taxas de colesterol, fato evidenciado por observações epidemiológicas e confirmadas por estudos experimentais, inclusive em humanos, com vistas à ocorrência de moléstia cardíovo-vasculares (BELDA & POURCHET-CAMPOS, 1991).

A síntese orgânica dos ácidos graxos se dá, para os saturados no compartimento extra-mitochondrial, por um sistema enzimático complexo, cujo ponto de partida é a acetil-coenzima-A (Figura 2). A partir dos ácidos graxos saturados formam-se os mono-insaturados, no fígado, através da reação catalizada por dessaturações microsomais. Dos mono-insaturados se originam os poli-insaturados para a posição da ligação dupla na cadeia (BELDA & POURCHET-CAMPOS, 1991).

2.5.1.2. Ácidos Graxos Essenciais

- **Ácido Linolênico**: É um precursor do ácido gama-linolênico, que é um ácido graxo do grupo dos poli-insaturados conhecido como ômega-6 ou ácido graxo essencial n-6 (MEAD & FULCO, 1976; RIVERS & FRANKEL, 1981, citados por CARTER, 1988) e MEGREMIS (1991). O ácido linolênico é o principal ácido graxo essencial na dieta humana. Ele é metabolizado no corpo por uma sequência de reações.

- **Ácido Oleico e Linoleico**: este grupo é o mais variado em termos da composição e característica individual. O ácido linoleico é consumido em grandes quantidades em todo mundo. É um dos maiores constituintes dos óleos vegetais como os obtidos de cereais, soja e girassol e ainda de frutos de árvores, assim como o oleico (HOLMAN *et alii*, 1979, citado por CARTER, 1988).

- **Ácido Láurico**: É tipicamente sólido em temperaturas ambiente, tem ponto de fusão entre 215-240°C, uma característica que o distingue dos demais (HOLMAN *et alii*, 1979, citado por CARTER, 1988).

2.5.1.3. Solubilidade

O estudo da solubilidade dos ácidos graxos em solventes orgânicos não polar têm demonstrado uma forte tendência para associação molecular destes ácidos, especialmente a baixas temperaturas, com solubilidade limitada em líquidos orgânicos não polares como heptano. Isto em geral é verdadeiro, no entanto, para temperaturas acima do ponto de fusão os ácidos graxos são altamente solúveis em líquidos orgânicos (BUDDE Jr, 1968).

Um outro estudo da solubilidade dos ácidos graxos foi feito por NIKOLOV *et alii* em 1992, que estudaram a solubilidade dos ácidos graxos: láurico, linoleico, mirístico, oleico, palmítico e esteárico utilizando como solvente o dióxido de carbono no estado supercrítico a várias pressões e temperaturas. Verificaram que o ácido laurico aumenta substancialmente sua solubilidade quando aumenta-se a pressão a temperatura constante. O mesmo acontecendo com o ácido mirístico, porém, verificou-se ainda um aumento da solubilidade com aumento da temperatura a pressão constante. O efeito da pressão e temperatura na solubilidade dos ácidos palmítico e esteárico seguiu a mesma tendência dos ácidos mirístico e esteárico. A solubilidade do ácido oleico apresentou diferenças de resultados nas medidas de solubilidades realizadas

por grupos diferentes, o que deve ter sido causado por impurezas na amostra, segundo os autores. Diante dos resultados obtidos os autores concluíram que para os ácidos graxos empregando-se dióxido de carbono supercrítico, o poder de solubilização pode melhorar quanto maior for a temperatura de operação utilizada.

CAPÍTULO 3: Material e Métodos

3.1 - Material de Extração

O material utilizado para realização deste trabalho foi a casca do fruto bacuri (*Platonia insignis*), comprado no mercado Ver-O-Peso na cidade de Belém, estado do Pará. Os frutos foram trazidos de barco da região das ilhas (Marajó) até o porto de Belém.

Os frutos “in natura”, foram trazidos de Belém até Campinas em três diferentes épocas: Os primeiros frutos foram comprados em janeiro de 1994, no segundo mês de colheita. Apresentavam cor amarela, de sabor não muito ácido, pesavam em média 311 g, sendo 72% de casca, 14% de polpa e 12% de semente. Foram transportados em sacolas de nylon, durante 48 horas em ônibus em temperatura média de 32°C, num total de 180 frutos. Na segunda remessa os frutos pertenciam a fase final da colheita (maio de 1994). Foram transportados em sacos plástico comuns em avião durante 6 horas. Apresentavam cor verde musgo, com sabor bastante ácido. Pesavam em média 500g, sendo 70% de casca, 16% de polpa e 15% de semente. Na terceira remessa os frutos pertenciam a safra inicial (dezembro de 1994). Foram transportados em sacos plástico comuns em avião, apresentavam uma cor amarelo bastante intensa. Pesavam em média 322g, sendo 72% de casca, 15% de polpa e 11% de semente. Todas as remessas de frutos ao chegarem no LASEFI foram separadas em lotes de sete frutos, colocados em sacos plásticos comuns e armazenados em freezer a temperatura de -18°C.

3.2 - Equipamento de Extração

3.2.1 - Linha de Extração Subcrítica

A linha de extração que foi utilizada para obtenção da fração oleosa da casca do bacuri, foi a mesma utilizada na obtenção dos óleos essenciais de pimenta-do-reino (FERREIRA, 1991) e capim-limão (QUEIROZ, 1993). A Figura 3 representa o esquema do equipamento de extração em leito fixo para os primeiros 18 experimentos e, a Figura 4 representa o esquema do equipamento de extração que foi utilizado para os outros 26 experimentos. Construído para operar com solventes gasosos no estado subcrítico, baseado no de GERMER (1989). Nos dois casos o equipamento é constituído de 5 componentes básicos:

a) Reservatório A - cilindro sifonado de 25kg fornecido regularmente pela Liquid Carbonic (70bar e 25°C). Durante os experimentos a pressão do dióxido de carbono (solvente) foi controlada pelo ajuste da temperatura do cilindro (fita aquecedora ou banho de gelo envolvendo a base do cilindro). Este reservatório é provido de válvula abre/fecha e é ligado a uma tubulação de 1/4 de polegada.

b) Reservatório B - cilindro sifonado de 200cm³, encamisado, onde a temperatura do solvente é mantida constante através de um banho de resfriamento. Este reservatório contém um manômetro tipo BOURDON (Marca TERBRASMA calibrado até 100±1kg/cm²) para leituras da pressão do sistema, sendo esta igual a pressão do reservatório A.

c) Extrator de leito fixo - coluna encamisada com 64,8cm de comprimento, 2,16cm de diâmetro interno e 2,8mm de espessura da parede, confeccionada em aço inoxidável 304 L. As extremidades da coluna são rosquedas para encaixe em uma conexão fêmea. A vedação é complementada com anéis de teflon que se sobrepõem a telas de aço inoxidável, acopladas na extremidade da coluna e utilizadas para impedir a passagem de finos. As telas e os anéis de teflon são colocados no interior das conexões fêmeas em cada lado da coluna de extração. Estas conexões fêmea apresentam na outra extremidade uma redução (macho) de 1/8 de polegada, onde é feita a montagem na linha .

d) Válvula micrométrica - válvula agulha para controle de fluxo, com indicação graduada de regulagem, permitindo a repetição de ajustes pré-estabelecidos (Autoclave Engineers).

e) Medidor de vazão: O fluxo de dióxido de carbono é medido através de um bolhômetro de 100cm , baseado no modelo da Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química. Contém uma entrada dosadora, para que seja adicionada uma solução de água e sabão para a formação das bolhas.

O banho de resfriamento citado no item (b), controla a temperatura de operação do sistema, garantindo, juntamente com a pressão a condição de estado líquido subcrítico do solvente. O banho termostaticado utilizado é da marca TECNAL, modelo: TE - 084, com variação de temperatura de 1K, que por controle automático, mantém constante a temperatura do extrator através da circulação da água do banho na camisa do extrator.

O equipamento, como o de FERREIRA (1991), apresenta peças auxiliares como válvulas, conexões e controladores de temperatura.

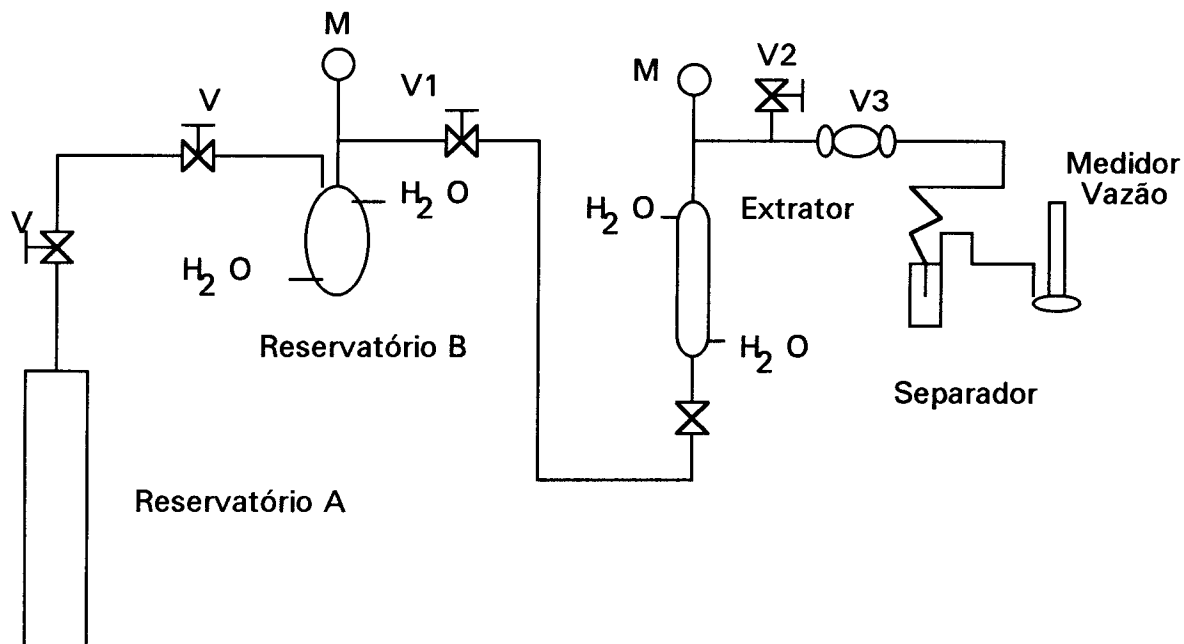


Figura 3: Equipamento de extração inicial

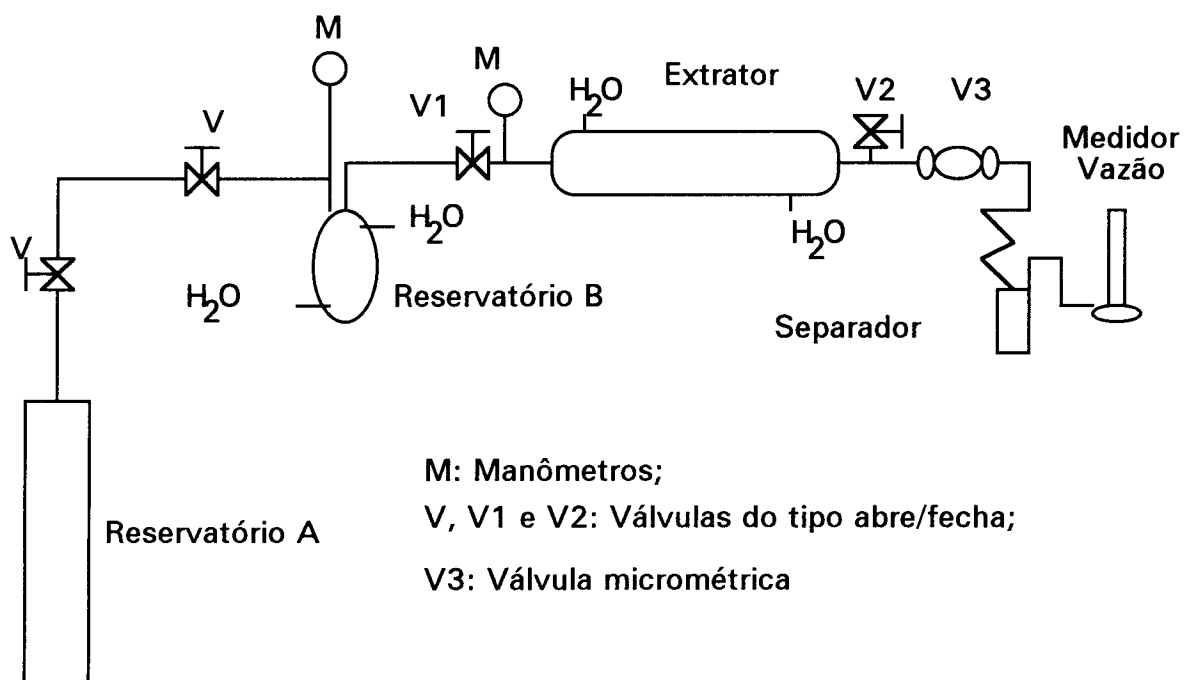


Figura 4: Equipamento de extração final

3.2.2 - Linha de Extração supercrítica

O equipamento utilizado para realização da extração com fluido supercrítico encontra-se instalado no laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (Figuras 5 e 6). É constituído basicamente de um compressor de membrana marca HOFER (COMP), com capacidade de elevar a pressão de 100 a 350 bar; três recipientes de aço inox com camisa de aquecimento, sendo um de 3,5 litros, chamado extrator (E) e dois de 1 litro chamados recuperadores (R1 e R2), todos testados com pressão de 500 bar e temperatura de 20°C; uma válvula redutora de pressão (VCP), marca KAMMER VENTILE, modelo 80.000 com controlador JUMO, com funcionamento manual ou automático; um medidor de vazão (MF), marca REONIK, série RHM, painel RHE05-23311, sensor RHM03-3F511, calibrado para vazões de até 2,2 kg/min, com programa VTEDI21.P50/RHD066.91, um painel elétrico com todos os comandos, incluindo um registrador gráfico com 6 canais, que registra as pressões e as temperaturas dos três recipientes, 1 registrador digital de vazão do gás o controlador JUMO da válvula redutora de pressão e dois registradores digitais de pressão; 1 trocador de calor encamisado de tubo e sistema de aquecimento constituído de 2 aquecedores termostático, marca HAAKE, tipo N3, com dimensão 400x400x700mm, operando com uma faixa de temperatura entre a ambiente e 150°C com precisão de $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$, carregado com óleo termostático (CORRÊA, 1994). Os acessórios deste equipamento são: 2 elevadores portáteis medindo 14 x 12cm de área e elevação de 5,5 a 24,50cm para auxílio na coleta das amostras de óleos; recipiente de base porosa com 27,50cm de altura e 8cm de diâmetro para acondicionamento do leito de amostra e capaz de proporcionar uma entrada homogênea do solvente no extrator; 1 aquecedor BOSCH PHG560E 1600W com variação de temperatura de 100 a 560°C, utilizado para o aquecimento prévio da membrana do compressor e também das linhas do equipamento durante a operação, caso seja necessário (CORRÊA, 1994).

Legenda dos Instrumentos do Equipamento de Extração das Figuras 5 e 6

AE1: sistema de aquecimento do extrator; AE2: sistema de aquecimento dos recuperadores; M1: pressão de descarga do compressor; E: extrator; M2: pressão do extrator; M3: pressão do primeiro recuperador; M4: pressão do segundo recuperador; M5: pressão de descarga da bomba de água; M6: pressão na entrada de gás no sistema; MF: medidor de fluxo; PS1: sensor de pressão do extrator; PS2: sensor de pressão do primeiro recuperador; R1: primeiro recuperador; R2: segundo recuperador; VCP: válvula controladora de pressão; V1: válvula de entrada do extrator; V2: válvula de saída do extrator; V3: válvula de entrada do primeiro recuperador; V4: válvula de saída do primeiro recuperador V5: válvula do medidor de fluxo;

V6: válvula de entrada do gás no sistema; V7: válvula do by-pass do extrator; V8: válvula de desvio para o segundo recuperador; V9: válvula de entrada do segundo recuperador; V11: válvula de desvio do extrator para o primeiro recuperador; V12: válvula de desvio do extrator para o segundo recuperador; V13: válvula de descarga do primeiro recuperador; V14: válvula de descarga do segundo recuperador; V15: válvula de amostragem do extrator (passagem direta); V15A: válvula de amostragem do extrator (reguladora); V16: válvula de amostragem do primeiro recuperador (pass. direta); V16A: válvula de amostragem do primeiro recuperador (reguladora); VS1: válvula de segurança do extrator; VS2: Válvula de segurança do primeiro recuperador; VS3: Válvula de segurança do segundo recuperador; TR: registrador de temperatura

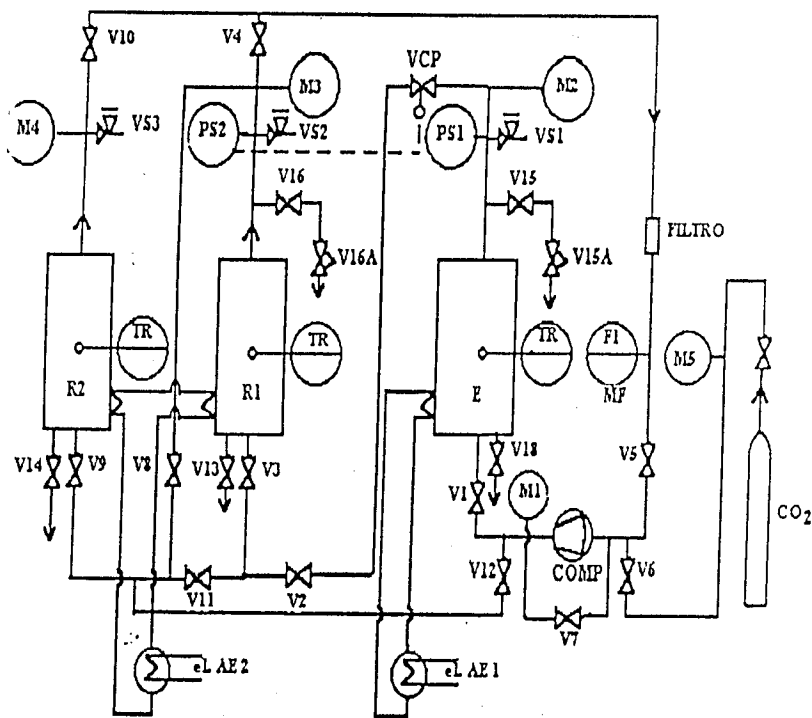


Figura 5 - Equipamento de extração supercrítico (CORRÊA, 1994)

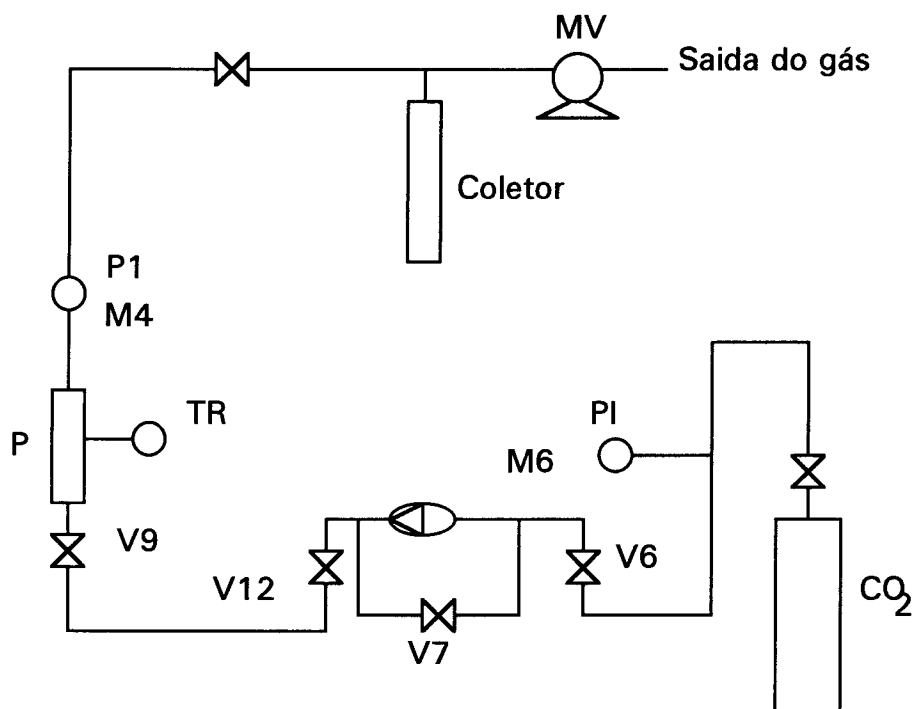


Figura 6 - detalhe da planta que emprega CO_2SC utilizada neste trabalho

3.3 Equipamento de secagem

O equipamento de secagem utilizado foi o de PERIN (1994). A câmara de secagem é do tipo coluna fixa vertical, medindo 1,65m de altura e com 22x22cm de secção transversal ao fluxo ascendente do ar (Figura 7). A câmara é impermeabilizada nas paredes internas e isolada termicamente do ar ambiente com placas de poliestireno com 2,5cm de espessura. Tem capacidade para 7 bandejas de alumínio, com fundo perfurado, medindo 20x20cm e com 12cm de altura, removíveis através de portas de acesso devidamente isoladas com poliestireno e contendo borrachas de vedação e fechos de pressão para evitar vazamento de ar. O secador é ainda equipado de 1 condensador e um evaporador. Um conjunto de resistências que controla as condições de entrada do ar no evaporador, 2 ventiladores e um medidor de vazão na saída do ar de secagem.

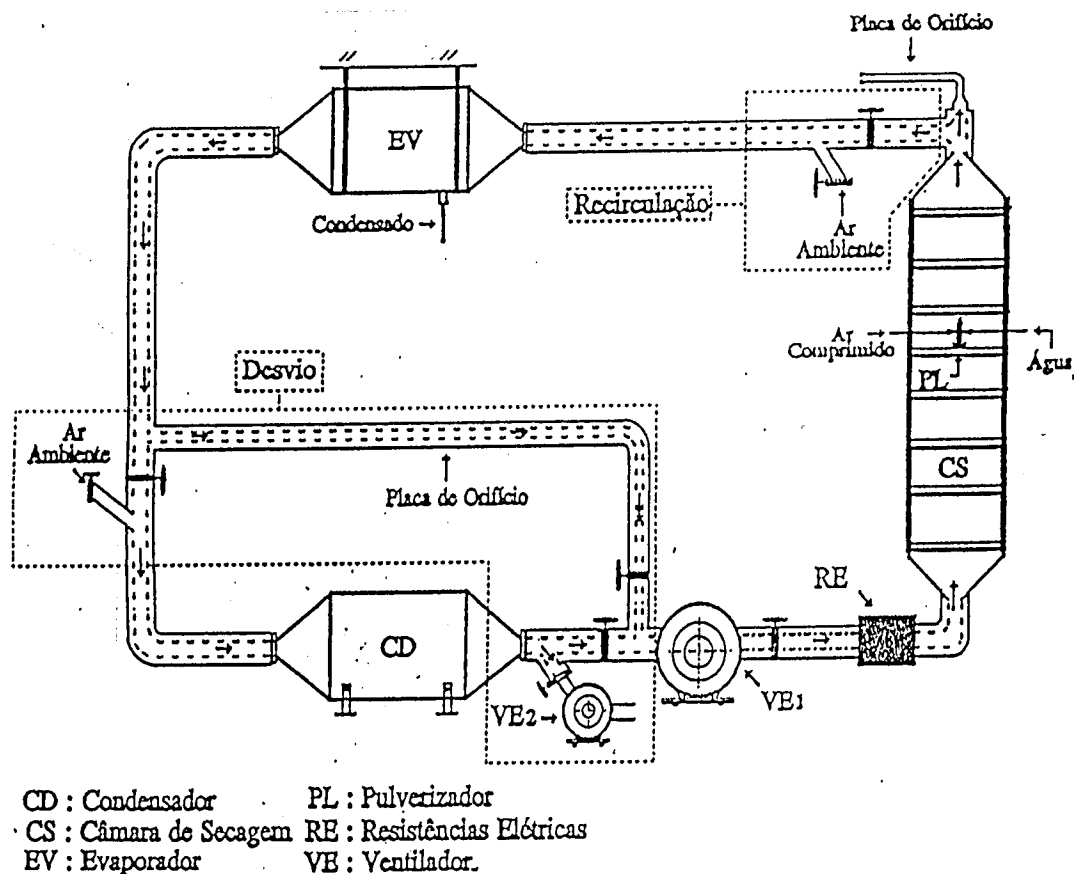


Figura 7 - Equipamento de secagem (Perin, 1994)

3.4 - Procedimento Experimental

3.4.1 - Testes Preliminares

Inicialmente foram realizados alguns testes para observar o comportamento da matriz sólida, da qual extrair-se-ia o extrato-solúvel. A primeira operação de extração foi realizada com a casca do fruto triturada e úmida. O empacotamento da coluna foi feito manualmente de forma gradativa até o final. Após o empacotamento a coluna foi adaptada na linha e ao abrir a válvula

V1 (Figura 3) na entrada da coluna, verificou-se que a pressão do solvente na saída do extrator não subia, devido a quantidade de água contida na matriz sólida. Resolveu-se então que a casca do bacuri moída deveria sofrer uma secagem prévia antes do processo de extração. Para o experimento seguinte, a casca triturada foi seca em secador de bandejas do tipo coluna vertical (Figura 7), à 35°C por 1 hora. A coluna foi empacotada manualmente com auxílio de um funil e uma haste metálica, e adaptada ao equipamento. O solvente ficou em contato com a matriz sólida durante 45 minutos e o tempo de extração foi de 2 horas. O extrato coletado foi pesado e armazenado em geladeira doméstica. O desempacotamento da coluna foi feito com uma haste tipo saca-rolha. Devido a agregação do material, esta operação foi realizada com muita dificuldade, o que levou a realização de outro teste com o objetivo de se verificar a possibilidade de melhorar o desempacotamento. Esferas de vidro de 0,35cm de diâmetro foram pesadas e misturadas com a massa de bacuri seca. As duas frações foram colocadas em uma bandeja de alumínio e em seguida empacotadas na coluna. Após 3 horas do início da extração não se obteve nenhuma fração do extrato, finalizando-se então o experimento. Ao desempacotar a coluna, verificou-se que o extrato solúvel havia ficado retido nas esferas. Por esta razão o uso de esferas foi descartado. Foi testada secagem por liofilização da casca moída, mas devido o longo tempo de pré tratamento o procedimento foi eliminado. Foi testado também a operação de prensagem, onde prensou-se a casca do fruto moída para retirar o excesso de água, sendo o material submetido a extração com CO₂ líquido subcrítico. Verificou-se que este procedimento não reduziu suficientemente a água da amostra, resultando em rendimento zero.

- Teste com Co-solvente

O teste com co-solvente foi feito inicialmente com 100cm³ de etanol. Com 50% da coluna empacotada adicionou-se os primeiros 50cm³ de co-solvente. Deixando a coluna presa por uma garra na posição vertical até que todo etanol penetrasse na matriz sólida. Em seguida os outros 50% restante da coluna foram empacotados e adicionado o restante de etanol esperando-se até que o mesmo penetrasse totalmente na matriz sólida. Para essa quantidade de co-solvente perdia-se extrato solúvel antes do término do empacotamento e também ao final. No momento da operação de extração a vazão também não pode ser controlada. Verificou-se então a necessidade de reduzir o volume de co-solvente.

3.4.2 - Metodologia Experimental

3.4.2.1 - Preparo da Matéria-Prima

Para cada experimento retirou-se uma embalagem contendo 7 frutos, cortou-se cada um deles, separou-se as cascas, a polpa e a semente. As cascas foram cortadas em pedaços de tamanho aproximado de 1cm de comprimento por 0,8cm de largura. Os mesmos foram triturados em triturador doméstico Walita Master e secos.

3.4.2.2- Secagem

A secagem foi realizada em secador do tipo coluna vertical (Figura 7), conforme descrito no item 3.3. Utilizou-se 3 peneiras de 20cmx20cm, que inicialmente continham 50g de amostra úmida em cada uma. Para essa quantidade de amostra a temperatura variou entre 28 e 35°C e o tempo de secagem entre 30 e 60 minutos. Alcançada as condições de secagem necessárias para preservar os componentes químicos do material, fixou-se a temperatura e o tempo de secagem em 25°C e 40 minutos com 25,57g de amostra úmida em cada peneira. Num intervalo de 20 minutos de cada experimento, as peneiras foram trocadas de posição e homogenizada. Após a secagem o material foi embalado à vácuo em sacos plásticos de polietileno de baixa densidade e armazenados em geladeira doméstica.

-As condições de secagem empregadas foram:

Ar ambiente :

Pressão Atmosférica = 0,933 bar

Temperatura de bulbo sêco = 24,6 °C

Temperatura de bulbo úmido = 17,2 °C

Umidade Absoluta = 10,02 g de vapor d' água/ kg de ar sêco

Umidade Relativa = 50%

Volume específico = 0,918 m³ /kg

Condições do ar de Secagem:

Temperatura de bulbo sêco = 25°C

Temperatura de bulbo úmido = 16°C

Umidade Absoluta = 8,67 g de vapor d água/kg de ar sêco

Umidade Relativa = 41,4%

Tempo de secagem = 40 min.

3.4.2.3- Granulometria

A determinação da granulometria do material foi realizada por peneiramento utilizando um agitador de peneiras marca BERTEL e um conjunto de peneiras magnéticas da Art-Lab números 6, 7, 8, 10, 14, 16, 24, 32 e 48, série Tyler. Foram colocadas inicialmente cerca de 35 g do material sêco nas peneiras, por 30 minutos. As frações após o peneiramento foram pesadas, misturadas e empacotada na coluna.

3.5 - Operação de Extração

Nos experimentos de 1 a 13 houve variação da massa do material empacotado na coluna. Nestes experimentos determinou-se a quantidade de material (casca de bacuri) necessária para empacotar a coluna de tal modo a evitar-se a formação de um espaço vazio no início da coluna com a consequente diminuição do comprimento efetivo do leito. Houve também variação no tamanho das partículas, as quais foram classificadas da seguinte maneira: finas (24, 32 e 48 mesh), médias (14 e 16) e grossas (6, 8, 10), sem conhecer previamente as percentagem de cada fração. A massa de bacuri utilizada no empacotamento dos demais experimentos foi mantida constante e igual a 130g tendo uma variação de aproximadamente 0,82g, com partículas constituídas de 20,35% do mesh 6; 25,85% do mesh 8; 26,23% de mesh 10; 5,92% de mesh 14; 5,4% de mesh 24; e 1,5% de mesh 32. Após o empacotamento da coluna, que foi feito manualmente com auxílio de um funil e de uma haste metálica para comprimir o material dentro da coluna, a mesma foi adaptada ao equipamento (Figura 3 e 4) e a linha colocada nas condições de operação. Os banhos de aquecimento e resfriamento foram ligados para se atingir a temperatura de operação. A pressão do solvente foi regulada através do ajuste de temperatura do reservatório A, feito com uma fita aquecedora (controlada por um controlador de temperatura automático) ou banho de gelo. Alcançada as condições de operação desejadas a válvula V1 foi aberta, permanecendo a válvula V2 e V3 fechadas para permitir que o dióxido de carbono entrasse em contato com a matriz sólida. Nos experimentos de 1 a 13 o tempo de contato variou de 45 minutos a 6 horas e nos experimentos de 14 a 31 o tempo de contato foi de 1 hora.

3.5.1- Extração com CO₂LSBC

Atingido o tempo de contato entre matriz sólida/solvente previamente estabelecido, abriu-se as válvulas V2 e V3, iniciando-se o processo de extração. A válvula V3 foi aquecida por uma fita aquecedora, controlada por um controlador automático de temperatura. O frasco coletor foi adaptado no equipamento através de uma rolha de borracha, revestida de teflon e segura

por uma garra. A vazão foi medida a cada 15 minutos ou a cada saída do extrato solúvel, ao final da extração a válvula V1 foi fechada, para que o leito fosse despressurizado. Após a despressurização, retirou-se a coluna extratora, assim como o frasco coletor do extrato solúvel e colocou-se outra coluna não encamisada de 1/4 de diâmetro para limpeza do equipamento. O frasco coletor foi pesado com a amostra, vedado e armazenado em geladeira doméstica, para posterior análise. A limpeza do equipamento foi feita com etanol, para retirar o extrato solúvel retido nas válvulas. O material coletado em frasco, foi concentrado em banho-maria à vácuo.

3.5.2- Extração com Despressurização

Com o objetivo de melhorar o escoamento do extrato solúvel da casca de bacuri foram realizados experimentos com processo de despressurização. O procedimento de extração foi conduzido como descrito no item anterior. No entanto, após 2 horas do início da extração, fechou-se a válvula V1 deixando as válvulas V2 e V3 abertas, até que a pressão de operação chegasse a zero. Quando isto ocorreu, abriu-se novamente a válvula V1, continuando o processo de extração com a mesma pressão inicial de operação. Após 2 horas do reinício fechou-se novamente a válvula V1, repetiu-se o procedimento em três intervalos de 2 horas. Anotou-se sempre durante a despressurização a pressão e a vazão de saída da fração oleosa. Ao término da extração repetiu-se o procedimento de limpeza e coleta do extrato solúvel retido na unidade de extração.

3.5.3 - Extração com Choque Térmico

Neste experimento os procedimentos preliminares para operação de extração foi o mesmo dos itens anteriores. Após a adaptação da coluna no equipamento os banhos controladores de temperaturas foram ligados sendo que a temperatura da coluna foi de 40°C e do reservatório A contendo dióxido de carbono foi de 20°C. O tempo de contato foi de 3 horas. Após esse tempo abriu-se a válvula V2 e V3 para iniciar o tempo de extração. Este experimento em que o solvente sofreu um choque térmico quando em contato com o leito, foi mais uma tentativa para melhorar a saída do extrato. No entanto após 6 horas de operação o rendimento apresentado foi zero. Resolveu-se então, resfriar a coluna de forma que permanecesse a mesma temperatura do solvente. Deixou-se novamente em contato durante 3 horas e após esse tempo a operação de extração foi iniciada. Terminado o experimento foi feita a limpeza do equipamento.

3.5.4- Extração com Co-solvente

3.5.4.1- Etapa 1

Empacotou-se a coluna como no item (3.5), deixando cerca de 1cm da coluna vazia na extremidade da entrada do solvente. Pesou-se um pedaço de algodão que foi colocado no espaço vazio, adicionando 25cm³ de etanol. Fechou-se a extremidade da coluna e adaptou-a ao equipamento. Repetiu-se o mesmo procedimento do item 3.5.1.

3.5.4.2- Etapa 2

O empacotamento da coluna foi conduzido como nos itens anteriores, no entanto, para cada fração de material colocado na coluna foi adicionado cerca de dez gotas de etanol até o final do empacotamento da coluna. Este procedimento foi realizado com 25 e 50cm³ de etanol. O procedimento de extração foi o mesmo discutido nos itens 3.5.1 e 3.5.2.

3.5.5 - Extração com CO₂SC

O equipamento utilizado neste Experimento pertence ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará. A Figura 5 mostra o esquema completo do equipamento que foi utilizado por CORRÊA (1994) para extração do óleo da semente de maracujá e a Figura 6 mostra o esquema da linha utilizada neste trabalho. A casca de bacuri devidamente preparada foi colocada em saco de pano de tamanho compatível com diâmetro interno do extrator. O saco com material foi colocado dentro do recuperador R2 que funcionou como extrator. Alcançada a pressão e temperatura de trabalho, a válvula V12 foi aberta, iniciando a operação de extração. O material extraído foi coletado em tubo de ensaio previamente tarado. Após a extração o frasco com extrato coletado foi pesado, fechado e colocado em freezer doméstico. A linha utilizada para o experimento com a casca de bacuri foi diferente da utilizada por CORRÊA, para que a mesma fosse semelhante a linha utilizada nos experimentos com CO₂LSBC (Figuras 5 e 6) e também para evitar perdas do material extraído nas tubulações do equipamento.

3.5.6 - Extração por Método Convencional

3.5.6.1- Solvente Orgânico

3.5.6.1.1 - Soxhlet

Utilizou-se 300cm³ de etanol como solvente para extração utilizando soxhet, com 24g de casca de bacuri seca com a mesma granulometria das extrações anteriores. O refluxo foi mantido durante 3 horas. Evaporou-se o etanol em seguida em evaporador rotativo.

3.5.6.1.2 - Solvente a Frio

Colocou-se 14 g de casca de bacuri úmida e seca em um erlemeyer de 250cm³ e adicionou-se 50 e 25cm³ de etanol P.A. O tempo de contato entre solvente e soluto foi de 3 horas, com agitação magnética. Em seguida o extrato obtido foi filtrado em funil de ‘Buchner’ e colocado para evaporar a vácuo. Após a evaporação pesou-se o extrato solúvel.

3.5.6.2 - Arraste a vapor

Utilizou-se 83,84g de casca de bacuri seca em um balão de 2000cm³. A caldeira empregada foi de 2000cm³. A destilação foi conduzida por 3 horas, e o destilado coletado em um erlemeyer de 250cm³.

3.6 - Determinação da Densidade Real do Sólido, Densidade Aparente e Porosidade

Para a determinação da densidade real da casca do bacuri utilizou a técnica descrita por BUCZK & GELDART (1986) (citado por FERREIRA, 1991). Nesta técnica, o fluido picnométrico utilizado é um sólido pulverizado denso, com um tamanho de partícula de 150 mesh da série tyler da ordem de 0,40 mm. A densidade aparente da casca do bacuri foi determinada utilizando-se o volume total da coluna de extração e a massa de sólidos empacotados na mesma. Para a porosidade do leito utilizou-se o seguinte cálculo:

$$\varepsilon = 1 - (d_a/d_r) \quad (3.1)$$

onde : ε = porosidade média do leito de sólidos ; d_a = densidade aparente do sólido; d_r = densidade real do sólido

3.7 - Densidade do Solvente

Para a determinação da densidade foi utilizado o método de interpolação empregando-se as tabelas de densidade do dióxido de carbono da International Thermodynamic Tables of the State of Carbon Dioxide (ANGUS *et alii*, 1973).

3.8 - Análise Cromatográfica

A análise da composição química das frações obtidas nas diversas experiências de extração foi efetuada através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (HP 5890/5970), com coluna capilar de sílica fundida RTX-1 (30m x 0.25mm x 0.25µm), hélio como gás de arraste (1ml/min.) e, os seguintes programas de temperatura: 35°C a 300°C, 4°C/min para o extrato solúvel obtido por destilação por arraste a vapor e 50°C a 300°C, 4°C/min para os demais extratos. A identificação dos constituintes químicos foi efetuada através da análise do banco de dados do sistema CG-EM, por comparação do padrão de fragmentação obtido na espectrometria de massas como descrito na literatura (STENHAGEN *et alii*, 1974 e McLAFFERTY & STAUFFER, 1989) e co-injeção de padrões. Estas análises foram realizadas no instituto de Química da UNICAMP e no laboratório de fitoquímica I.A.C.

3.9 - Determinação da Umidade

A umidade foi determinada utilizando placas de petri com cerca de 1g de amostra de casca de bacuri moída. As placas foram secas em estufas a vácuo a temperatura de 30°C. A cada 20 minutos as amostras foram retiradas, colocadas em dessecador e pesadas. Este procedimento foi mantido até que se atingisse peso constante. A umidade também foi determinada para as amostras após secagem no secador de coluna (Figura 7), utilizando o mesmo procedimento. A determinação foi conduzida em triplicata.

O cálculo da Umidade em base úmida foi feito como segue:

$$\% \text{ umidade } 30^{\circ}\text{C} = \frac{100 \times P}{P'} \quad (3.2)$$

P = perda de peso em gramas

P' = peso com a amostra úmida

3.10 - Determinação da Vazão do Solvente

A vazão do solvente foi medida através de um bolhometro acoplado na saída do tubo coletor de produto do equipamento de extração. Para cada experimento realizado, mediu-se a vazão em intervalos de 15 em 15 minutos. Fixou-se um volume de 80cm³, marcando-se o tempo em que uma bolha demorava para percorrer este volume. Mediu-se a pressão e a temperatura ambiente e calculou-se a vazão através da equação abaixo, obtida da equação dos gases ideais (PV=NRT):

$$Q = \frac{P_{amb} \times V \times PM}{T_{amb} \times t \times R} \quad (3.3)$$

Q= vazão

P_{amb} = Pressão ambiente

V = volume

M = Massa molecular do CO₂

T_{amb} = Temperatura ambiente

t = tempo médio de deslocamento das bolhas

R = Constante universal dos gases

3.11 - Evaporação do Solvente

As amostra de extrato solúvel da casca do bacuri obtidos com COL₂SC e co-solvente foram evaporadas em rota vapor marca BUCH. Para que não houvesse perdas do material optou-se por evaporar o co-solvente em banho-maria, colocando o frasco coletor com o extrato dentro de um kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo e aquecimento à temperatura de 50°C.

3.12 - Índice de Refração

O índice de refração foi medido em um refratômetro marca ZEISS da West Germany com banho termostático. As determinações foram feitas a temperatura de 31,5°C.

CAPÍTULO 4: Resultados e Discussões

Foram realizados 54 experimentos dos quais 41 foram aproveitados. Na Tabela 4 encontram-se os resultados dos testes preliminares de extração do extrato solúvel da casca do bacuri seco em temperaturas e tempos variados, assim como o tempo de contato e o tempo de extração, utilizando CO₂ como solvente. Foi estudado também para estes primeiros testes a influência do tamanho da partícula no rendimento do extrato solúvel. Na Tabela 5 estão listados os experimentos utilizando massa fixa de sólidos, de aproximadamente 130g com variação de cerca de mais ou menos 0,82g. A coluna de extração até o experimento número 12 foi instalada na posição vertical (Figura 3) e para os demais na posição horizontal (Figura 4). A posição da coluna foi mudada para facilitar o trabalho experimental com relação ao manuseio do equipamento. O tempo de contato foi de 60 minutos e o tempo de extração foi de 6 horas, para diversas condições de operação. Na Tabela 6 encontram-se os resultados obtidos para o Teste de Tukey, que foi realizado através do pacote estatístico SAS, onde foi testada a hipótese: Existe diferença significativa entre os rendimentos obtidos nos diversos experimentos? Na Tabela 7 estão os resultados do experimento com choque térmico. O resultado da experiência com CO₂SC está na Tabela 8. Na Tabela 9 encontram-se listados os experimentos utilizando co-solvente (etanol). O volume de co-solvente utilizado foi de 50 e 25cm³. O tempo de contato foi fixado em 30 minutos e o tempo de extração foi de 3 e 6 horas.

4.1.1- Tempo de Contato e Tempo de Extração

Nos experimentos preliminares o tempo de contato inicial entre a matriz sólida e o solvente variou de 45 minutos a 6 horas e o tempo de extração entre 1 e 3 horas (60 e 180 minutos). Para o tempo de contato de 2, 3 e 6 horas e o tempo de extração de 1, 2 e 3 horas não foi coletada a fração solúvel da casca do bacuri. Verificou-se após a retirada da coluna extratora que o material solúvel tinha ficado retido nas válvulas e tubulações do equipamento, sendo coletado através da lavagem da linha com etanol. O tempo de contato nestes primeiros experimentos foi muito longo e o tempo de extração muito curto. Os tempos de extração de 1, 2 e 3 horas não foram suficientes para arrastar o material através das tubulações. Por este motivo o tempo de contato entre o solvente e a matriz sólida foi diminuído para 1 hora (60 minutos) e o tempo de extração foi aumentado para 6 horas (360 minutos).

De acordo com a Figura 8 e as Tabelas 4 e 5, verifica-se que para o tempo de contato de 6 horas (360 minutos) e tempo de extração de 3 horas (180 minutos), o rendimento em extrato solúvel é de 2,89% (base: solúveis totais). Quando o tempo de contato passa para 1 hora (60

minutos) e o tempo de extração para 6 horas (360 minutos), o rendimento em extrato solúvel aumenta para 15,26% (médio). Verifica-se através desses resultados que o tempo de extração de 6 horas (360 minutos) nos experimentos com CO₂, foi fundamental para o escoamento da fração solúvel através do equipamento.

A casca do fruto bacuri teve um comportamento completamente diferente dos materiais até então trabalhados no LASEFI. As primeiras gotas do extrato de cravo-da-índia e pimenta-do-reino foram obtidos nos primeiros 20 minutos a partir do início da extração, enquanto que para a casca do bacuri o tempo médio para obtenção das primeiras frações do extrato solúvel foi de 1 hora.

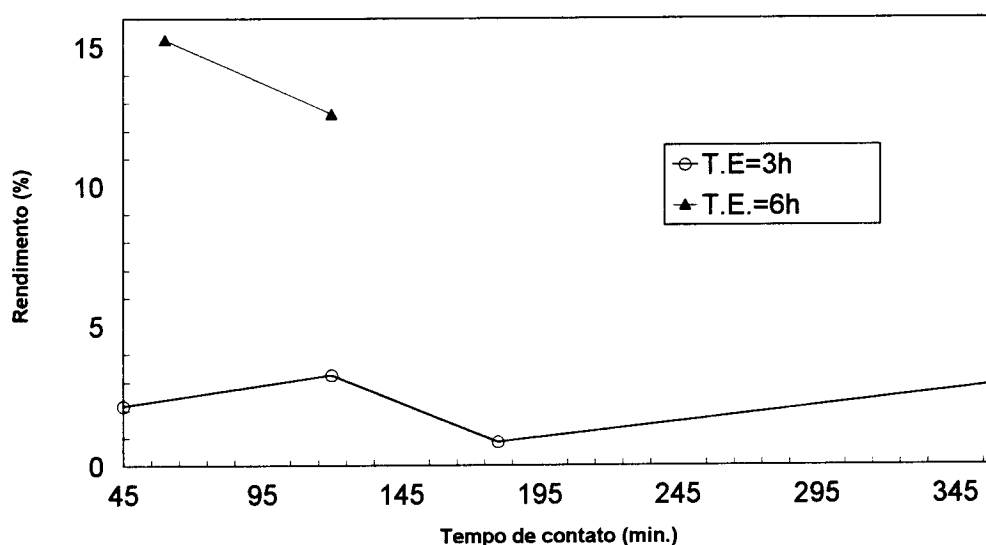


Figura 8 - Rendimento do extrato solúvel da casca de bacuri versus tempo de contato. (T.E. - Tempo de Extração).

4.1.2 - Influência do Tamanho de Partícula

Foram realizados alguns experimentos preliminares (Tabela 4) para estudar a influência do tamanho das partículas no rendimento em extrato solúvel da casca do bacuri. Através da Figura 9 e da Tabela 4 observa-se que as partículas com tamanho entre 32 e 48 mesh (finas) apresentam um rendimento de 2,8% (médio) em extrato solúvel (base: solúveis totais). O uso de partículas médias (14, 16 e 24 mesh), apresentou rendimento em extrato solúvel de 3,2% (médio). Para mistura de partículas cujo tamanho variou entre 6 e 32 mesh (maior percentagem de partículas grossas de 6, 8 e 10 mesh), obteve-se um rendimento de 12,0% (médio). Para se obter partículas de granulometria entre 24 e 48 mesh da série Tyler suficiente para realizar um experimento, a casca do bacuri depois de seca foi moída. Durante o processo da moagem,

verificou-se que parte do extrato solúvel ficou retido nas paredes do moinho, resultando em uma redução do rendimento em extrato solúvel da casca do bacuri. Por esta razão a mistura de granulometria entre 6 e 32 mesh obtida pela trituração do material ainda congelado, foi utilizada nos demais experimentos (Tabelas 4, 5, 7, 8 e 9).

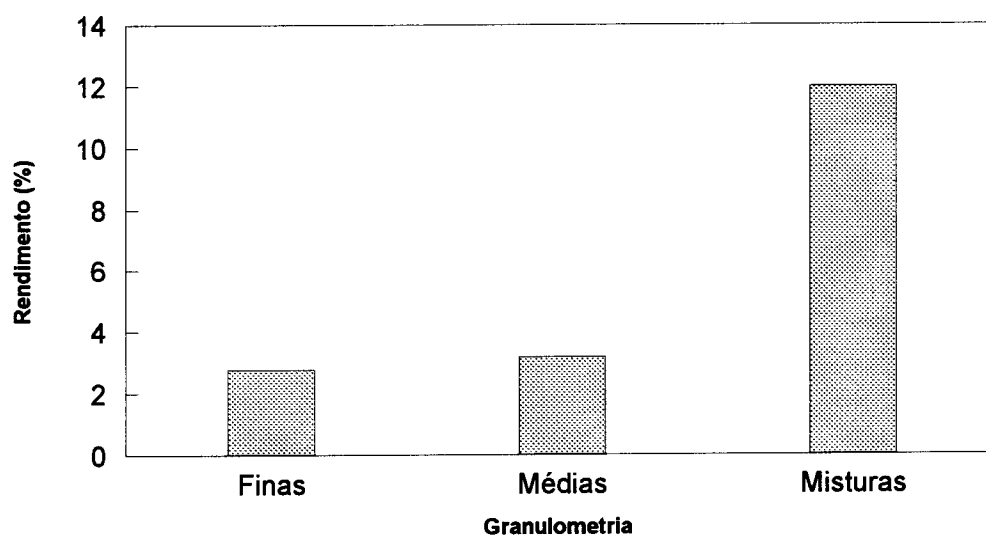


Figura 9 - Influência do tamanho de partículas da casca do bacuri (*Platônia insignis*) no rendimento do extrato solúvel. Partículas finas: 32, 42 e 48 mesh; médias: 14, 16 e 24 mesh; misturas: 6, 8, 10, 14, 16, 24 e 32 mesh.

4.1.3 - Despressurização

Nas experiências 7 e 8 (Tabela 4) encontram-se os resultados obtidos com o processo que promoveu um choque de pressão. Nestes experimentos, o objetivo foi melhorar as condições de escoamento do extrato solúvel da casca do bacuri. O rendimento de 8,3% para o experimento 7 e de 7,7% para o experimento 8, está abaixo da faixa dos rendimentos obtidos para os experimentos 9 (12,61%) e 13 (14,6%) que foram realizados sem este processo de descompressão, com o mesmo tempo de extração (6 horas). Destes resultados conclui-se que a operação de descompressão não foi eficiente na melhora das condições de escoamento do extrato solúvel da casca do bacuri.

Tabela 4 - Variáveis de Operação e Rendimento para os Experimentos iniciais com CO₂LSBC¹

E	M (g) ±0,05	t.c. (min)	t.e. (min)	Mesh	T.E.(°C) ±0,5	P.E.(bar) ± 0,5	Vazão (gCO ₂ /min) ±0,10	St (%) ±0,0005
1	111,73	45	180	32, 42 e 48	16	65	2,35	2,15
3	110,80	360	180	6, 8, 10, 14, 24, 32	16	65	2,54	2,89
5	154,52	120	180	8, 6, 10, 24, 32	16	66	1,73	3,25
6	86,39	120	420	6, 8, 10, 14, 16, 24 e 32	16	66	3,51	13,53
7	86,40	120	420	6, 8, 10, 14, 16, 24 e 32	16	63.5-50	2,48	8,34
8	86,14	120	360	6, 8, 10, 14, 16, 24 e 32	16		3,99	7,70
9	96,40	60	360	6, 8, 10, 14	16	61,5 - 50	3,24	12,61
11	131,33	60	360	14, 24, 32, 48	21	65	4,03	2,22
12	161,00	60	360	42, 48	16	66	3,12	3,07
13	72,75	60	360	6, 8, 10, 14, 32	16	66	3,02	14,60

4.1.4- Influência da Temperatura e Pressão

Na Tabela 5, encontram-se os resultados dos experimentos realizados a diferentes pressão e temperatura. A Figura 10, representa a influência da temperatura no rendimento² do extrato solúvel, a pressão constante. Para temperatura de 16°C o rendimento de solúveis totais foi de 11,71%, para temperatura de 20°C o rendimento do extrato foi de 6,36 % e para temperatura de 21°C foi de 7,90%, a pressão de 63 bar. Para a pressão de 66 bar a temperaturas de 16, 20 e 21°C, os rendimentos foram de 15,26%; 6,65% e 6,80% respectivamente. Para a pressão de 70 bar, o rendimento à temperatura de 16°C foi de 6,96%, a 20°C o rendimento foi de 9,78% e para 21°C foi de 6,79%. Verifica-se que quando ocorre um aumento na temperatura de extração, o percentual de solúveis totais sofre uma diminuição à pressão de 63 e 66 bar. Para a pressão de 70 bar, no entanto, o comportamento é diferente, pois ocorre um ponto de máximo no rendimento a temperatura de 20°C.

¹ E: Número do Experimento; M: Massa da casca de bacuri seca em temperatura variada; t.c: tempo de contato; t.e: tempo de extração; T.E: Temperatura de Extração; P.E: Pressão de Extração; St: Solúveis totais.

² base de cálculo: Rendimento em solúveis totais, rendimento com co-solvente em 50 cm³

Tabela 5: Variáveis de Operação e Rendimento para os Experimentos com CO₂LSBC³

E	M(g) ±0,05	r	t.c. (min)	T.E.(°C) ±0,5	P.E.(ba) ±0,5	Vazão (gCO ₂ /min) ±0,10	St(%) ±0,0005
15/16	130,79	♣	60	16	66	7,04	15,26
14/17	130,82	♦	60	16	63	5,85	11,71
18/19	130,72	•	60	16	65	5,72	14,65
20/22	130,70	◦	60	21	63	4,12	7,90
23	130,21		60	20	70	5,62	9,78
26	130,0		60	16	70	4,51	6,96
24/27	130,10	♠	60	20	66	4,30	6,65
28	130,14		60	21	66	4,18	6,89
29	130,01		60	20	63	5,40	6,36
30	130,17		60	21	70	4,17	6,79
31	130,0		60	20	68	5,73	6,26

A Figura 11, representa a influência da pressão no rendimento do extrato, a temperatura constante. O comportamento foi praticamente o mesmo da temperatura. Observa-se que operando a 63 ou a 66 bar a temperatura de máximo rendimento é igual a 16°C; e a 70 bar o máximo rendimento foi à 20°C.

Como pode ser observado nas Figuras 10 e 11 a variação do rendimento em extrato solúvel da casca do bacuri apresentou uma pequena variação nas condições analisadas. Porém, o efeito da temperatura e pressão tendem a ser mais pronunciados para a região de temperatura de 16°C e pressão de 66 bar.

³ E: Número do experimento; M: massa de bacuri seca; t.c.: tempo de contato; r: Experimentos com símbolos iguais representam repetição; T.E.: Temperatura de Extração; P.E.: Pressão de Extração; St: Solúveis totais.

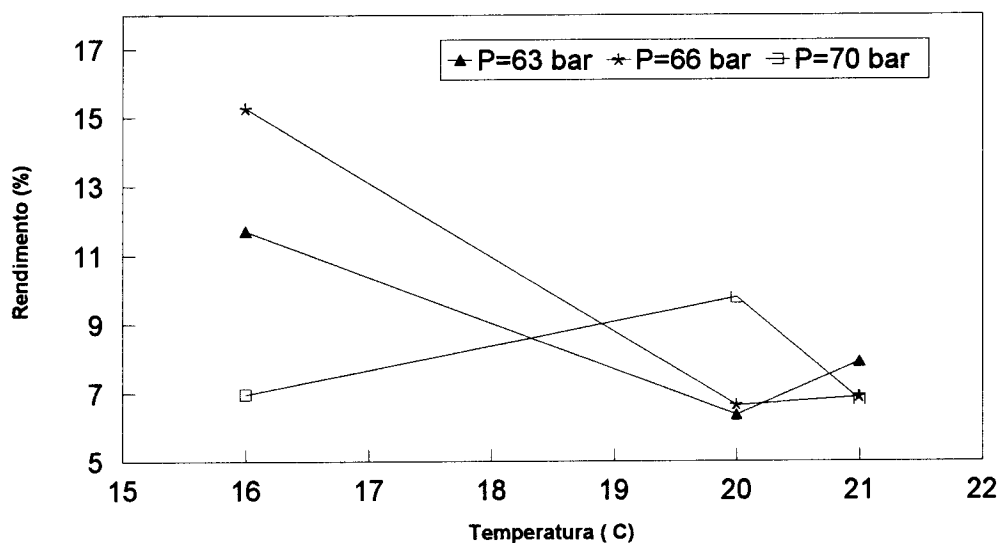


Figura 10 - Rendimento em relação aos solúveis totais versus temperatura a pressão constante

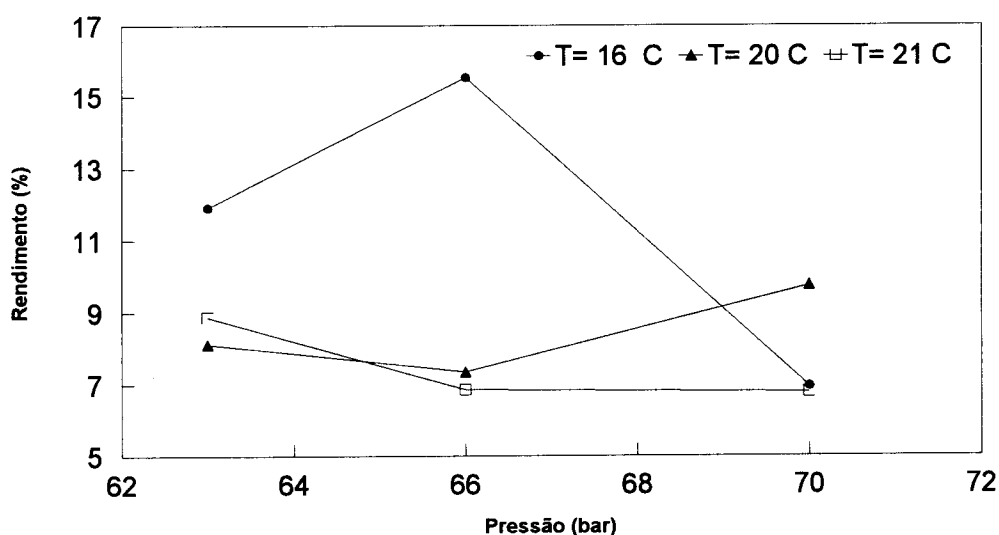


Figura 11- Rendimento em relação aos solúveis totais versus pressão a temperatura constante.

Na Tabela 6 encontram-se os resultados para o teste de Tukey onde testou-se a hipótese: Existe diferença significativa entre os rendimentos dos experimentos 16, 17, 20, 23, 26, 27 e 29 com nível de confiança de 0,95. O valor de F para o teste de Tukey onde as diferenças foram significativas entre si, foi de 0,0001. Observa-se que o experimento 16 ($T=16^{\circ}\text{C}$ e $P=66$ bar) apresentou diferença significativa de rendimento entre todos os demais. Para o experimento 17 ($T=16^{\circ}\text{C}$ e $P=63$ bar) as diferenças foram significativas quando comparadas aos outros

processos, com exceção do experimento 23. Os rendimentos dos experimentos 20, 26, 27 e 29 apresentaram diferenças significativas quando comparados aos experimentos 16 e 17.

O experimento listado na Tabela 7 foi um caso atípico. A temperatura do solvente foi de 20°C no reservatório B (Figuras 3 e 4) e a temperatura da coluna foi de 40°C. A tentativa era de promover um choque térmico entre solvente e soluto. Após 6 horas de operação não foi obtido nenhum extrato solúvel. A coluna resfriada a mesma temperatura do solvente do reservatório B, recomençando o experimento nas condições usuais. A pressão utilizada foi de 70 bar para a primeira operação e 74 para a segunda. A operação continuou por mais 6 horas sem obtenção de extrato.

Verifica-se através da Tabela 8 que quando a temperatura de operação foi de 50°C e pressão de 200 bar, região acima do ponto crítico do CO₂, também ocorreu uma tendência de aumento do rendimento em extrato solúvel da casca do bacuri.

4.1.5 - Influência do Co-Solvente no Processo

Os experimentos listados na Tabela 9 foram realizados com co-solvente (etanol). Constatou-se um baixo rendimento em extrato solúvel da casca do bacuri nas extrações com CO₂ líquido e também verificou-se que parte do produto ficava retido no equipamento. O conhecimento de que na composição do extrato solúvel da casca do bacuri continha predominantemente ácidos graxo, o etanol foi escolhido como co-solvente, pois desejava-se alterar a polaridade do CO₂. Com objetivo de aumentar o rendimento em extrato solúvel e também promover uma diminuição da viscosidade do produto, para facilitar sua saída através das tubulações e válvulas do equipamento.

A adição de 25cm³ de co-solvente foi realizada seguindo duas técnicas (veja Materiais e Métodos, item 3.5.3.1 e 3.5.3.2).

Nos dois tratamentos com 25cm³ de co-solvente, o teste de Tukey mostrou que não há diferença significativa para os rendimentos ($F=0,987$).

A Figura 12 apresenta o rendimento em extrato solúvel da casca do bacuri em função do volume de co-solvente, para 3 e 6 horas de operação, com tempo de contato fixo igual a 30 minutos. Observa-se que o maior rendimento foi obtido com 50cm³ de co-solvente em 6 horas de operação. E os rendimentos mais baixos foram obtidos com 25cm³ em 3 horas de operação. A saída das primeiras frações do extrato solúvel da casca de bacuri com 50cm³ de

co-solvente foi instantânea após a abertura da válvula reguladora de fluxo. Enquanto que com 25cm³ de co-solvente a saída das primeira fração do extrato solúvel ocorreu após de 20 minutos do início da operação. O uso de 50cm³ de co-solvente foi descartado porque houve um descontrole do fluxo do solvente na saída do extrato, provocando perda do produto extraído.

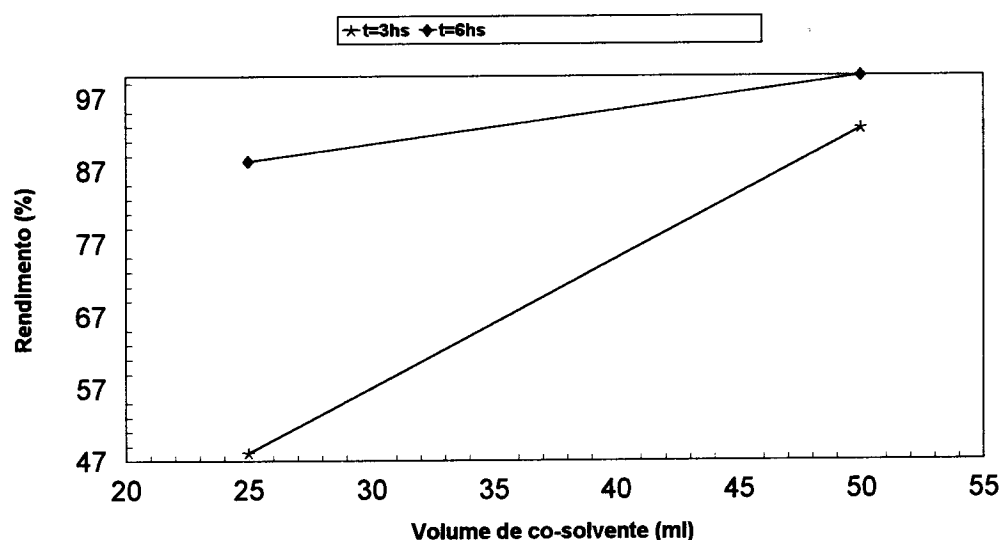


Figura 12 - Rendimento do extrato solúvel da casca de bacuri versus volume de co-solvente

A Figura 13 apresenta o rendimento como função da pressão à temperatura constante, com 25cm³ de co-solvente em 3 horas de operação. Para temperatura de 20°C, o maior rendimento foi à pressão de 70 bar e o mais baixo a 66bar, sendo o rendimento intermediário na pressão de 63 bar. Para temperatura de 16°C, o maior rendimento foi obtido a 70bar , com o intermediário a 66 e o menor em 63 bar. A diferença entre os rendimentos segundo o teste de Tukey não é significativo (F= 0,907), com nível de confiança de 0,95, para qualquer escolha de P e T na presença de co-solvente.

Tabela 6: Resultados do teste de hipótese de Tukey

Experimentos	Diferença de rendimento	Experimento com diferença significativa
16-17	0,1830	Sim
16-20	0,21650	Sim
16-23	0,15750	Sim
16-26	0,24650	Sim
16-27	0,24500	Sim
16-29	0,25700	Sim
17-16	-0,09150	Sim
17-20	0,12500	Sim
17-23	0,06600	Não
17-26	0,155000	Sim
17-27	0,15350	Sim
17-29	0,16550	Sim
20-16	-0,21650	Sim
20-17	-0,21500	Sim
20-23	-0,05900	Não
20-26	0,02850	Não
20-27	0,02850	Não
20-29	0,04050	Não
23-16	-0,1570	Sim
23-17	-0,06600	Não
23-20	-0,0590	Não
23-26	0,08900	Não
23-27	0,08750	Não
23-29	0,09950	Não
26-16	-0,24650	Sim
26-17	-0,15500	Sim
26-20	-0,03000	Não
26-27	-0,00150	Não
26-29	0,01050	Não
27-16	-0,24500	Sim
27-17	-0,15350	Sim
27-20	0,02850	Não
27-23	-0,08750	Não
27-26	0,00150	Não
27-29	0,04050	Não
29-16	-0,24650	Sim
29-17	-0,15500	Sim
29-20	-0,04050	Não

Tabela 7: Variáveis de Operação e Rendimentos para o experimento com choque térmico em CO₂LSBC¹

E	M (g) ±0,05	t.c. (min.)	t.e. (h)	T.E.(°C) ±0,5	P.E.(bar) ±0,5	Vazão (gCO ₂ /min) ±0,10	St(%) ±0,0005
25	130,26	60	14	40/20	70/74	6,86	0

Tabela 8: Variáveis de Operação e Rendimento para o Experimento com CO₂SC^{1*}

E	M (g) ±0,05	t.c. (min.)	t.e. (h)	T.E.(°C) ±0,5	P.E.(bar) ±0,5	Vazão (gCO ₂ /min) ±0,10	St(%) ±0,0005
45	247,83	0	3	50	200	15,45	29,34

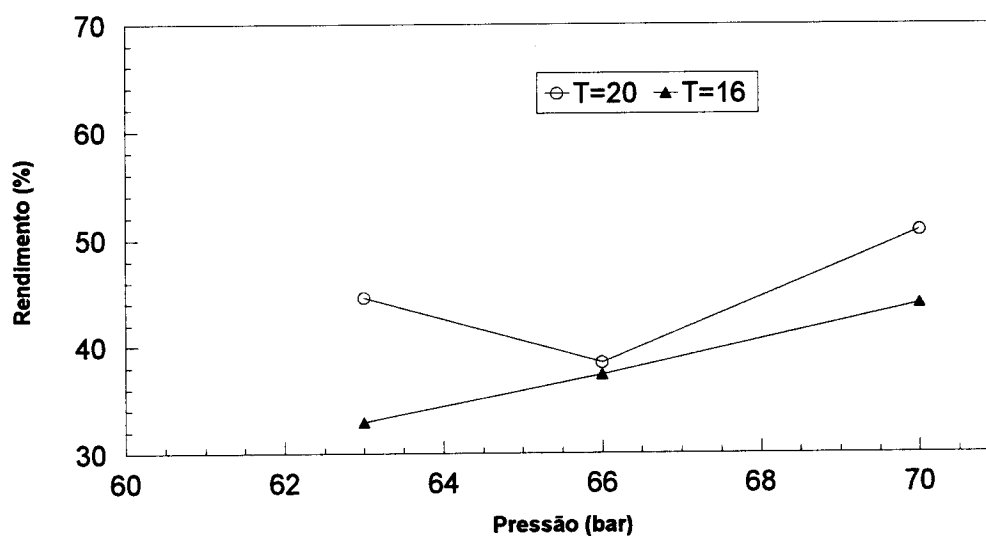


Figura 13 - Rendimento do extrato solúvel da casca de bacuri em função da pressão a temperatura constante: Volume de co-solvente: 25cm³ e 3 horas de extração

¹ Rodapé da página 38

^{1*} Rodapé da página 38

4.1.6 - Extração sub/supercrítica e por método convencional

O rendimento do extrato solúvel da casca do fruto bacuri, variou consideravelmente de um método para outro. O maior rendimento foi obtido quando utilizado solvente orgânico em soxhlet, com cerca de 28,56 % (relativo à massa total de sólidos). O segundo maior rendimento foi apresentado com solvente a frio, cerca de 21,64% e 14,51% para 50 e 25cm³ de solvente respectivamente. Seguida da extração com CO₂LSBC e co-solvente que foi de 2,91% para 50cm³ e 1,52% para 25cm³ (média), para o experimento com CO₂SC o rendimento foi de 1,21%. O rendimento médio com CO₂LSBC foi de 0,31%. Todos os rendimentos com base em sólidos totais.

As substâncias solubilizadas pelo etanol à frio e por soxhlet são diferentes das substâncias solubilizadas pelos outros métodos.

A Figura 14 representa os rendimentos de cada método em relação aos solúveis totais do maior rendimento obtidos com solvente orgânico (28,56 %). O rendimento foi de 10,22% para 50cm³ e, 5,32% para 25cm³ de solvente (Métodos 5 e 6). Com o dióxido de carbono supercrítico (Método 4) o rendimento em solúveis totais foi de 4,21%, com dióxido de carbono líquido (Método 1) e co-solvente (50 e 25cm³) (Método 2 e 3) os rendimentos foram de 1,09% 10,19% e 5,32% respectivamente.

Fazendo uma comparação entre os métodos 2, 3 e 4 que utilizam o dióxido de carbono, verifica-se através da Figura 14 que os métodos 2 e 3 com co-solvente são superiores ao método 4 com dióxido de carbono supercrítico. Na extração por arraste a vapor o rendimento do extrato obtido da casca do bacuri não foi possível de calcular devido a sua baixa concentração.

Tabela 9: Variáveis de Operação e Rendimento para os Experimentos com co-solvente⁴

E	M (g) ±0,05	t. c. (min)	t.e (h)	T.E.(°C) ±0,5	V(cm ³) ±0,25	P.E.(bar) ±0,5	Vazão (gCO ₂ /min) ±0,10	St(%) ±0,0005
31	130,23	30	3	20	50	70	2,66	93,67
33	130,08	30	6	20	50	66	2,72	100
34	130,12	30	3	20	250	70	4,58	49,68
35	130,08	30	3	16	25	70	3,62	43,98
36	130,00	30	6	16	250	66	4,9	90,82
37	130,02	30	6	16	25	63	4,10	87,97
38	130,92	30	6	16	25	66	4,19	67,72
39	130,82	30	3	20	25	70	4,52	51,89
40	130,12	30	3	20	25	66	4,15	38,48
41	130,17	30	3	20	250	63	5,02	44,62
42	130,24	30	3	16	25	66	3,08	37,34
43	130,14	30	3	16	25	63	4,02	32,91
44	130,23	30	6	20	25	63	4,73	80,06

⁴ E: Número do experimentos; M: massa da casca de bacuri seca; t.c.: tempo de contato; t.e.: tempo de extração; T.E.: temperatura de Extração; V: Volume de co-solvente; 0: o co-solvente foi embebido em algodão P.E.: Pressão de Extração; m: massa de sólidos totais.

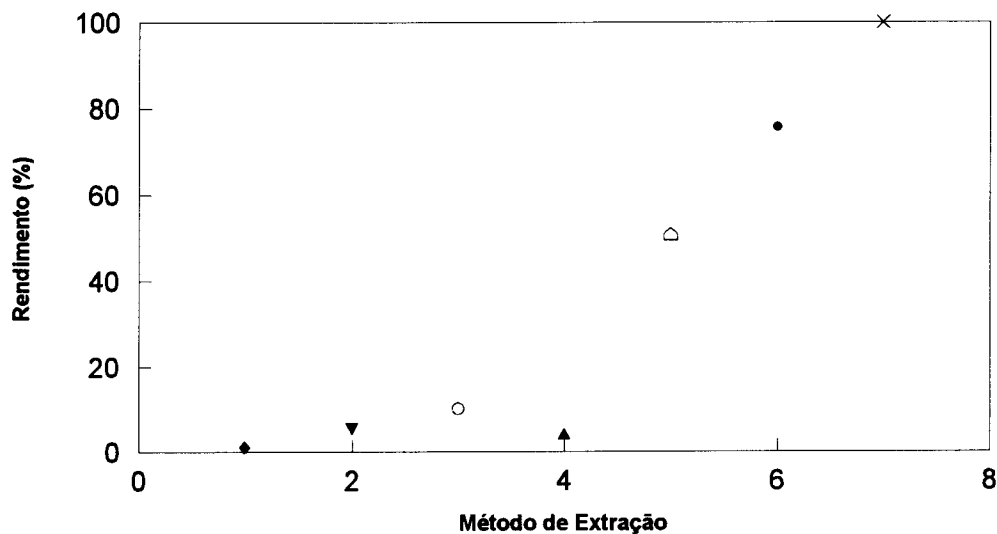


Figura 14 - Rendimento comparativo do extrato solúvel da casca do bacuri por método sub/supercrítico e convencional: 1- Extração com CO₂LSBC; 2 - CO₂LSBC+25cm³ de co-solvente; 3 - CO₂LSBC+50cm³ de co-solvente; 4 - CO₂SC; 5 - Extração à frio com 25cm³ de etanol; 6 - Extração à frio com 50cm³ de etanol; 7- Extração em soxhlet.

4.1.7 - Comportamento da vazão do solvente durante as extrações

A vazão do solvente foi um parâmetro importante na determinação do rendimento em extrato solúvel da casca do bacuri. Nos primeiros experimentos realizados, a vazão do solvente foi muito baixa. A medida que se conheceu o comportamento do material, a vazão do solvente foi sofrendo modificações, resultando em um considerável aumento. Nos experimentos com CO₂ líquido o comportamento da vazão apresentou pouca variação. Porém, algumas vezes, na coleta da fração solúvel da casca do bacuri ocorreu um aumento muito grande do fluxo de CO₂ causando a quebra do frasco coletor e a perda do material extraído. Este problema foi resolvido adaptando-se ao frasco coletor uma garra.

A Tabela 10 mostra o tempo de deslocamento das bolhas de CO₂ no tubo do medidor de vazão (bolhômetro) para um volume deslocado de 80cm³. Verifica-se que nos primeiros minutos de extração o tempo médio de deslocamento das bolhas de CO₂ foi de 1,5 segundos. Após 30 minutos de extração, o tempo médio de deslocamento das bolhas de CO₂ aumentou e se estabilizou entre 1,97 e 2,12 segundos, permanecendo neste valor até que houvesse saída

do extrato solúvel. Nos experimentos com 25cm³ de co-solvente, o comportamento da vazão foi semelhante aos experimentos com CO₂ líquido.

Nos experimentos com 50cm³ de co-solvente, houve inicialmente perda do material extraído, devido à baixa viscosidade do extrato obtido. Compensou-se este problema diminuindo a abertura da válvula reguladora de fluxo (V3).

Tabela 10: Comportamento do Deslocamento de Bolhas de CO₂ no Bolhômetro

Tempo médio de deslocamento das bolhas de CO ₂ (min)	Tempo de extração (min)	Vazão media (gCO ₂ /min) ±0,10
1,5	2	3,18
1,97-2,12	30	4,23
1,5	saida de extrato	3,18
1,97-2,12	sem saida de extrato	4,23

4.1.8- Característica do leito fixo após a extração.

A casca do bacuri é um material que teve comportamento atípico em relação os demais já estudados no LASEFI. O leito para os experimentos com dióxido de carbono líquido, após as extrações apresentou uma coloração amarelada. Dependendo do tempo de extração esta coloração foi mais ou menos intensa.

A umidade após 6 horas (360 minutos) de extração com dióxido de carbono líquido foi de 4,17 % (base úmida) e em 3 horas (180 minutos) foi de 12,01 % (b.u). Utilizando dióxido de carbono e co-solvente, a cor amarelada foi menos intensa e igual à obtida com dióxido de carbono supercrítico.

A umidade do leito após as extrações quando se usou co-solvente (25cm³) foi de 1,22% (b.u) para 6 horas e 1,97% (b.u) para 3 horas de operação.

O uso de co-solvente embebido em algodão promoveu uma alteração na cor do leito. Cerca de 2cm em relação à entrada do leito apresentou uma cor amarelo bem fraco, diferente do restante do leito, esta alteração deve ter sido provocada pela adição de co-solvente na entrada da coluna, que resultou em solubilização de praticamente todo material solúvel nesta região.

Nos experimentos com 25cm³ de co-solvente distribuídos na coluna, o leito ficou levemente umedecido, apenas o suficiente para facilitar a saída do extrato solúvel.

Em todas as operações de extração o leito apresentou uma agregação das partículas, que formaram uma espécie de "rolha de cortiça", dificultando o desempacotamento do mesmo. Para facilitar o desempacotamento foi utilizada uma vareta tipo saca-rolhas e algumas vezes o etanol. Para os experimentos que utilizaram o etanol, verificou-se durante a operação de desempacotamento, que a matriz sólida ainda continha uma quantidade grande de material solubilizado, muito provavelmente pelo etanol, mas não deslocado pelo dióxido de carbono.

As dificuldades encontradas na obtenção do extrato solúvel da matriz sólida, foram provocada principalmente pelas características do material extraído. Segundo QUEIROZ (1993), as frações mais viscosas do óleo essencial de capim-limão são obtidas por processo difusional de transferência de massa. Aparentemente para a casca do bacuri a fração viscosa do extrato solúvel encontra-se na superfície das partículas, devido a cor e a quantidade de material solúvel retido nas partículas após a operação de extração. Quando a transferência de massa é devido ao processo difusional, não se obtém maiores rendimento do extrato elevando-se a vazão do solvente. Neste trabalho, para aumentar o deslocamento do extrato da casca do bacuri no equipamento foi necessário entre vários fatores o aumento da vazão do solvente.

4.1.9 - Análises dos constituintes químicos da casca do fruto bacuri

Na Tabela 11 estão listados os constituintes químicos identificados no extrato solúvel presente na casca do fruto bacuri. Os lipídios representam a classe de substâncias presentes em maiores quantidades, predominando os ácidos palmítico, oleico e ácido linoleico.

Os cromatogramas dos extratos obtidos para os diferentes métodos de extração (Figuras 15, 16, 17 e 18) mostram três regiões bem distintas. Na primeira para tempo de retenção entre 0-20 minutos, predominam as substâncias mais voláteis, pertencentes a classes de monoterpenos (linalol e α -terpineol, etc), sesquiterpeno (β - bisaboleno), hidrocarbonetos (metil benzeno, 2-metil heptano, etc.) e éteres fenólicos (eugenol); na segunda região, para tempo de retenção entre 35-45 minutos, predominam os ácidos graxos livres e, finalmente para tempo de retenção acima de 50 minutos encontram-se as substâncias de peso molecular mais elevado.

No extrato obtido por arraste a vapor foram identificados os constituintes mais voláteis. Tendo como principal constituinte dois álcoois monoterpênicos: o linalol e α - terpineol.

Os cromatogramas dos extratos obtidos por arraste a vapor (Figura 15), com dióxido de carbono subcrítico e 25cm³ de co-solvente (etanol) (Figura 17) e dióxido de carbono supercrítico (Figura 18), apresentam um perfil semelhante na região entre 0-20 minutos. Enquanto que o extrato obtido somente com dióxido de carbono líquido subcrítico (Figura 16) não apresenta os constituintes mais voláteis. A análise cromatográfica revela que o linalol, constituinte majoritário do extrato obtido por arraste a vapor, está presente tanto no extrato obtido com CO₂LSBC e co-solvente, quanto para o extrato obtido com CO₂SC e, esta ausente no extrato obtido com CO₂LSBC, assim como os outros constituintes desta região.

Os ácidos graxos livres são as substâncias mais abundantes nos três últimos extratos, apresentando em comum os ácidos oleico, linoleico, esteárico e palmítico.

Os componentes voláteis ausentes no extrato da casca de bacuri obtidos por CO₂LSBC podem ter sido arrastados pelo CO₂ devido a alta vazão que foi empregada para o deslocamento do extrato.

Os extratos obtidos com solvente à frio (etanol) e por soxhlet apresentaram um perfil químico diferente dos demais, conforme demonstram as figuras 19 e 20. Não se observa a presença dos componentes voláteis e dos ácidos graxos, predominando uma substância com tempo de retenção no intervalo de 22 a 25 minutos, tratando-se provavelmente do trimetil citrato.

A composição da mistura de ácidos graxos livres encontrados na casca de bacuri, assemelha-se à encontrada para os extratos das sementes (BENTES *et alii*, 1986), onde os ácidos palmítico e oleico são os mais abundantes.

Os extratos obtidos nos experimentos com CO₂LSBC, co-solvente, solvente orgânico e arraste a vapor, utilizaram frutos da mesma safra originado da região das ilhas comprados no mercado de Belém. No experimento com CO₂SC, os frutos utilizados foram de final de safra, comprados no mesmo mercado, sem conhecimento da procedência dos mesmos. O aparecimento de composição química diferente nos extratos obtidos, possibilita o uso de duas variedades do fruto bacuri neste trabalho. BENTES *et alii* (1982) verificaram em seu trabalho de análise do óleo da semente de bacuri e bacuri-pari que este apresenta diferentes componentes químicos para as diferentes espécies, tendo sempre a presença dos ácidos graxos em todas as amostras.

Tabela 11: Constituintes Químicos Identificados no extrato solúvel da casca do bacuri e seu percentual molar.

Método	Arraste a vapor (%)	CO ₂ LSBC (%)	Co-Solvente 25cm ³ (%)	Etanol (%)	Soxhlet (%)	CO ₂ SC (%)
Constituintes						
HIDROCARBONETOS						
β -bisaboleno						1,07
Metil benzeno	4,38					
2-metil heptano	4,49					
Nonacosano		4,77				
ALCOOIS						
3,7-dimetil-1-octen-3,7-diol			1,29			4,41
Linalol	51,03		3,23			9,12
α-terpineol	13,74					1,39
ACIDOS CARBOXÍLICOS						
Ácido caprílico			1,41			
Ácido esteárico		5,36	3,17			2,68
Ácido -linolênico		6,31	5,89			
Ácido linoleico		8,36	5,48			3,81
Ácido mirístico			1,08			
Ácido oleico		17,51	16,20			15,27
Ácido palmítico		27,27	21,08			26,68
ÉSTERES FENÓLICOS						
Eugenol			1,82			1,69
ÉSTERES						
Acetato de 1-3,7,1-trimetil-2,6,10 dodecatrinila		2,44				
Isobutil ftalato		2,85				
Trimetil citrato				92,62	45,08	
ÓXIDOS						
Cis-óxido delinalol -	9,16					
Trans-óxido de linalol	4,11					

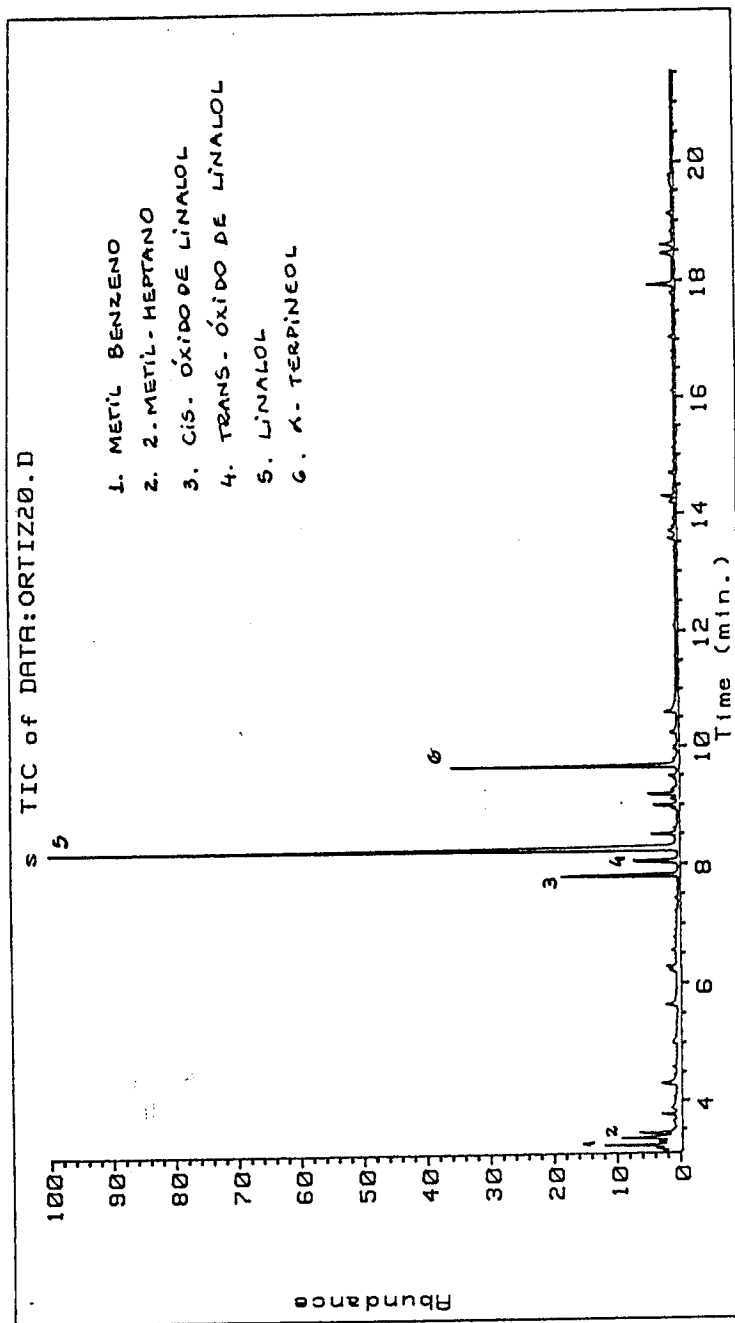


Figura 15: Cromatograma do extrato da casca do bacuri obtido por arraste a vapor

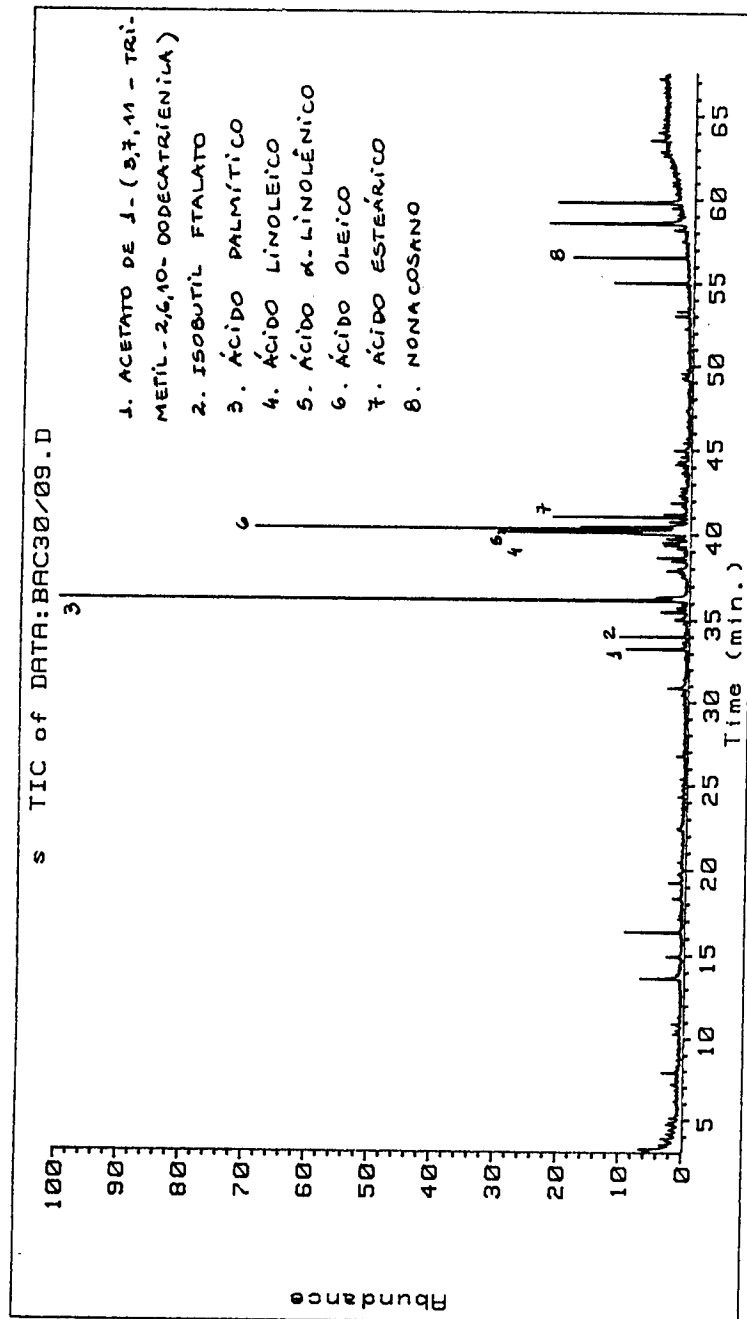


Figura 16: Cromatograma do extrato da casca de bacuri btido por extração com CO_2 LSBC

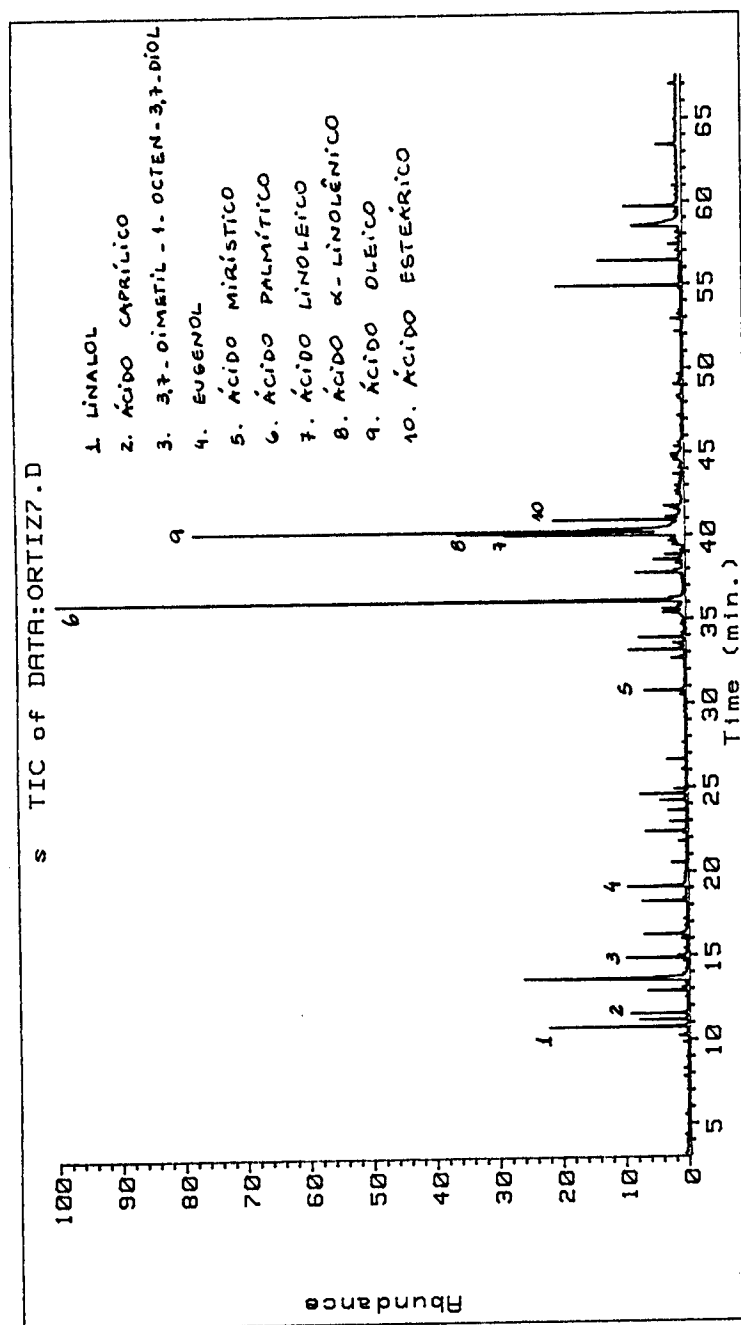


Figura 17: Cromatograma do extrato da casca do bacuri obtido por extração com $\text{CO}_2\text{LSBC} + 25\text{ml}$ de co-solvente.

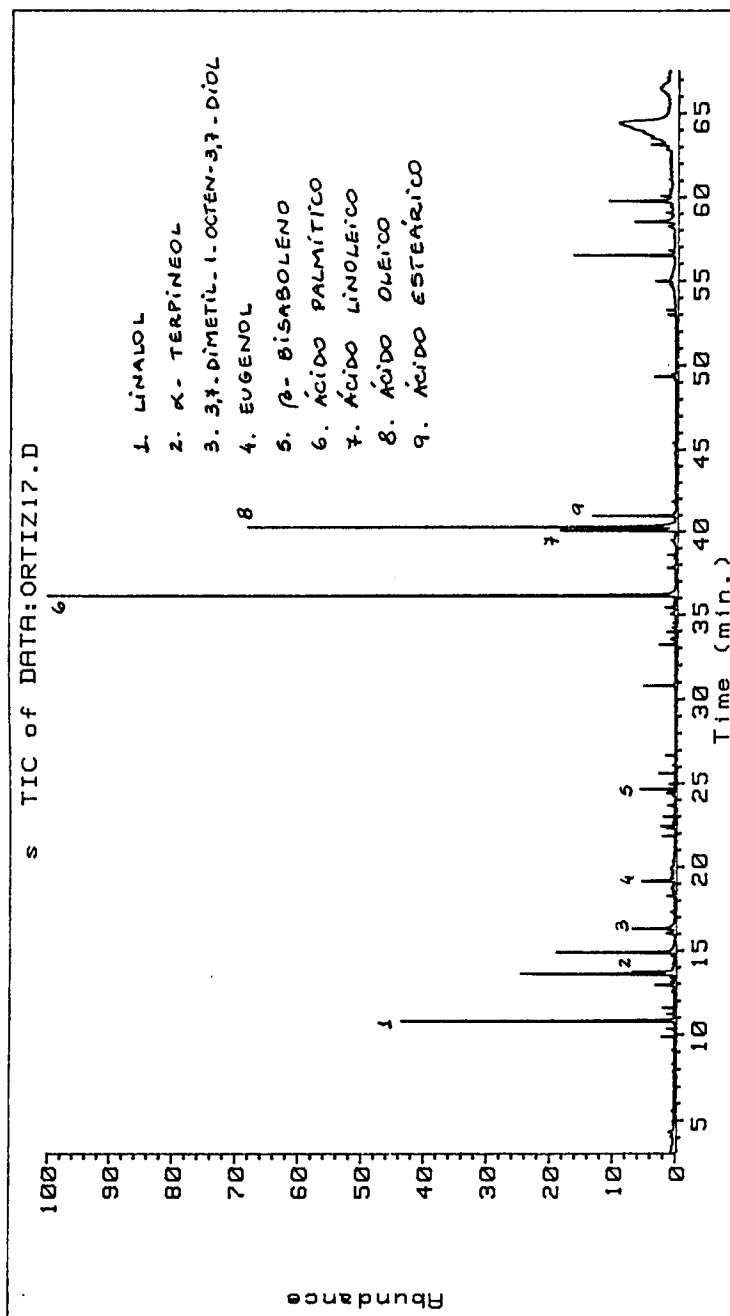


Figura 18: Cromatograma do extrato da casca do bacuri obtido por extração com CO_2SC .

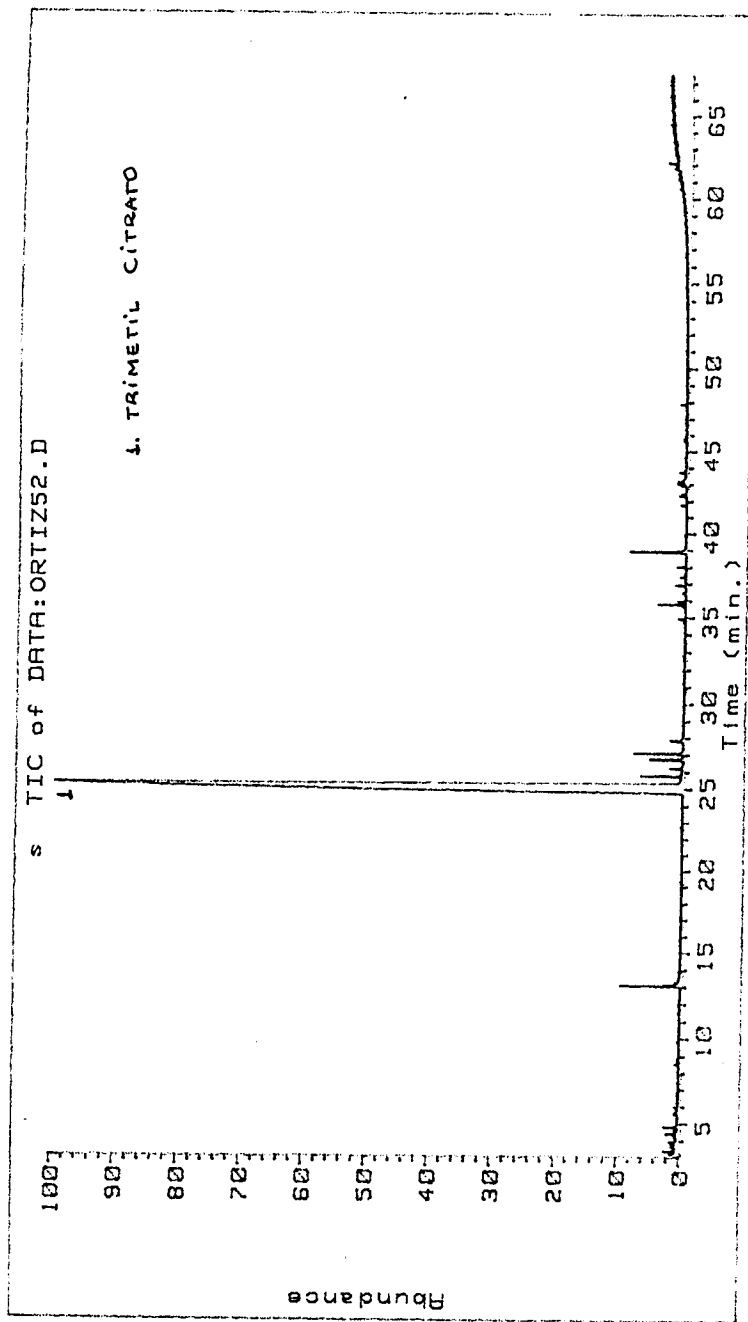


Figura 19: Cromatograma do extrato da casca do bacuri obtido por extração com etanol a frio.

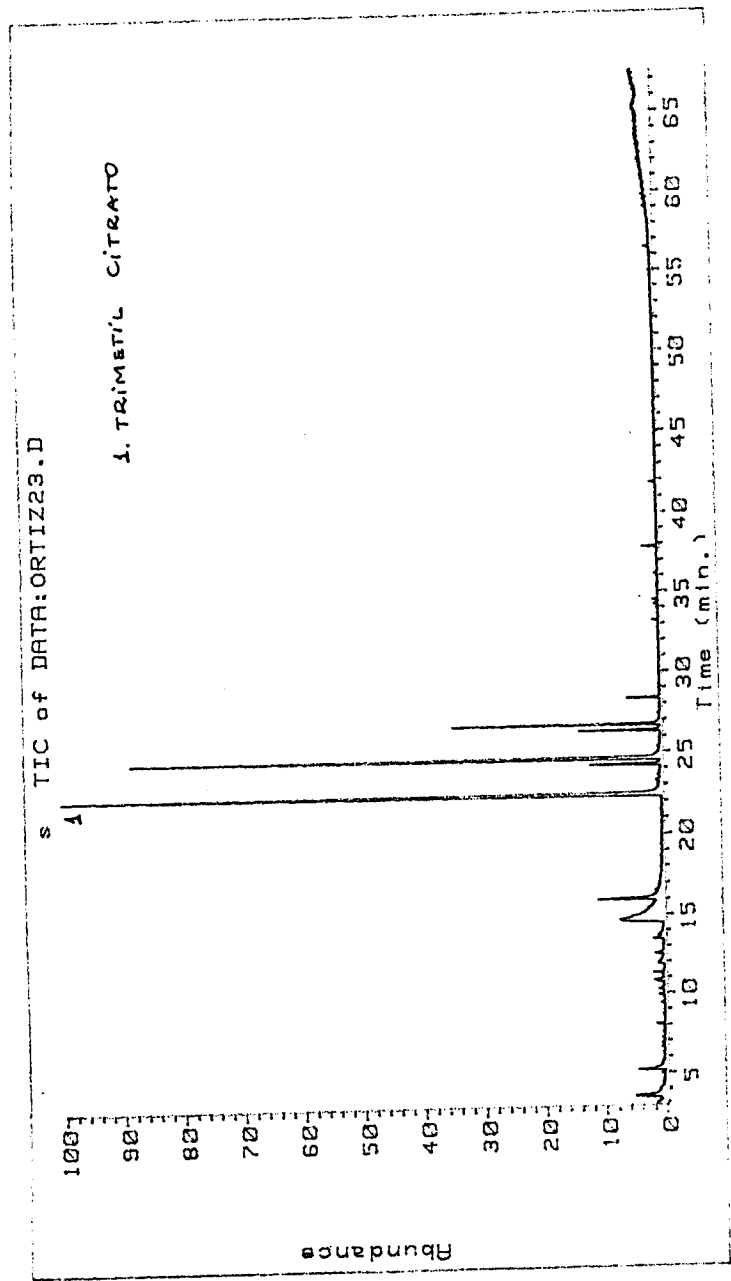


Figura 20: Cromatograma do extrato da casca do bacuri obtido por extração com soxhlet

4.1.10 - Propriedades físicas do extrato solúvel

4.1.10.1 - Índice de refração

Na Tabela 12 encontram-se os resultados obtidos para a determinação do índice de refração em função das variáveis de operação. Determinou-se esta propriedade a temperatura de 31,5°C.

Tabela 12: Índice de refração

Amostra	Pressão(bar) ±0,5	Temperatura(°C) ±0,5	Índice de refração
1	66	16	1,54
2	70	20	1,53
3	200	50	1,52

4.1.10.2 - Densidade real, Aparente e Porosidade

Na Tabela 13 encontram-se os resultados obtidos para a determinação da densidade real, densidade aparente, porosidade e diâmetro médio das partículas que foram utilizadas neste trabalho. Foram utilizadas micro esferas de 150 mesh da série tyler e picnômetro com haste curta de 10 cm³.

Tabela 13: Densidade Real, Densidade Aparente, Porosidade e Diâmetro das Partículas

Densidade real (g/cm ³)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Porosidade (%)	Diâmetro médio (mm)
0,53	0,478	9,8	1,43

CAPÍTULO 5: Conclusões e Sugestões

5.1 - Conclusões

- O equipamento utilizado para o estudo da extração do extrato solúvel da casca do bacuri sofreu algumas modificações como: *i*) redução no número de válvulas e conexões após a coluna extratora para facilitar a saída do extrato obtido; *ii*) mudança na posição da coluna para facilitar as condições de trabalho; *iii*) adaptação de um bolhômetro na saída do frasco coletor para determinar a vazão do solvente.

- O tempo de contato inicial entre matriz sólida e solvente de 1 hora (60 minutos) foi considerado suficiente para os experimentos com dióxido de carbono líquido, para as condições de operação envolvidas (16-21°C; 62-70 bar; 130 g de sólido; $\epsilon = 9,8$; extrator de 2,16 de diâmetro x 64,8cm de comprimento); considerando-se os resultados obtidos nos experimentos realizados com tempo de contato que variaram de 45 minutos a 6 horas (360 minutos).

- O tempo de extração foi um parâmetro importante para determinação do rendimento do extrato solúvel da casca de bacuri, tendo em vista as dificuldades de escoamento do produto no equipamento.

- Nas condições de operação empregadas com dióxido de carbono líquido, verificou-se que o rendimento do extrato solúvel da casca de bacuri atingiu o valor máximo de 15,54% (base solúveis totais) à temperatura de 16°C e pressão de 66 bar e sofreu uma diminuição para 7,35% (base solúveis totais) quando a temperatura foi elevada para 20°C na mesma pressão.

- O uso de co-solvente influenciou positivamente no rendimento do extrato solúvel da casca de bacuri com dióxido de carbono líquido, sendo independente das variações de temperatura e pressão e dependente do volume de co-solvente e tempo de extração. O rendimento obtido por este processo 30,31% (16°C e 63 bar) é comparável com o rendimento de 29,34% obtido no processo com CO₂SC (50°C e 200 bar).

- O etanol quando usado como solvente apresentou na composição química do extrato obtido, substâncias diferentes dos extratos obtidos com o uso de dióxido de carbono como solvente, levando a conclusão de que o dióxido de carbono é quem está solubilizando as substâncias mais voláteis e os ácidos graxos que são os constituintes predominantes na composição do extrato da casca do bacuri. Sendo, o etanol apenas um veículo para o escoamento deste extrato.

- A composição química do extrato solúvel da casca de bacuri apresentou componentes como monoterpeno, sesquiterpeno, hidrocarboneto e ácidos graxos livres, com predominância dos ácidos graxos. Para os experimentos com dióxido de carbono líquido no entanto, foi detectado apenas a presença dos ácidos graxos livres. Aparentemente os componente de maior volatilidade podem ter sido perdidos devido ao arraste pelo CO₂ resultante da alta vazão que foi necessária para o deslocamento do extrato solúvel.

5.2 -Sugestões para futuros trabalhos

- Realizar experimentos para maiores variações de temperatura e pressão e, também maiores variações no volume de co-solvente para investigar mais cuidadosamente a influência destes parâmetros no rendimento do extrato solúvel da casca de bacuri.

- Realizar estudo sobre os custos operacionais para indicar as vantagens e desvantagens da utilização do co-solvente e do dióxido de carbono supercrítico.

- Adaptar na saída do solvente uma coluna de porapaq Q para detectar se os componentes de maior volatilidade estão sendo arrastado pelo CO₂.

CAPÍTULO 6: Referências Bibliográficas

1. ALVES, S. & JENNINGS, W.G. Volatile Composition of certain Amazonian **Food Chemistry** (4), 149-159, 1979.
2. ANGUS, S.; ARMSTRONG, B. & RECK, K.M. **International Thermodynamics Table of the Fluids State: Carbon Dioxide**. 1976, Ed. Pergamon Press.
3. ARAÚJO, M.E. Extração com Gás Supercrítico e suas Aplicações na Indústria de Alimentos. Uma compilação. Campinas,1993, 84 P. **Monografia apresentada na Disciplina TP-160** Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, (SP),1993.
4. ARNTFIELD, S.D. ; BULLEY, N.R. & CRERAR, W.J. Supercritical CO₂ Extraction of Egg Yolk: Impact of Temperature and Entrainer on Residual Protein. **Journal of the Americam Oil Chemists Society**, **69** (8): 823-825, 1992.
5. BANDIOLI, P.; MARIANI, C.; LAZANI, A.; FEDELI, E.; MOSSA, A. & MULLER, A. Lampante Olive Oil Refinig With Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of the Americam Oil Chemists Society**, **69** (5): 477 - 480 ,1992.
6. BELDA, M.C.& POURCHET-CAMPOS. Ácidos Graxos essenciais em Nutrição: Uma visão atualizada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** **11** (1): 5-35, 1991.
7. BENTES, M.H.S.; SERRUYA, H.; NARCISO FILHO, G.R. Estudo Químico das Sementes de Bacuri. **Acta Amazônia**, 363-367, 1986.
8. BENTES, M.H.S.; SERRUYA, H.; NARCISO FILHO, G.R. Análise por sistema CG/EM/computador, da Composição em ácidos graxos das Amêndos de bacuri e bacuri-pari. **Trabalho apresentado na 34 SBPC (Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência)**, São Paulo, 1982.

9. BUDDE Jr., W.M. General Physical and Chemical Properties of Fatty Acids, In: PATTYSON, E.S ed. **Fatty Acids and theirs Industrial Aplication**, New York, 1968. Cap. 4, 56-57, Marcel Dekker ed.
10. CABRAL, F.A.; MEIRELES, M.A.A. & FERREIRA, S.R.S. The solubility of Essential Oil in Carbon Dioxide Calculated using a Cubic Equation of State. **Anual Americam Institute of Chemical Engineers Journal Meeting**, St Louis, ,Missouri, 1993.
11. CALZAVARA, B.B.G. Fruteiras: Abieiro, Abricozeiro, Bacurizeiro, Biribazeiro e Cupuaçuzeiro. Instituto de Pesquisa da Amazônia **Resumo**, 1976.
12. CARTER, J.P.& M.D. Gamma-Linlolenic Acid As a Nutrient **Food Technology** **42** (6) 72-82, 1988.
13. CAVALCANTE, P.B. Frutos Comestiveis da Amazônia I, Publicações avulsas do Museu Emilio Goeld. Belém, Pará, 1982.
14. CHRISTIE, W.W. IIPIDD-Structures, Extraction, Fractionation, In: William W. Chistie **Gás Chromatography and Lipids: A Practical Guide**, 1989. The Oily Press LTD
15. CORRÊA, N.C.F. Estudo da Cinética de Extração do Óleo de Maracujá com CO₂ Supercrítico. **Tese de Mestrado**, Departamento de Engenharia Química, UFPA, 1994.
16. DJAMARTI, Z.; JANKOV, R. M.; SCHWIRTLICH, E.; DJULINAC, B. & DJORDJEVIC A. Hight Antioxidante Activity of Extracts Obtained from Sage by Supercritical CO₂ Extraction. **Journal of the Americam Oil Chemistry Society**. **68** (10): 731-734, 1991.
17. FAVATI, F.; KING, J.W.; MAZZANTI, M. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Evening Primorose Oil. **Journal of Food Science** **56** (6): 1655-1659, 1991.

18. FERREIRA, S.R.S. Extração com dióxido de carbono líquido Subcrítico de óleo Essencial da Pimenta do reino. **Tese de Mestrado**. Faculdade de Engenharia de Alimentos UNICAMP, Campinas (SP), 1991.

19. GEMER, S.P.M. Extração de Óleo Essencial de Cravo-da-Índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico. **Tese de Mestrado**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1989.

20. GOPALAKRISHAN, N. ; NARAYANAN, C.S. Supercritical carbon dioxide extraction of Cardamom. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. **9** (11): 1976 -1978 1991.

21. HIERRO, M.T.G. & SANTA-MARIA, G. Supercritical Fluid extraction of Vegetable and Animal fats with CO₂ - A mini review. **Food Chemistry** (45): 189-192, 1992.

22. KENNEDY, J.P. Structured Lipids: Fats of the Future. **Food Technology** **46** (11) 76-83, novembro de 1991.

23. McLAFFERTY, F.W. & SRAUFFER, D. The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data. **John Wiley Sons**, New York, 1989.

24. KERROLA, K. & KALLIO, H. Volatile Compounds and Odor Characteristics of carbon dioxide extracts of Coriander fruits. **Journal Agriculture and Food Chemistry** **41** (5): 785-790 1993.

25. MEGREMIS, C.J. Medium-Chain Triglycerides: A non Conventional Fat. **Food Technology** **45** (11) 108-110, 1991.

26. MEIRELES, M.A.A. & GERMER, S.P.M. Extração de Produtos Naturais com fluidos Pressurizados: Supercríticos. Amostra de Trabalhos Científicos, 3, 1993. **Resumo** Vol.2, 394 - 421, Faculdade de Engenharia de Alimentos-UNICAMP, 1993.

27. NAZARÉ, R.F.R. de & MELO, C.F.M. de. Extração do Aroma de Bacuri e sua utilização como flavourizante em Iogurte Natural. EMBRAPA - Centro de Pesquisa do Trópico Úmido (CPATU), 13 P. Belém, 1981.

28. NIKOLOVI, Z.L.; MAHESHWARI, P.; WHITE, T.M & HARTEL, R. Solubility of Fatty Acids in Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of the American Oil Chemistry Society** **69** (11): 1069-1076, 1992.
29. PATTYSON, E.S. Fatty Acids Today and Tomorrow In: PATTYSON, E.S. **Fatty Acids and their Industrial Application**, New York, 1968. Cap.1, 1-11. Marcel Dekker ed.
30. PEKER, H.; SRINIVASAN, M.P.; SMITH J.M. & McCOY, Ben J. Caffeine Extraction Rates from Coffee Beans With Supercritical Carbon dioxide. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, **38** (5): 761-770, 1992.
31. PERIM, M.M. Análise da Influência da Recirculação do Ar no Desenvolvimento de uma Bomba de Calor Aplicada À Secagem da Cebola. **Tese de Mestrado**. Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, Campinas (SP), 1994.
32. PRUTHI, J.S. Spices and Condiments: Chemistry, Microbiology, Technology. **Academic Press**. London, 1980.
33. QUEIROZ, F. Estudo da Cinética de Extração do óleo essencial de Capim-limão com dióxido de carbono líquido. **Tese de Mestrado**. Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP, Campinas (SP), 1993.
34. STENHAGEN, E.; ABRAHAMSSON, S. & McLAFFERTY, F.W. Registry of Mass Spectral Data, **John Wiley**, New York, 1974.
35. VAN DEN BERG, M.E. Plantas Medicinais na Amazônia. Contribuição do seu Conhecimento Sistemático. CNPq(Conselho Nacional de Pesquisa), Museu Emilio Goeld, Belém, Pará, 102,

APÊNDICE A: Tabelas dos resultados de todos os experimentos realizados com a casca do fruto bacuri.

Tabela 14: Variáveis de Operação e Rendimento para experimentos iniciais com CO₂LSB⁵

E	M(g) ±0,5	t.c. (min.)	t.e. (min)	Mesh	T.E.(°C) ±0,5	P.E.(bar) ±0,5	Vazão (gCO ₂ /min) ±0,10	m (g) ±0,0005
1	111,73	45	180	32, 42 e 48	16	65	2.35	0,0886
2	150,01	240	120	14, 24 e 32	16	62	2.13	0,1500
3	110,80	360	180	6, 8,10, 14,24 e 32	16	65	2.54	0,1013
4	154,31	180	180	-	22	64	2,83	0,0354
5	154,52	120	180	32, 48	16	66	1.731	0,1344
6	86,39	120	420	6, 8, 10, 14, 16,24 e 32	16	66	3.51	0,4211
7	86,40	120	420	6, 8, 10, 14, 16, 24 e 32	16	63,5-50	2.48	0,3440
8	86,14	120	360	6, 8, 10, 14, 16, 24 e 32	16	63,5-50	3.99	0,2099
9	96,40	60	360	6, 8, 10, 14	16	61,5	3.24	0,2887
11	131,33	60	360	14, 24, 32, 48	21	65	4,03	0,0923
12	161,00	60	360	42, 48	16	66	3,12	0,1560
13	72,75	60	360	6, 8,10, 14, 32	16	62	3,02	0,3350

⁵ E: Número do experimento; M: massa da casca de bacuri seca em temperatura variada; t.c.: tempo de contato; t.e.:tempo de extração; T.E.:Temperatura de Extração; P.E.: Pressão de Extração, m: massa de sólidos totais

Tabela15: Variáveis de Operação e Rendimento para os Experimentos com CO₂LSB com 6 horas de extração⁶.

E	M (g) ±0,05	r	t.c. (min)	T.E.(°C) ±0,5	P.E.(bar) ±0,5	Vazão (gCO ₂ /min) ±0,10	m (g) ±0,0005
14	130,01	♦	60	16	63	5,75	0,4800
15	130,72	♣	60	16	66	6,98	0,6120
16	130,79	♣	60	16	66	7,04	0,6410
17	130,82	♦	60	16	63	5,85	0,4990
18	130,72	•	60	16	65	5,72	0,6140
19	130,47	•	60	16	65	5,58	0,5943
20	130,70		60	21	63	4,12	0,3660
21	130,72		60	20	63	5,04	0,2020
22	130,48		60	21	63	4,03	0,2871
23	130,21		60	20	70	5,62	0,4023
24	130,08	♠	60	20	66	4,58	0,2730
25	130,26		180	40/20	70/741	6,85	0
26	130,0		60	16	70	4,51	0,2861
27	130,10	♠	60	20	66	4,30	0,3031
28	130,14		60	21	66	4,18	0,2834
29	130,01		60	20	63	5,40	0,3352
30	130,17		60	21	70	4,17	0,2800
31	130,0		60	20	68	5,73	0,2580

⁶ E: Número do Experimento; M: Massa de bacuri seca; r: Experimento com símbolos iguais são repetição; t.c.: tempo de contato; T.E.: Temperatura de Extração; P.E.: Pressão de Extração; m: massa de sólidos totais

Tabela 16: Variáveis de Operação e Rendimento para os Experimentos com co-solvente⁷

E	M (g) ±0,05	t. c. (min)	t. e. (h)	T.E.(°C)	V(ml) ±0,25	P.E.(bar) ±0,5	Vazão (gCO ₂ /min) ±0,10	m (g) ±0,0005
32	50	30	3			70	2,66	2,8600
33	130,20	30	3	20	50	70	2,54,1	2,7500
34	130,82	30	3	20	25◇	70	4,52	2,1500
35	130,12	30	3	20	25	70	4,58	2,0400
36	130,08	30	3	16	25◇	70	3,62	1,8100
37	130,0	30	6	16	25	66	4,91	3,7300
38	130,02	30	6	16	25	63	4,10	3,6200
39	130,92	30	6	16	25	66	2,72	4,1200
40	130,08	30	6	20	50	66	4,19	2,7800
41	130,12	30	3	20	25◇	66	4,15	1,5870
43	130,17	30	3	20	25	63	5,02	2,7500
44	130,23	30	6	20	25	63	4,73	2,5212

⁷ E: Número do experimentos; M: massa da casca de bacuri seca; t.c.: tempo de contato; t.e.: tempo de extração; T.E.: temperatura de Extração; V: Volume de co-solvente; ◇: o co-solvente foi embebido em algodão P.E.: Pressão de Extração; m: massa de sólidos totais