

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

**APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DA AGROINDÚSTRIA DA
BANANA: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E
LEVANTAMENTO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS**

**SIBELE RECCO ROSSO
Engenheira de Alimentos**

**Orientadora: Prof^a Dr^a. Sandra R. S. Ferreira
Co-Orientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira**

**Florianópolis – SC
2009**

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

**APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DA AGROINDÚSTRIA DA
BANANA: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E
LEVANTAMENTO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS**

SIBELE RECCO ROSSO

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

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

Florianópolis – SC

2009

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter colocado em meu caminho pessoas tão maravilhosas e sábias que me auxiliaram, compreenderam e incentivaram durante a minha vida, pessoal e acadêmica.

Aos meus pais, Maria Terezinha e Ascendino, meus irmãos Jucéli e Sidvan pelo apoio e compreensão em todos os momentos.

Ao Júnior, meu amor, por estar sempre ao meu lado.

Aos meus admiráveis orientadores Prof^a Dra. Sandra R. S. Ferreira e Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira pelo exemplo de dedicação, profissionalismo e humanidade que pretendo carregar comigo durante toda a minha vida profissional.

Aos Prof. Dr. Haiko Hense, Prof. Dr. Marcos Corazza, Prof. Dr. Elton Franceschi e Eng. Gustavo Borges pelas orientações técnicas e amizade.

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

Aos amigos do LATESC (Florianópolis) e do Laboratório de Termodinâmica (Erechim) pela amizade, ajuda e momentos compartilhados.

À Industria de balas e doces Banaboni Ltda pela doação da matéria-prima.

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

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

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

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos

APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DA AGROINDÚSTRIA DA BANANA: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E LEVANTAMENTO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Sibele Recco Rosso
Fevereiro/2009

Orientadores: Sandra Regina Salvador Ferreira
José Vladimir de Oliveira

A banana é uma fruta tropical que cresce em regiões quentes do mundo e sua produção dá-se o ano inteiro. Anualmente, somente no Brasil, tem-se uma geração de resíduo industrial de cerca de 83.537 toneladas de cascas de banana. O extrato oleoso da casca de banana apresenta substâncias de alto valor agregado. Dentre as substâncias identificadas estão compostos fenólicos, fitoesteróis, glicosídeos e monossacarídeos com atividade antioxidante e ácidos graxos polinsaturados. No entanto, é importante observar que a técnica de extração empregada na obtenção de compostos de produtos naturais é fundamental para a definição da qualidade do produto. A extração supercrítica (ESC) é uma tecnologia alternativa que vem ganhando espaço devido aos fatores ambientais, energéticos e de qualidade envolvidos. O interesse no estudo da cinética de ESC está no entendimento dos processos de transferência de massa que influenciam a extração, já o equilíbrio de fases possibilita o conhecimento da composição das fases em equilíbrio, informação essencial para o fracionamento de compostos de uma mistura complexa. O objetivo deste trabalho foi estudar métodos de obtenção do extrato oleoso da casca de banana para identificar o extrato que apresente potencial aplicação industrial e determinar o equilíbrio de fases deste extrato e dos seus componentes majoritários em dióxido de carbono e etanol. Cascas de banana provenientes de uma indústria de processamento de banana foram submetidas à liofilização, secagem ao sol e branqueamento e também utilizadas *in natura*. Foram estudados os métodos de extração soxhlet com álcool, maceração com álcool, maceração com solução hidroalcoólica, ESC com e sem co-solvente e extração aquosa. Determinou-se o rendimento da extração, a

atividade antioxidante (AA), o teor de fenólicos e presença de fitoesteróis. Avaliou-se o comportamento do rendimento global de ESC em função da temperatura e pressão de operação. Os experimentos cinéticos de ESC visaram avaliar o efeito da pressão e temperatura de operação nos parâmetros cinéticos do modelo empregado. Avaliou-se o perfil de ácidos graxos dos extratos obtidos por ESC com e sem co-solvente. A determinação do equilíbrio de fases foi realizada para os sistemas ternários do óleo da casca de banana e seus ácidos graxos majoritários, ácido palmítico, ácido linoléico e ácido α -linolênico com CO_2 e etanol. A modelagem matemática foi realizada utilizando-se a equação de estado de Peng Robinson com regra de mistura quadrática de van der Waals. Observou-se que obtenção do extrato da casca de banana por extração aquosa ou maceração da casca de banana *in natura* proporciona um extrato com alta atividade antioxidante. Por outro lado, o extrato da casca de banana obtido aplicando-se a tecnologia supercrítica possui alto conteúdo de ácidos graxos polinsaturados. O equilíbrio de fases dos ácidos graxos presentes majoritariamente no óleo de casca de banana num sistema ternário com o CO_2 e o etanol apresentam comportamento semelhante. Os resultados de equilíbrio de fases obtidos neste trabalho são importantes para a obtenção de parâmetros que possibilitem a separação de compostos biologicamente ativos presentes na casca de banana, tais como, os ácidos graxos polinsaturados linoléico e α -linolênico bem como podem auxiliar na descrição de sistemas multicomponentes como o óleo de casca de banana.

Abstract of Thesis presented to Food Engineering Program of the Federal University of Santa Catarina as a partial fulfillment of the necessary requirements for the degree of Doctor in Food Engineering

USE OF BANANA AGROINDUSTRIAL RESIDUE: CHEMICAL CHARACTERIZATION AND THERMODYNAMIC PARAMETERS DETERMINATION

Sibele Recco Rosso
February/2009

Advisors: Sandra Regina Salvador Ferreira
José Vladimir de Oliveira

Banana is a tropical fruit that is cultivated in warm regions of the world and is harvested during the whole year. Brazil alone produces a residue income of around 83,537 tons of banana peels per year. The oil extract of banana peel contains high value components. Among these substances are phenol compounds, phytosterols, glycosides and monosaccharide with antioxidant capacities as well as polyunsaturated fatty acids. The extraction technique employed in obtaining natural compounds from natural matter is very important to define the product quality. Supercritical Fluid Extraction (SFE) is an alternative technology that is growing in importance due to environmental factors, energetic and quality aspects involved. The extraction kinetics study allows the understanding of mass transfer aspects while the study of high pressure phase equilibrium is indispensable for the fractioning of compounds. The aim of this work was to study several extraction methods to identify the one most suitable to obtain an extract with industrial application and collect phase equilibrium data of such extract and its major compounds in a ternary system with CO₂ and ethanol. Banana peels from a banana's processing industry were processed by lyophilization, sun drying, enzymatic inactivation and also used in its natural form. The methods studied were: soxhlet extraction with alcohol, maceration with alcohol, maceration with hidroalcoholic mixture, SFE and SFE with ethanol as co-solvent as well as water extraction. It was evaluated the yield of extraction, antioxidant activity, phenol content and presence of phytosterols. Also, it was evaluated the behavior of the SFE overall yield in function of the operational temperature and pressure. The kinetic experiments of SFE from banana peel aimed to evaluate the effect of the operational pressure and temperature. SFE extracts obtained with the use of ethanol as co-solvent and without its use were evaluated concerning their

fatty acids profile. The phase equilibrium data determination was performed for the ternary systems of banana peel oil and its majority fatty acids: palmitic acid, linoleic acid and α -linolenic acid with CO₂ and ethanol. Mathematical modeling was accomplished using the Peng Robinson equation of state with the van der Waals quadratic mixture rule. It was observed that the extract obtained by water extraction and maceration of the peel *in natura* has its applicability when an extract with antioxidant activity is desired. However, the banana peel supercritical extract has a high content of polyunsaturated fatty acids. It is important to emphasize that the phase equilibrium of the studied fatty acids presented similar behavior. These data are important to obtain the fractionation parameters to separate the biologically active compounds from banana peel such as the polyunsaturated fatty acids linoleic and α -linolenic acids. Also, they are the first step to describe multicomponent systems such as the banana peel extract.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Fotos de Banana (a) e Plátano (b).....	5
Figura 3.2 Galocatequina.....	8
Figura 3.3 Estrutura química do β -sitosterol.....	10
Figura 3.4 Diagrama esquemático da extração supercrítica de matrizes sólidas (FERREIRA et al., 1999).....	14
Figura 3.5 Cinética de extração mostrando o período de taxa de extração constante (CER), etapa de extração de soluto de difícil acesso (FER) e a etapa controlada pela resistência interna a transferência de massa (etapa difusional). Fonte: MARTÍNEZ (2005).....	16
Figura 4.1 Foto do equipamento de ESC utilizado nos experimentos.	40
Figura 4.2 Diagrama esquemático do equipamento de ESC utilizado nos experimentos.....	41
Figura 5.1 Gráfico de barras para os rendimentos das extrações para a casca seca ao sol comparados aos rendimentos obtidos por Emaga et al. (2007) para as bananas tipo Grande Anã e Yakambi.....	62
Figura 5.2 Correlação entre atividade antioxidante e conteúdo de polifenóis totais.....	64
Figura 5.3 Cromatografia em camada delgada obtida para os diversos tipos de extratos.....	65
Figura 5.4 Gráfico da inversão das isotermas de extração supercrítica de óleo de casca de banana.....	72
Figura 5.5 Curvas de ESC de óleo de casca de banana avaliando efeito da pressão e temperatura no rendimento.....	74
Figura 5.6 Curvas de ESC de óleo de casca de banana experimentais e modeladas a 200 bar e 40°C.....	76
Figura 5.7 Curvas de ESC de óleo de casca de banana experimentais e modeladas a 200 bar e 50°C.....	77
Figura 5.8 Curvas de ESC de óleo de casca de banana experimentais e modeladas a 300 bar e 40°C.....	77

Figura 5.9 Curvas de ESC de óleo de casca de banana experimentais e modeladas a 300 bar e 50°C.	78
Figura 5.10 Cromatograma obtido por CG- MS para o óleo de casca de banana.	85
Figura 5.11 Diagrama P-x-y para o sistema ternário CO ₂ (1) +Etanol(2)+ Óleo de casca de banana(3). <i>r</i>	91
Figura 5.12 Equilíbrio líquido-líquido-vapor do extrato supercrítico da casca de banana.	92
Figura 5.13 Diagrama P-x-y para o sistema binário CO ₂ (1) +Etanol(2)+ Ácido linoléico(3).	95
Figura 5.14 Comportamento de fases do sistema etileno/metanol (PRAUSNITZ et al., 1999).	96
Figura 5.15 Comportamento da Pressão em função do volume específico de um fluido. Fonte: (WINTERBONE, 1997).	97
Figura 5.16 Diagrama P-T para o sistema ternário CO ₂ (1) +Etanol(2)+ Ácido Linoléico(3).	98
Figura 5.17 Diagrama P-x-y para o sistema ternário CO ₂ (1) +Etanol(2)+ Ácido α -linolênico(3).	101
Figura 5.18 Diagrama P-T para o sistema ternário CO ₂ (1) +Etanol(2)+ Ácido α -linolênico(3).	102
Figura 5.19 Comparação entre o comportamento de fases do ácido linoléico e α -linolênico na temperatura de 343K.	103
Figura 5.20 Ácidos α -linolênico e Linoléico.	103
Figura 5.21 Diagrama P-x-y para o sistema ternário dióxido de carbono(1) +etanol(2)+ ácido palmítico(3).	107
Figura 5.22 Diagrama P-T para o sistema ternário dióxido de carbono(1)+etanol(2)+ ácido palmítico(3).	108
Figura 5.23 Comparação entre o comportamento de fases dos três ácidos graxos estudados.	109
Figura 5.24 Diagrama PT das do equilíbrio SL, LV e SLV para o sistema ternário de CO ₂ (1) + etanol(2) + ácido palmítico(3) para as composições globais de ácido palmítico: $z_3=0,0199$; $z_3=0,0490$ e $z_3=0,0755$	110

Figura 5.25 Diagrama PT das do equilíbrio SL, LV e SLV para o sistema ternário de CO ₂ (1) + etanol(2) + ácido palmítico(3) para as composições globais de ácido palmítico: z ₃ = 0,0990; z ₃ = 0,1190 e z ₃ = 0,1460.....	111
Figura 5.26 Diagrama PT das do equilíbrio SL, LV e SLV para o sistema ternário de CO ₂ (1) + etanol(2) + ácido palmítico(3) para as composições globais de ácido palmítico: z ₁ = 0,1414; z ₁ = 0,1493 e z ₁ = 0,1620.....	112
Figura 5.27 Diagrama PT mostrando a curva de equilíbrio SLV para o sistema ternário CO ₂ + etanol+ ácido palmítico.	113
Figura 5.28 Diagrama Pxy para o sistema CO ₂ (1)+Etanol(2)+Ácido α-linolênico(3) a 343K.	115
Figura A.1Gráfico SAS de ajuste para ESC 200 bar, 40 °C e 5,0 gCO ₂ /min.	140
Figura A.2 Gráfico SAS da dispersão para ESC 200 bar, 40 °C e 5,0 gCO ₂ /min.	141
Figura B.1Curva padrão de ácido gálico utilizada na determinação do teor fenólicos totais (absorbância a 765 nm).....	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Rendimento obtido na extração de óleo de casca de banana por soxhlet com éter de petróleo para três estágios de maturação (1) casca verde, (5) casca mais amarela que verde, (7) casca amarela com algumas áreas marrons (EMAGA, 2007).....	8
Tabela 3.2 Composição dos ácidos graxos presentes nas cascas de bananas da variedades Grande Anã e Yankambi.....	9
Tabela 3.3 Considerações gerais sobre os métodos experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão.	23
Tabela 3.4 Dados de equilíbrio disponíveis na literatura para os componentes majoritários que compõem o perfil de ácidos graxos do óleo de casca de banana em sistemas binários com o CO ₂	25
Tabela 5.1 Teor de umidade para a casca de banana obtido para os respectivos pré-tratamentos.	59
Tabela 5.2 Rendimentos aparente e real, e teores de umidade obtidos para os diversos extratos.....	60
Tabela 5.3 Porcentagem em Atividade Antioxidante (AA%), concentração do extrato que representa 50% da atividade antioxidante (EC ₅₀) e teor de Fenólicos para das extrações convencionais de óleo de casca de banana... 63	
Tabela 5.4 Rendimento em óleo (X ₀) e massas específicas do CO ₂ (ρ) obtidos nas extrações supercríticas do óleo de casca de banana variando pressão (P) e temperatura (T) na vazão de CO ₂ de 5,0 g/min.....	70
Tabela 5.5 ANOVA para avaliação dos efeitos da temperatura (T) e pressão (P) sobre o rendimento de ESC de óleo de casca de banana.....	71
Tabela D.1 Propriedades do Ácido palmítico utilizadas no equilíbrio de fases do sistema ternário ácido palmítico + etanol + CO ₂	144
A Tabela D.2 mostra as propriedades críticas, fator acêntrico e peso molecular dos compostos de interesse utilizados no equilíbrio de fases do sistema ternário ácido linoléico+ etanol + CO ₂ e ácido linolênico+ etanol + CO ₂ apresentado na seção 5.2.2.7.....	144
Tabela D.3 Propriedades críticas, fator acêntrico e peso molecular dos compostos de interesse utilizados no equilíbrio de fases do sistema ternário ácido linoléico+ etanol + CO ₂ e ácido linolênico+ etanol + CO ₂	144

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. A Banana	5
3.2 Composição química da casca de banana	7
3.2.1 Compostos fenólicos	10
3.2.2 Ácidos graxos	11
3.3 Métodos de extração	12
3.3.1 Extração com solvente orgânico	12
3.3.2 Extração supercrítica (ESC)	13
3.4 Modelagem matemática das curvas de extração	16
3.4.1 Modelo de Esquivel et al. (1999)	17
3.4.2 Modelo de Crank (1975)	17
3.4.3 Modelo de Martínez et al. (2003)	18
3.4.4 Modelo de Sovová (1994)	19
3.5 Equilíbrio de fases	21
3.5.1 Determinação experimental de dados de equilíbrio de fases	22
3.5.2 Equilíbrio de Fases dos constituintes da casca de banana a altas pressões.	25
3.5.3 Comportamento de Fases do Equilíbrio Sólido-Líquido-Vapor	26
3.5.4 Modelagem matemática do Equilíbrio de Fases	28
3.5.5 Modelagem do Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido-Vapor	31
4 MATERIAL E MÉTODOS	34

4.1 Obtenção da matéria-prima	34
4.2 Preparo da matéria-prima	34
4.2.1 Secagem	34
4.2.2 Liofilização	35
4.2.3 Branqueamento	35
4.3 Caracterização da matéria-prima	35
4.3.1 Determinação do teor de umidade e substâncias voláteis	35
4.3.2 Determinação do diâmetro médio de partículas	36
4.3.3 Determinação da massa específica aparente	37
4.3.4 Determinação da massa específica real	37
4.3.5 Porosidade do leito	37
4.3.6 Determinação da massa específica do solvente supercrítico	37
4.4 Técnicas convencionais de extração	38
4.4.1 Extração com solvente orgânico	38
4.4.1.1 Extração soxhlet	38
4.4.1.2 Maceração	39
4.4.1.3 Tratamento dos extratos e eliminação dos solventes	39
4.4.2 Extração Aquosa	39
4.5 Extração supercrítica (ESC)	40
4.5.1 Equipamento de extração supercrítica	40
4.5.2 Isotermas de rendimento	42
4.5.3 Cinéticas de extração	43
4.5.4 Modelagem matemática das curvas de extração	43
4.6 Avaliação da qualidade dos extratos	44
4.6.1 Determinação do perfil de ácidos graxos	44
4.6.2 Método ensaio fotométrico DPPH	44
4.6.3 Determinação do teor de fenólicos totais	45

4.6.4 Cromatografia em Camada Delgada	47
4.7 Análise Estatística	47
4.8 Equilíbrio de Fases	47
4.8.1 Descrição do Aparato Experimental para determinação do Equilíbrio de fases	48
4.8.2 Procedimento Experimental	51
4.8.3 Modelagem Matemática do Equilíbrio de Fases	54
4.8.4 Determinação do equilíbrio S-L-V pela interseção das curvas de transição L-V e S-F	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO NO RENDIMENTO E NA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DE CASCA DE BANANA	57
5.1.1 Introdução	57
5.1.2 Material e Métodos	58
5.1.3 Resultados e Discussão	59
5.1.4 Conclusões	66
5.2 AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO, CINÉTICA E MODELAGEM MATEMÁTICA DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEO DE CASCA DE BANANA	68
5.2.1 Introdução	68
5.2.2 Material e Métodos	69
5.2.3 Resultados e Discussão	69
5.2.3.2 Cinéticas de extração	73
5.2.4 Conclusão	79
5.3 EQUILÍBRIO DE FASES DOS SISTEMAS TERNÁRIOS: CO ₂ + ETANOL+ ÓLEO DE CASCA DE BANANA, CO ₂ + ETANOL+ ÁCIDO GRAXO (ÁCIDO LINOLÉICO, ÁCIDO α -LINOLÊNICO E ÁCIDO PALMÍTICO)	81
5.3.1 Introdução	81

5.3.2 Material e Métodos	82
5.3.3 Resultados e Discussão	85
5.3.3.1 Caracterização química da casca de banana obtida por ESC	85
5.3.3.2 Equilíbrio de Fases do óleo de casca de banana	87
5.3.3.3 Sistema Dióxido de Carbono (1)+Etanol (2)+ Ácido linoléico (3)	92
5.3.3.4 Sistema Dióxido de Carbono (1) +Etanol (2)+ Ácido α -linolênico (3)	99
5.3.3.5 Sistema Dióxido de Carbono (1) +Etanol (2)+ Ácido palmítico (3)	104
5.3.3.6 Modelagem do Equilíbrio de Fases do sistema Dióxido de Carbono (1) +Etanol (2)+ Ácido palmítico (3)	109
5.3.3.7 Modelagem do Equilíbrio de Fases L-V dos Ácidos Graxos Linoléico e α -linolênico	114
5.3.4 Conclusões	116
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	118
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
ANEXO B Curva Padrão Ácido Gálico	142
ANEXO C Resultados experimentais das curvas de ESC de óleo de Casca de Banana	143
ANEXO D Dados para a Modelagem Matemática do Equilíbrio de Fases	144

NOMENCLATURA

a	Parâmetro atrativo da equação de Peng Robinson
b	Parâmetro repulsivo da equação de Peng Robinson
b_i	Parâmetro ajustável do modelo de Martínez et al. (2003) (min^{-1})
b_1	Parâmetro ajustável do modelo de Esquivel et al. (1999) (min)
CER	<i>Constant Extraction Rate</i> (Etapa de taxa constante de extração)
D	Coefficiente de difusão - modelo de difusão (m^2/min)
D_{ext}	Diluição das amostras (mg/L)
\bar{d}_s	Diâmetro médio superficial das partículas (cm)
\bar{d}_i	Diâmetro médio de partículas da peneira i (cm)
EAG	Equivalente em ácido gálico (mg EAG/L)
EC_{50}	Concentração do extrato que apresenta 50% da atividade antioxidante ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
EDE	Equação de Estado
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELLV	Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
ESLV	Equilíbrio Sólido-Líquido-Vapor
f	Fugacidade
\hat{f}_i	Fugacidade do Componente i na Mistura
F	Fluido
FER	<i>Falling Extraction Rate</i> (Etapa de taxa decrescente de extração)
h	Coordenada axial (m)
H	Comprimento total do leito de extração (m)
J (X,Y)	Taxa de transferência de massa interfacial ($\text{kg}/\text{m}^3.\text{s}$)
k_{ij}	Parâmetro atrativo de interação binária
k_{Ya}	Coefficiente de transferência de massa na fase fluida (s^{-1})
k_{Xa}	Coefficiente de transferência de massa na fase sólida (s^{-1})

LCEP	<i>Lower Critical End Point</i>
LCST	<i>Lower Critical Solution Temperature</i>
l_{ij}	Parâmetro repulsivo de interação binária
L	Líquido
LL	Transição Líquido-Líquido
LLV	Transição Líquido-Líquido-Vapo
LV	Transição Líquido-Vapor
m_i	Massa inicial de amostra ou massa de amostra retida na peneira i (g)
m_f	Massa final de amostra (g)
m_{ext}	Massa de extrato (g)
m_0	Massa total inicial de soluto na coluna de extração (g ou kg)
M	Massa total de amostra (kg ou g)
M_{CER}	Taxa de extração na etapa CER (kg/s)
M_w	Peso molecular
n	Número inteiro
n_c	Número de componentes
N	Massa de sólido inerte (g)
N^L	Fração molar da fase líquida
N^V	Fração molar da fase vapor
P	Pressão (bar)
PB	Ponto de bolha
P_c	Pressão crítica
PO	Ponto de orvalho
PR	Peng-Robinson
Q_{CO_2}	Vazão do solvente (g/min ou kg/h)
r	Raio da partícula sólida (m)
R	Constante universal dos gases ideais (83,14 cm ³ .bar.mol ⁻¹ .K ⁻¹);
S	Sólido

T	Temperatura de extração (°C)
t	Tempo de extração (s)
T_c	Temperatura crítica
t_{FER}	Duração da etapa FER (s)
t_m	Parâmetro ajustável do modelo LM (min^{-1})
UCEP	<i>Upper Critical End Point</i>
UCST	<i>Upper Critical Solution Temperature</i>
v	Volume molar
V	Vapor
V^{LRS}	Volume específico do sólido no estado de líquido subresfriado
x_i	Composição molar do componente i na fase líquida
x_p	Razão mássica de soluto de fácil acesso (g/g ou kg/kg)
x_k	Razão mássica de soluto de difícil acesso (g/g ou kg/kg)
X_0	Rendimento global (%)
x_0	Razão mássica de extrato na matéria-prima (g/g ou kg/kg)
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
y	Coordenada da partícula (m)
Y	Razão mássica de soluto na fase fluída (g/g ou kg/kg) ou concentração normalizada de soluto na fase solvente
Y_{CER}	Razão mássica do soluto na fase supercrítica na saída da coluna na etapa CER (kg/kg)
Y^*	Concentração de equilíbrio (solubilidade) ($\text{kg}_{\text{óleo}}/\text{kg}_{\text{solvente}}$)
W	Parâmetro para o período de taxa de extração lenta no modelo de Sovová (1994)
Z	Parâmetro da etapa CER no modelo de Sovová (1994)
Z_{RA}	Constante da equação de Racket
z_i	Composição global do componente i.

Símbolos Gregos:

μ	Potencial químico
ρ_a	Massa específica aparente do leite (kg/m^3)

ρ_s	Massa específica da fase sólida ($\text{kg}_{\text{sólido}}/\text{m}^3$)
ρ	Massa específica da fase fluida ($\text{kg}_{\text{solvente}}/\text{m}^3$)
ω	Fator acêntrico
Δh^{fus}	Entalpia de fusão à temperatura normal de fusão (J/mol)
γ_i	Coefficiente de atividade na fase líquida do componente i ;
σ	Desvio Padrão

Subescritos:

c	Propriedade crítica
i	i-ésimo Componente de uma Mistura
j	j-ésimo Componente de uma Mistura
r	Propriedade Reduzida

Sobrescritos

LRS	Líquido sub-resfriado
fus	Fusão
sat	Saturação

1 INTRODUÇÃO

A sociedade atual, na qual existe uma grande demanda por padrões apropriados de nutrientes, é caracterizada pelo aumento dos custos e diminuição da disponibilidade de matérias-primas, além da preocupação com relação à poluição ambiental. Conseqüentemente, existe uma ênfase considerável na recuperação, reciclo e melhoramento dos resíduos. Isto é particularmente verdadeiro para os processamentos de alimentos nos quais resíduos, efluentes, descartes, e co-produtos podem ser recuperados e melhorados para a obtenção de produtos úteis e de alto valor agregado (LAUFENBERG et al., 2003).

Bananas e plátanos ocupam o quarto lugar no ranking mundial dos alimentos mais importantes, depois do arroz, milho, e leite (FAO, 1999; INIBAP, 2002). A banana é cultivada em uma centena de países, principalmente nas regiões tropicais, onde é fonte de alimento e renda para milhões de pessoas. O Brasil é o 2º maior produtor mundial de banana, com ampla disseminação da cultura em seu território. Economicamente, a banana destaca-se como a segunda fruta mais importante em área colhida, quantidade produzida, valor da produção e consumo. É cultivada por grandes, médios e pequenos produtores, sendo 60% da produção proveniente da agricultura familiar (EMBRAPA, 2008).

As cascas de bananas consumidas geralmente são descartadas, utilizadas na alimentação animal, ou eventualmente utilizadas na compostagem (BAKRY et al., 1997). O descarte dessas cascas causa problemas ambientais (ZHANG et al., 2005) e atualmente, existem poucos trabalhos na literatura que mencionam o aproveitamento destes resíduos. Alguns artigos tratam de diferentes aplicações práticas para a casca de banana, por exemplo, a produção de álcool (TEWARI et al., 1986) e de metano (BARDIYA et al., 1996; GUNASEELAN, 2004), a alimentação animal (ONWUKA et al., 1997) ou o emprego como adsorventes para purificação de água (ANNADURAI et al., 2004).

No entanto, substâncias de alto valor agregado foram identificadas na casca de banana. Davey et al. (2006) quantificaram o conteúdo de pró-vitamina A em dois tipos de bananas, *Musa cavendish* e Yangambi-5, e em suas respectivas cascas. As análises destes autores apontaram alto conteúdo de compostos pró-vitamina A como trans α -caroteno, trans β -caroteno e β -criptoxantina, sendo que na casca o conteúdo de carotenóides é mais significativo e conta com uma variedade de compostos maior do que na polpa da banana. Someya et al. (2002) isolaram o composto flavonóide galocatequina dos extratos de casca e de polpa de banana, *Musa cavendish*, e determinaram uma concentração de 158 mg/g de sólido seco para a casca

e 29,6 mg/g de sólido seco para a polpa. A galocatequina foi identificada como responsável pela atividade dos extratos contra a autooxidação lipídica. Emaga et al. (2007) estudaram a composição química e determinaram o conteúdo de ácidos graxos das cascas de duas variedades de banana, a Grand Naine (Grande Anã) subespécie *cavendish* e a variedade Yankambi subespécie *ibota*. Ambas as variedades apresentaram quantidades significativas de ácidos graxos insaturados, principalmente ácido linolêico e α -linolênico que corresponderam a mais de 40% do total de ácidos graxos presente na casca de banana. No mesmo estudo, o total de lipídeos crus foi avaliado em 5,7% sobre a matéria seca para a variedade Grand Naine e 10,9% para a variedade Yankambi. Knapp e Nicholas (1969) identificaram os seguintes fitoesteróis e triterpenos na casca de banana: β -sitosterol, stigmasterol, campesterol, cicloeucalenol, cicloartenol, and 24-metileno cicloartanol. O 24-Metileno cicloartanol palmitato representa 30% dos lipídeos totais extraíveis. O interesse principal do estudo de fitoesteróides encontra-se na sua efetividade em reduzir a absorção intestinal do colesterol e, portanto, proteção contra doenças cardiovasculares. No entanto, estudos epidemiológicos e experimentais sugerem que fitoesteróis provenientes da dieta podem oferecer proteção contra os tipos de câncer mais comuns, como câncer de cólon, de mama e de próstata (AWAD, FINK, 2000).

Estudos químicos e farmacológicos envolvendo extratos de produtos naturais têm voltado ao cenário científico mundial nas últimas décadas devido, especialmente, à caracterização de novos compostos com atividade terapêutica e em função dos altos custos com pesquisa e elaboração de medicamentos sintéticos (SIMÕES et al., 2001). A casca de banana apresenta-se nesse contexto, como uma importante matéria-prima para a obtenção desses compostos.

No entanto, é importante salientar que aspectos como qualidade e composição de fitoterápicos estão relacionados fundamentalmente com a técnica de extração empregada na preparação dos extratos de produtos naturais. Existem inúmeras técnicas empregadas industrialmente e, dentre estas, as operações consideradas convencionais são arraste a vapor e maceração seguida de fracionamento com solventes orgânicos. Estas técnicas são possivelmente responsáveis pela degradação de componentes termolábeis ou, esta última, pela contaminação dos extratos com resíduos de solvente, normalmente empregado em quantidades excessivas. Para completar, a competitividade da área de compostos com atividade terapêutica que, para a conquista de mercados, se fundamenta na qualidade, disponibilidade e baixo custo, estimula o emprego de técnicas modernas de extração, como a extração supercrítica (ESC) (KHAJEH et al., 2004, CYGNAROWICZ et al., 1991).

A aplicação de forma otimizada da tecnologia de fluidos supercríticos em processos como a extração de óleos crus requer o estudo do equilíbrio de fases formado por cada um dos compostos com o solvente supercrítico (GORDILLO et al., 2004). Sendo assim, o conhecimento de dados de equilíbrio de fases constitui-se o fator mais importante no design de operações de extração e separação com fluidos supercríticos (CHEN et al., 2000).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho se refere à obtenção do extrato oleoso da casca de banana por diferentes métodos de extração com a finalidade de identificar os extratos que apresentam potencial biológico visando determinar o equilíbrio de fases destes extratos e dos seus componentes majoritários em dióxido de carbono e etanol para, juntamente com dados de equilíbrio da literatura, obter os parâmetros que possibilitem o fracionamento destes compostos.

2.2 Objetivos Específicos

- 1) Determinação do rendimento de extração:
 - 1.1) Avaliando diferentes pré-tratamentos da matéria-prima (casca da banana): secagem ao sol, liofilização e branqueamento;
 - 1.2) Através do emprego de diferentes métodos de extração: maceração, utilizando-se dois tipos de solvente (etanol e solução hidroalcoólica), soxhlet com etanol e extração com CO₂ supercrítico com e sem etanol;
- 2) Determinação da atividade antioxidante e conteúdo de fenólicos dos diferentes extratos de casca de banana e seleção de um extrato que apresente melhores características para o estudo do equilíbrio de fases;
- 3) Seleção de compostos presentes na casca de banana para estudo do equilíbrio de fases;
- 4) Levantamento de dados de equilíbrio de fases (EF) na faixa de temperatura de 30°C (303K) até 70°C (343K) para os seguintes sistemas:
 - A) Extrato selecionado de casca de banana- Dióxido de Carbono
 - B) Componente 1 (Ácido Linoléico) Dióxido de Carbono
 - C) Componente 2 (Ácido α -Linolênico) - Dióxido de Carbono
 - D) Componente 3 (Ácido Palmítico)- Dióxido de Carbono
- 5) Modelagem do equilíbrio de fases através do emprego da Equação de Estado de Peng Robinson (Peng Robinson, 1976).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A Banana

A banana é uma fruta tropical que cresce em regiões quentes do mundo e sua produção dá-se o ano inteiro. É originada na Ásia e foi trazida para a América latina em 1516 (CEPA, 2004). Vulgarmente, inclusive para efeitos comerciais, o termo "banana" (Figura 3.1) refere-se às frutas de polpa macia e doce que podem ser consumidas cruas. Contudo, existem variedades cultivares de polpa mais rija e de casca mais firme e verde, geralmente designadas por plátanos, banana-pão ou plantains (Figura 3.1), que são consumidas fritas, cozidas ou assadas, constituindo o alimento base de muitas populações de regiões tropicais.

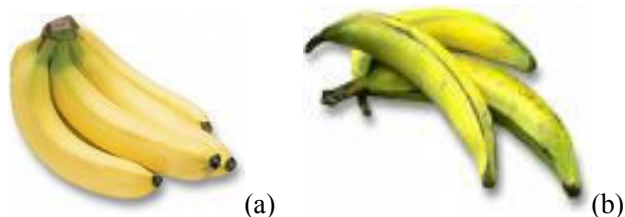


Figura 3.1: Fotos de Banana (a) e Plátano (b).

Banana é um termo geral que engloba um número de espécies ou híbridos do gênero *Musa* da família *Musaceae*. Quase todos os cultivares comestíveis derivam de duas espécies diplóides, *Musa acuminata* (AA) e *Musa balbisiana* (BB). Existem híbridos diplóides, triplóides e tetraplóides (indivíduos cujas células possuem configuração $2n$, $3n$ e $4n$ respectivamente, ou seja, para cada cromossomo existem uma, duas ou três réplicas (WIKIPÉDIA, 2009) compondo subespécies de *M. acuminata* e subespécies entre *M. acuminata* e *M. balbisiana* (ROBINSON, 1996; STOVER; SIMMONDS, 1987 *apud* EMAGA et al., 2007). Bananas de mesa comercializadas mundialmente são quase totalmente derivadas de variações genéticas da *Musa acuminata* triplóides, indicadas por AAA (EMAGA et al., 2007). Existem aproximadamente 180 variedades de bananeiras, sendo que no território brasileiro ocorrem 35 delas. Entretanto, apenas 20 destas variedades produzem frutos comestíveis, dentre estas, as mais conhecidas são a nanica, prata, ouro, maçã, d'água, são-tomé, figo, da-terra, cacau, abóbora, chocolate e manteiga (CASTRO, 1985; BALBACH; BOARIM, 1992).

A cultura da banana ocupa o segundo lugar em volume de frutas produzidas no Brasil e a terceira posição em área colhida. A maior parte da produção brasileira de bananas é consumida *in natura*. São industrializados cerca de 2,5% a 3,0% da produção, sendo 33% desses produtos consumidos no mercado interno. O principal produto derivado da banana produzido no Brasil é o purê, correspondendo a 55% do total de produtos industrializados, sendo exportado para o Japão, Estados Unidos e Europa. Também são produzidos, em quantidades consideráveis, bananada (20%), banana-passa (13%), flocos (10%) e chips (2%). Além dos mencionados, diversos outros produtos podem ser obtidos da banana: fruta em calda, fruta cristalizada, bala, farinha, pó, suco clarificado simples ou concentrado, néctar, vinho, vinagre, cerveja, aguardente, licor etc. Como ingrediente, a banana pode ainda ser utilizada em formulações de tortas, bolos, biscoitos, cereais matinais, barras de frutas e cereais, alimentos infantis e dietéticos, iogurtes, sorvetes, bombons, dentre outros (EMBRAPA, 2008).

A Índia é o maior produtor mundial de banana, enquanto o Brasil ocupa o 2º lugar, com cerca de 10% do que é produzido mundialmente. A bananicultura ocorre em todos os estados brasileiros e é prática comum entre os agricultores familiares. Para 2007, estimou-se uma produção de 6.961.446 toneladas de banana (AGRIANUAL, 2008) somente no Brasil. Considerando-se que a porcentagem da produção de banana que é industrializada neste país é de 3% (EMBRAPA, 2008), e que a casca da banana corresponde a 40% do seu peso tem-se uma geração de resíduo industrial anual de cerca de 83.537 toneladas de cascas de banana.

A Bahia é o primeiro estado produtor, com 1.258.036 t, 18,0% da produção nacional e teve um acréscimo significativo de produção entre 2003 e 2007 (60%), em razão de uma maior área colhida - a Bahia apresentou a maior área com bananicultura do Brasil em 2007 (84.548 ha). São Paulo detém a segunda maior produção do Brasil (1.084.841 t, 15,6% do total). Santa Catarina é o terceiro estado em produção (618.895 t, ou 8,9% do total) (estimativas para 2007, AGRIANUAL, 2008)..

No comércio mundial, bananas e plantains são as frutas que representam o maior volume comercializado. O Brasil é o país que tem o maior consumo per capita, que é de cerca de 29,8 kg/habitante.ano enquanto que o consumo per capita mundial é de 9,0 kg/habitante.ano (CEPA, 2004).

As cascas de bananas geralmente são descartadas, utilizadas na alimentação animal, ou eventualmente utilizadas na compostagem (BAKRY et al., 1997). O descarte dessas cascas causa problemas ambientais (ZHANG et al., 2005) e atualmente, existem poucos trabalhos na literatura mencionando o aproveitamento destes resíduos.

3.2 Composição química da casca de banana

Em um estudo realizado por Davey et al. (2006), a casca de banana apresentou rendimentos de 5,7% sobre a matéria seca para a variedade *Grand Naine* (Grande Anã), subespécie *cavendish* e 10,9% para a variedade Yankambi subespécie *ibota* através da extração soxhlet com éter de petróleo enquanto para a extração aquosa a partir da *Musa sapientum*, Essien et al. (2005) obtiveram um rendimento de 11,6% sobre a matéria seca.

Diversos estudos foram realizados para a identificação de substâncias presentes em extratos da casca de banana. Os compostos químicos reportados como presentes em *Musa paradisiaca* incluem taninos, eugenol, tiramina, compostos fenólicos, antocianinas, sais minerais e vitaminas A, C, B1, B2, B5; serotonina, levarterenol, dopamina (fruto maduro e casca); esteróides como β -sitosterol e estigmasterol (KNAPP; NICHOLAS, 1969).

Davey et al. (2006) quantificaram o conteúdo de pró-vitamina A, componente importante da dieta alimentar humana, em dois tipos de bananas e em suas cascas, sendo elas um tipo de *cavendish* e a Yangambi-5. Os autores utilizaram cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC- *High Performance Liquid Chromatography*), que indicou o conteúdo total de compostos pró-vitamina A presentes na polpa da *cavendish* no valor de $13,9 \pm 0,75$ pmol/g (b.s.) enquanto que de $4,4 \pm 1,5$ pmol/g b.s. foi encontrado para a Yangambi-5. Os compostos pró vitamina A identificados foram: trans α -caroteno, trans β -caroteno e β -criptoxantina. Comparando-se os cromatogramas obtidos por HPLC para os perfis de carotenóides derivados da casca e polpa da banana tipo *cavendish* e observando-se o tamanho e quantidade de picos nota-se que o conteúdo de carotenóides é maior e mais variado na casca do que na polpa da banana.

Someya et al. (2002) isolaram o composto flavonóide galocatequina do extrato de casca de banana, *Musa cavendish*. Através de análises por HPLC, determinaram uma concentração de 158 mg/g de sólido seco de galocatequina e 907 mg/g de sólido seco de fenólicos totais através do método Folin-Denis. O efeito dos extratos contra a autoxidação lipídica foi avaliado utilizando-se o método ferro-tiocianato no qual identificou a galocatequina como sendo o composto responsável pelo potencial antioxidante do extrato. A galocatequina é solúvel em água e álcoolis (SIGMA-ALDRICH, 2009). Estruturalmente, sua fórmula molecular é representada por $C_{15}H_{14}O_7$ com peso molecular de 306,26 g/mol (SIGMA-ALDRICH, 2009). A Figura 3.2 apresenta a estrutura química da galocatequina.

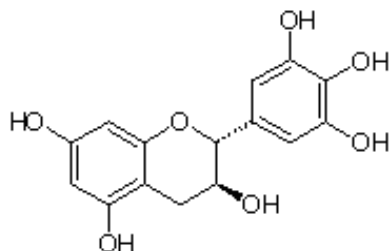


Figura 3.2 Galocatequina.

Emaga et al. (2007) determinaram o rendimento do óleo obtido por extração soxhlet com éter de petróleo a partir da casca de duas variedades de banana a Grand Naine (Grande Anã) subespécie *cavendish* e a variedade Yankambi subespécie *ibota* para três estágios de maturação (estágios 1,5 e 7) (Tabela 3.1) e avaliaram o conteúdo de ácidos graxos obtidos através de cromatografia gasosa (Tabela 3.2). Ambas as variedades apresentaram quantidades significativas de ácidos graxos insaturados, principalmente ácido linoléico (ômega-6) e α -linolênico (ômega 3) que corresponderam a mais de 40% do total de ácidos graxos. Os ácidos graxos polinsaturados (PUFAs - *Polyunsaturated Fatty Acids*), como o ácido linoléico (C18:2) reduzem os níveis de lipoproteínas de baixa densidade no sangue (LDL-colesterol) (FUENTES, 1998). Já o ácido α -linolênico tem sido apontado por numerosos pesquisadores por seu papel na promoção de saúde e prevenção de doenças (SIMOPOULOS,1999a; SIMOPOULOS, 1999b).

Tabela 3.1 Rendimento obtido na extração de óleo de casca de banana por soxhlet com éter de petróleo para três estágios de maturação (1) casca verde, (5) casca mais amarela que verde, (7) casca amarela com algumas áreas marrons (EMAGA, 2007).

Variedades	Grande Anã			Yankambi		
Subespécie	<i>cavendish</i>			<i>ibota</i>		
Estágio de Maturação	1	5	7	1	5	7
Teor de Lipídeos Cru (%)	3,8±0,1	5,8±0,1	5,7±0,2	6,3 ±0,1	8,6±0,3	10,9±0,1

Observa-se na Tabela 3.1 que o rendimento da extração do óleo tende a aumentar com o amadurecimento da banana, atingindo o valor de $10,9 \pm 0,1$ % para a variedade Yakambi e estabilizando-se após alcançar o estágio de amadurecimento 5 (casca mais amarela que verde) para o caso da variedade Grande Anã.

Tabela 3.2 Composição dos ácidos graxos presentes nas cascas de bananas da variedades Grande Anã e Yankambi.

Variedade	Grande Anã		
	1	5	7
Estágio de maturação			
Ac. Láurico	$1,0 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,0$	$0,7 \pm 0,0$
Ac. Mirístico	$4,3 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,3$
Ac. Pentadecanóico	$1,2 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,4$	ND
Ac. Palmítico	38 ± 2	41 ± 2	42 ± 3
Ac. Estearico	5 ± 1	$3,9 \pm 0,6$	$3,4 \pm 0,8$
Ac. Aracnídico	ND	$0,7 \pm 0,8$	$1,4 \pm 0,1$
% Ácidos Graxos Saturados	51,9	51,9	51,8
Ac. Oleico	$4,2 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,8$	3 ± 1
% Ac. Mono-Insaturado	$4,2 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,8$	3 ± 1
Ac. Linoléico	23 ± 5	22 ± 2	24 ± 4
Ac. α -linolênico	21 ± 2	22 ± 4	21 ± 2
% Ac. Polinsaturados	43,8	44,9	45,1
Variedade	Yankambi		
Estágio de maturação	1	5	7
Ac. Láurico	$0,4 \pm 0,0$	$0,5 \pm 0,0$	ND
Ac. Mirístico	$2,8 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,1$
Ac. Pentadecanóico	$1,1 \pm 0,3$	$0,90 \pm 0,01$	ND
Ac. Palmítico	$34,3 \pm 0,9$	35 ± 1	35 ± 1
Ac. Estearico	$2,3 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,8$	$3,0 \pm 0,9$
Ac. Aracnídico	ND	ND	ND
% Ácidos Graxos Saturados	40,9	43,1	40,4
Ac. Oleico	$4,3 \pm 0,8$	4 ± 1	4 ± 1
% Ácido graxo Mono-Insaturado	$4,3 \pm 0,8$	4 ± 1	4 ± 1
Ac. Linoléico	22 ± 1	$24,8 \pm 0,7$	$25,3 \pm 0,3$
Ac. α -linolênico	21 ± 1	$19,7 \pm 0,5$	$20,8 \pm 0,2$
% Ac. Polinsaturados	42,1	44,5	46,1

Fonte: Adaptado de Emaga et al. (2007)

Knapp e Nicholas (1969) identificaram os seguintes fitosteróis e triterpenos na casca de banana: β -sitosterol (Figura 3.3), stigmasterol, campesterol, cicloeucalenol, cicloartenol e 24-metileno cicloartanol. Segundo os autores, o 24-Metileno cicloartanol palmitato representa 30% dos lipídeos totais extraíveis. Os fitosteróides, por definição, são substâncias esteroidais ou terpenóides tetracíclicas extraídas de espécies vegetais, sendo as mais comuns o β -sitosterol, campesterol e estigmasterol (ROBINSON, 1991). Os fitosteróis são compostos que ocorrem naturalmente e se parecem estruturalmente com o colesterol. Estes compostos têm aplicações relevantes na área farmacêutica participando da formulação de medicamentos, na nutrição como aditivos em alimentos funcionais devido à sua capacidade de diminuir os níveis de colesterol no sangue e à sua propriedade anti-câncer; e na área cosmética, participando da formulação de cremes e batons (FERNANDES; CABRAL, 2007).

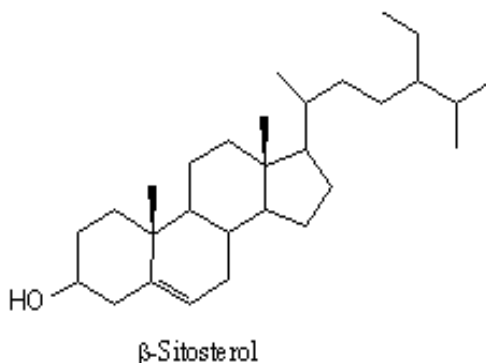


Figura 3.3 Estrutura química do β -sitosterol.

Como observado, a banana, bem como sua casca, possui uma variedade de compostos com propriedades biológicas. Os compostos de maior interesse para este trabalho são: compostos fenólicos, ácidos graxos e fitosteróis, discutidos com mais detalhes na seqüência.

3.2.1 Compostos fenólicos

Compostos antioxidantes são utilizados em produtos alimentícios que contêm gorduras e óleos para prevenir ou retardar o desenvolvimento da rancidez oxidativa, responsável pela deterioração desses produtos. Além disso, também exercem importante papel na prevenção ou retardamento das

doenças degenerativas (YEPEZ et al., 2002). Os compostos antioxidantes naturais têm sido isolados de diferentes produtos naturais. Dentre estes se podem citar os flavonóides, ácidos fenólicos, terpenos, tocoferóis mixados, fosfolípidios e ácidos orgânicos polifuncionais. Os compostos fenólicos também são bem conhecidos por suas propriedades anti-mutagênicas, anti-inflamatórias, anti-úlceras e antimicrobianas (HRAS et al., 2000). A banana é uma das frutas mais populares do mundo, alguns estudos mostram que a mesma contém compostos fenólicos tais como a galocatequina (SOMEYA et al., 2002) e a dopamina (KANAZAWA; SAKAKIBARA, 2000). As catequinas (como a galocatequina) demonstram forte efeito antioxidante contra a peroxidação lipídica (KONDO et al., 1999), e efeitos protetores contra doenças cardiovasculares e contra o câncer (HERTLOG et al., 1993; MIDDETON; KONDASMAMI, 1992; RENAUD; DE LORGERIL, 1992).

3.2.2 Ácidos graxos

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

Os ácidos graxos saturados mais abundantes são o palmítico e o esteárico, enquanto os insaturados que mais ocorrem na natureza são o oléico, o linoléico e o α -linolênico (ARAÚJO, 1999). Os ácidos graxos polinsaturados mais abundantes na casca de banana são o ácido linoléico e o ácido α -linolênico (EMAGA et al., 2007).

Existem duas séries de ácidos graxos polinsaturados que são considerados essenciais: as séries n-6 e n-3. Ao contrário das plantas que podem sintetizar ambos, os animais não possuem essa capacidade e precisam obter tais ácidos graxos através de dieta alimentar. Segundo Connor et al. (1992), deficiências do ácido graxo linoléico (n-6) na dieta alimentar resultam em baixa da taxa de crescimento humano, lesões de pele e problemas de reprodução (CONNOR et al., 1992). Em contraste, as deficiências de ácido α -linolênico (n-3) causam redução de visão, alteração dos resultados de eletroretinograma e eventualmente, problemas de cognição e comportamento (NEURINGER et al., 1984).

Segundo Ramadan e Mörsel (2002) o ácido linoléico tem efeito benéfico sobre os lipídeos sanguíneos, reduzindo a pressão sanguínea e o

colesterol seroso. O valor nutricional do ácido linoléico é devido ao seu metabolismo aos níveis de tecidos onde produz prostaglandinas (RAMADAN; MÖRSEL, 2002). Já o ácido α -linolênico tem sido apontado por numerosos pesquisadores por seu papel na promoção de saúde e prevenção de doenças (SIMOPOULOS, 1999a; SIMOPOULOS, 1999b). Alguns efeitos do ácido α -linolênico sobre doenças são descritos por Hu et al. (1999). Estes autores analisaram dados do *Nurses' Health Study* e descobriram que a taxa de consumo de ácido α -linolênico na dieta alimentar protege contra a isquemia fatal, uma doença coronária, e que esta proteção resulta provavelmente de um efeito contra a arritmia cardíaca.

3.3 Métodos de extração

Em escala laboratorial, a obtenção de substâncias biologicamente ativas pode ser realizada através de técnicas convencionais de extração como a maceração e a extração soxhlet (MEZZOMO, 2008).

No entanto, além da correta identificação dos compostos com propriedades funcionais presentes na casca de banana é importante que este potencial seja preservado durante a extração. Aspectos como qualidade e composição de fitoterápicos estão relacionados fundamentalmente com a técnica de extração empregada na preparação dos extratos de produtos naturais. A competitividade da área de compostos com atividade terapêutica que, para a conquista de mercados, se fundamenta na qualidade, disponibilidade e baixo custo, estimula o emprego de técnicas modernas de extração, como a extração supercrítica (ESC). Esta se destaca por minimizar danos ao meio ambiente e primar pela qualidade do produto, uma técnica que vem se desenvolvendo continuamente nas últimas décadas (KHAJEH et al., 2004, CYGNAROWICZ et al., 1991).

3.3.1 Extração com solvente orgânico

As extrações com solventes orgânicos podem utilizar uma ampla variedade de solventes, como: alcoóis metílico, etílico e propílico, hexano, clorofórmio, acetato de etila, acetona, água, éter de petróleo. São técnicas comumente aplicadas nas indústrias química, farmacêutica e de alimentos para a produção de extratos diversos (MEZZOMO, 2008).

Dentre os métodos tradicionais de extração com solvente orgânico figuram a extração soxhlet e a maceração. Em ambos, o principal problema é a necessidade de eliminação do solvente após a extração, normalmente realizado através da destilação, o que possibilita a degradação térmica do

soluto e de seus componentes além da presença residual de solventes junto com os compostos extraídos.

3.3.2 Extração supercrítica (ESC)

A ESC é uma técnica alternativa de extração e tem sido empregada para a obtenção de extratos de alto valor agregado a partir de plantas e diversos produtos naturais, tanto na área acadêmica como industrialmente, especialmente para os setores de alimentos, fármacos e de cosméticos (QUISPE-CONDORI et al., 2005; DANIELSKI et al., 2007).

A ESC emprega gases pressurizados como solventes e se diferencia das outras técnicas pela produção de extratos isentos de solvente e sem degradação térmica, além de permitir o fácil controle da seletividade do processo, aspecto relevante para as indústrias farmacêutica, de cosméticos e de alimentos, suas principais áreas de atuação. O dióxido de carbono (CO_2) é o solvente supercrítico mais empregado e, por sua natureza apolar, dissolve preferencialmente compostos apolares. Substâncias de alta polaridade também podem ser extraídas com CO_2 supercrítico em altas densidades (altas pressões de operação) e/ou mediante o emprego de co-solventes, com os quais é possível aumentar o espectro de substâncias solúveis ao CO_2 . Estes co-solventes, normalmente solventes orgânicos, são misturados ao CO_2 em baixas concentrações para aumentar o rendimento de processo (PASQUEL et al., 2000).

A seletividade é uma das principais características da ESC e pode ser controlada mediante o ajuste das condições de temperatura e pressão do processo, dentro da região supercrítica. A definição das condições de extração (temperatura e pressão) indica o poder de solvatação do solvente e, quanto maior o poder de solvatação, maior não somente a solubilidade de um determinado composto, como o número de compostos solubilizáveis de uma mistura. Desta forma, a alta solubilidade significa baixa seletividade e vice-versa (FRANÇA, 1999; BRUNNER, 1994), sendo que a definição da seletividade do solvente ou de misturas de solventes através das condições de processo determinam a qualidade dos extratos.

A extração supercrítica de matrizes sólidas, esquematicamente representada na Figura 3.4, consiste basicamente de duas etapas, extração e separação da mistura soluto/solvente.

Durante o processo de extração o solvente supercrítico escoar através de um leito fixo constituído de partículas sólidas, solubilizando componentes ali presentes. O esgotamento do sólido ocorre na direção do escoamento, enquanto a massa de extrato na fase solvente aumenta na mesma direção. O solvente atravessa o leito fixo saindo carregado de soluto e, na saída do extrator, passa através de uma válvula de expansão, passando

ao estado gasoso e, finalmente, o soluto é coletado (BRUNNER, 1994; REVERCHON; DE MARCO, 2006).

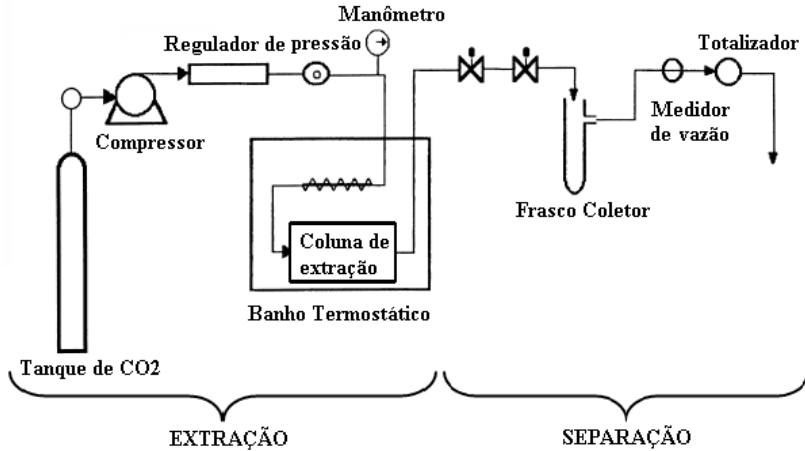


Figura 3.4 Diagrama esquemático da extração supercrítica de matrizes sólidas (FERREIRA et al., 1999).

A ESC é uma técnica que explora as altas massas específicas (próximas às de líquidos, de 60 kg/m^3 a $\sim 1000 \text{ kg/m}^3$) apresentadas por estes fluidos, associadas à difusividade intermediária entre gases (de $0,1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ à $0,4 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) e líquidos (de $0,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) e viscosidades baixas, características dos gases ($1 \times 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ a $3 \times 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$) (BRUNNER, 1994; RODRIGUES, 1996; DÍAZ-REINOSO et al., 2006). Estas propriedades tornam altas as taxas de extração e rendimentos, uma vez que as altas massas específicas dos fluidos conferem grande poder de solvatação, enquanto os baixos valores de viscosidade combinados com valores de difusividade fornecem alto poder de penetração na matriz sólida (AGHEL et al., 2004; TSAO; DENG, 2004).

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

3.3.2.1 Curva de extração

As curvas de extração obtidas em processos com fluidos supercríticos são determinadas pela massa de extrato obtida em função do tempo ou da massa de solvente utilizada (BRUNNER, 1994).

A curva de extração é caracterizada por três períodos (BRUNNER, 1994; SOVOVÁ, 1994; FERREIRA et al., 1999; FERREIRA; MEIRELES, 2002; CAMPOS et al., 2005) que podem ser visualizados na Figura 3.5 e que são descritas como segue:

a) Período de taxa constante de extração (CER- *Constant Extraction Rate*), onde a superfície externa do sólido está completamente recoberta de soluto e a resistência à transferência de massa encontra-se na fase solvente e o mecanismo de transferência de massa dominante é a convecção;

b) Período de taxa decrescente de extração (FER- *Falling Extraction Rate*), onde aparecem falhas nas camadas superficiais de soluto que recobrem o sólido. Neste período existe a concorrência entre a convecção e a difusão como mecanismos de transferência de massa;

c) Período difusional, onde a transferência de massa ocorre principalmente pela difusão do soluto no leito e dentro da partícula sólida devido ao esgotamento da camada superficial de soluto recobrendo as partículas sólidas.

A curva de ESC pode ser utilizada na determinação de parâmetros como: tempo de ESC, caracterização das etapas de ESC, determinação da solubilidade e modelagem da transferência de massa do sistema (SILVA, 2004). A modelagem da curva de ESC permite a obtenção de informações relacionadas com a pressão, temperatura e vazão de solvente, possibilitando o *design* e ampliação de escala dos processos de ESC (PERRUT, 2000). Sabe-se que o *design* de processos é completamente dependente dos aspectos termodinâmicos e de transferência de massa que governam a extração de compostos presentes em matrizes vegetais de interesse, no presente caso, da casca de banana. Tais parâmetros podem ser obtidos pelo ajuste simultâneo de duas retas a curva de extração com o auxílio do pacote estatístico SAS System for Windows – versão 8.2 (SAS Institute Inc., Cary, NC, EUA).

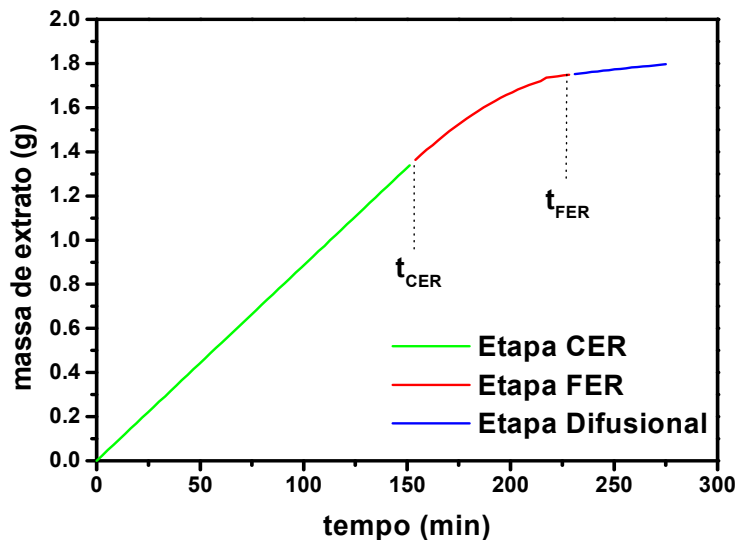


Figura 3.5 Cinética de extração mostrando o período de taxa de extração constante (CER), etapa de extração de soluto de difícil acesso (FER) e a etapa controlada pela resistência interna a transferência de massa (etapa difusional). Fonte: MARTÍNEZ (2005).

3.4 Modelagem matemática das curvas de extração

A modelagem matemática de curvas experimentais de ESC serve principalmente para compreender os fenômenos que controlam o processo de ESC. A modelagem tem como principal objetivo determinar os parâmetros ajustáveis dos modelos a partir de dados experimentais, a fim de que estes sejam mantidos constantes na transposição de escala para, então, se desenvolver o projeto do processo em maior escala, como dimensão de equipamento, vazão de solvente, tamanho de partícula (MARTÍNEZ et al., 2003). Existe um grande número de modelos matemáticos presentes na literatura para a extração de óleos com CO₂ pressurizado. O processo de extração pode ser analisado e modelado de uma forma simples, considerando-se apenas valores médios dos parâmetros de extração e ajustando o modelo a dados experimentais para determinar os coeficientes do modelo. Para uma modelagem mais completa é necessário realizar uma análise aprofundada do mecanismo de extração, considerando fatores como difusão intrapartícula, dispersão axial e radial, transferência de massa através da interface sólido/fluido, resistência à transferência de massa

devido a reações químicas e transições de fase (MEZZOMO, 2008; BRUNNER, 1994).

Existem alguns modelos que são utilizados para a descrição das curvas de extração supercrítica. A seguir são apresentados de maneira sucinta os modelos utilizados neste trabalho, escolhidos devido à simplicidade de sua aplicação.

3.4.1 Modelo de Esquível et al. (1999)

O modelo empírico de Esquível et al. (1999) é baseado na equação da cinética de crescimento microbiano de Monod (Equação 3.1) e apresenta um parâmetro ajustável.

$$m_{ext}(t) = x_0 M \left(\frac{t}{b_1 + t} \right) \quad (3.1)$$

onde:

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

t = tempo de extração (min);

M = massa de matéria-prima (kg);

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

b_1 = parâmetro ajustável (min).

3.4.2 Modelo de Crank (1975)

O modelo de Crank (1975) supõe que as substâncias a serem extraídas encontram-se uniformemente distribuídas na partícula sólida. Neste caso, a partícula sólida esférica é o sólido que contém o óleo a ser extraído e o meio é o solvente supercrítico (REVERCHON, 1997).

Baseado na segunda Lei de Fick para a difusão, e resolvendo analiticamente o balanço de massa na superfície interna da partícula, obtém-se a Equação (3.2), que expressa a massa de uma substância que se difunde através de uma partícula:

$$m_{ext} = m_0 \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{r^2} \right) \right] \quad (3.2)$$

onde:

m_{ext} = massa de extrato (kg);
 m_0 = massa inicial de soluto (kg);
 t = tempo (min);
 D = coeficiente de difusão, um parâmetro ajustável do modelo (m^2/min)
 r = raio da partícula sólida (m);
 n = número inteiro.

3.4.3 Modelo de Martínez et al. (2003)

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

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

Para um único grupo de componentes, a curva de extração obtida pelo modelo de Martínez et al. (2003) pode ser representada pela Equação (3.3):

$$m_{ext}(h = H, t) = \frac{m_0}{\exp(b_i t_{mi})} \left\{ \frac{1 + \exp(b_i t_{mi})}{1 + \exp[b_i (t_{mi} - t)]} - 1 \right\} \quad (3.3)$$

onde:

h = coordenada axial (m);
 H = comprimento total do leito (m);
 t = tempo (s);
 m_{ext} = massa de soluto (kg);
 m_0 = massa de soluto inicial (kg);

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

3.4.4 Modelo de Sovová (1994)

Sovová (1994) baseia-se em balanços de massa que consideram o escoamento axial do solvente com velocidade superficial através de um leito fixo de seção transversal cilíndrica. Considera-se que na entrada do extrator o solvente está livre de soluto e temperatura e pressão de operação são mantidas constantes. O tamanho das partículas e a distribuição do soluto no interior do sólido são consideradas homogêneas e o soluto encontra-se nas células do sólido, protegido pela parede celular. Devido à moagem, algumas células apresentam sua parede celular rompida tornando parte do soluto exposto ao solvente.

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

O modelo de Sovová (1994) emprega o coeficiente de transferência de massa na fase fluída para descrever o período de taxa de extração constante (CER), e o coeficiente de transferência de massa na fase sólida para descrever a etapa na qual a resistência à transferência de massa é dominada pela difusão. No modelo de Sovová (1994) o perfil da concentração do soluto na fase fluída é dividido em três etapas, conforme a Figura 3:6.

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

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

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

A curva de extração obtida pelo modelo de Sovová (1994) é representada pelas Equações (3.4), (3.5) e (3.6), com a massa total de extrato, na saída do extrator, em função do tempo:

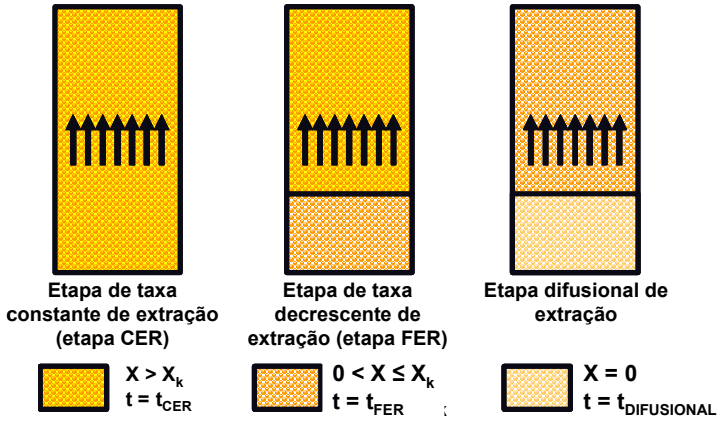


Figura 3.6 Etapas de ESC segundo o modelo de Sovová (1994). Fonte: MARTÍNEZ, 2005.

$$m(h = H, t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - \exp(-Z)] t \text{ para } t \leq t_{CER} \quad (3.4)$$

$$m(h = H, t) = Q_{CO_2} Y^* [t - t_{CER} \exp(Z_w(t) - Z)] \text{ para } t_{CER} < t \leq t_{FER} \quad (3.5)$$

$$m(h = H, t) = N \left[x_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left\{ 1 + \left[\exp \left(\frac{W x_0}{Y^*} \right) - 1 \right] \exp \left[\frac{W Q_{CO_2}}{N} (t_{CER} - t) \right] \left(\frac{x_k}{x_0} \right) \right\} \right] \text{ para } t > t_{FER} \quad (3.6)$$

onde:

h = coordenada axial (m);

H = comprimento total do leito (m);

t = tempo (s);

N = massa de sólido inerte (kg);

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

x_k = razão mássica de soluto de difícil acesso (kg/kg);

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

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

onde:

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

$$t_{CER} = \frac{Nx_p}{Y^* ZQ_{CO_2}};$$

$$Z \leq \frac{NX_0}{Q_{CO_2} t_{CER} Y^*};$$

$$Z_w = \frac{ZY^*}{Wx_0} \ln \left\{ \frac{x_0 \exp \left[\frac{WQ_{CO_2}}{N} (t - t_{CER}) \right] - x_k}{x_0 - x_k} \right\};$$

$$x_p = \frac{t_{CER} Y^* ZQ_{CO_2}}{N};$$

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

x_p = Razão mássica de soluto de fácil acesso (g/g ou kg/kg)

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{N}{Q_{CO_2} W} \ln \left[\frac{x_k + x_p \exp \left(\frac{Wx_0}{Y^*} \right)}{x_0} \right].$$

3.5 Equilíbrio de fases

Para o projeto de um aparato de separação é essencial conhecer o comportamento de fases da mistura a ser processada. Informações sobre o equilíbrio de fases a alta pressão são importantes mesmo quando modelos termodinâmicos são utilizados para prever o comportamento de fases da mistura já que ao menos alguns dados experimentais são necessários para ajustar os parâmetros de interação dos modelos (DOHRN, 1994). O

equilíbrio de fases termodinâmico pode apontar certos limites para a transferência de massa entre diferentes fases, as quais estão envolvidas em diversos processos, inclusive na extração com fluido supercrítico. O equilíbrio de fases revela a composição das fases no equilíbrio, incluindo a solubilidade dos compostos extraídos no solvente supercrítico e a solubilidade do solvente supercrítico na fase pesada; as quantidades das fases em equilíbrio; a distribuição dos componentes individuais entre as fases em equilíbrio e a variação dessas quantidades com T e P e a concentração dos vários componentes (BRUNNER, 1994). É nesta diferença na composição das fases em equilíbrio (dado de solubilidade) ou na taxa de transferência de massa dos constituintes da mistura que se baseiam muitas operações unitárias como destilação, adsorção, separação por membranas e também os processos de extração envolvendo fluidos supercríticos (SANT'ANA, 1996 *apud* CARVALHO Jr, 2000).

No que diz respeito ao uso de co-solventes na determinação do equilíbrio de fases, sabe-se que equilíbrio de fases de sistemas contendo fluidos supercríticos pode ser afetado significativamente por uma pequena quantidade de co-solvente, especialmente em casos em que existem interações específicas entre o soluto e o co-solvente. As interações dipolo-dipolo, dipolo induzido por dipolo, forças de dispersão, e ligações de hidrogênio entre soluto e co-solvente são fatores importantes para o aumento da solubilidade. O efeito de co-solventes no equilíbrio de fases tem importância tanto para as ciências pura e aplicada e precisa ser estudado mais profundamente (ZHONG et al., 1997).

3.5.1 Determinação experimental de dados de equilíbrio de fases

Na literatura estão reportados vários trabalhos que apresentam e discutem métodos experimentais para determinação do equilíbrio de fases a altas pressões (DOHRN; BRUNER, 1995; McHUGH; KRUKONIS, 1994; DARIVA, 2000; VIEIRA DE MELO, 1997, CORAZZA, 2002).

As técnicas usadas para investigar o equilíbrio multifásico podem ser classificadas de acordo com o método empregado para analisar a composição das fases ou com a maneira pela qual uma fase se desloca em relação à outra (DOHRN; BRUNNER, 1995; DARIVA, 2000). O equilíbrio de fases a altas pressões pode ser determinado por diferentes metodologias experimentais, sendo que a seleção da técnica mais adequada depende basicamente de três fatores: custo, propriedades físico-químicas dos componentes envolvidos e condições de operação dos experimentos (LANZA, 2004)

São apresentadas, na Tabela 3.3, algumas características dos principais métodos experimentais para determinação do equilíbrio de fases.

Tabela 3.3 Considerações gerais sobre os métodos experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão.

Método	Aplicações Indicadas	Vantagens	Desvantagens
Dinâmico Extrativo	Determinação de solubilidade de sólidos e líquidos muito viscosos em solventes pressurizados; Extração ou fracionamento de componentes de fases pesadas.	Simplicidade de construção e operação; Detecção de baixos valores de solubilidade; Baixo custo.	Aplicação restrita a sistemas bifásicos; Apenas a fase leve é analisada.
Dinâmico Contínuo	Em sistemas envolvendo compostos termolábeis.	Baixo tempo de residência na zona de temperatura elevada; Analisa ambas as fases.	Aplicável somente a equilíbrio fluido-fluido; Flutuação na pressão; Não indicado a regiões próximas ao ponto crítico da mistura; Alto custo de construção; Alto consumo dos compostos..
Estático Sintético	Qualquer sistema envolvendo equilíbrio de fases fluido-fluido ou sólido-fluido.	Dispensa amostragem; Não há perturbação do sistema; Custo de construção relativamente baixo; Operação simples; Identificação do tipo de equilíbrio e transição.	Difícil aplicação a sistemas multifásicos.

Continuação Tabela 3.3.

Método	Aplicações Indicadas	Vantagens	Desvantagens
Estático Analítico	Qualquer sistema envolvendo equilíbrio de fases fluido-fluido ou sólido-fluido.	Aplicado tanto a sistemas bifásicos quanto a sistemas multifásicos.	Prevê amostragem, o que pode ocasionar perturbações ao sistema; Não recomendado a regiões próximas ao ponto crítico da mistura; Custo de operação elevado.
Com recirculação	Sistema envolvendo equilíbrio de fases fluido-fluido.	Redução no tempo de equilíbrio; Amostragem mais fácil e segura reduzindo a possibilidade de perturbação.	Alto custo total do equipamento; Alta complexidade de operação.

Fonte: Lanza (2004).

O método utilizado no desenvolvimento do presente trabalho assim como em outros trabalhos realizados no Laboratório de Termodinâmica da Universidade Regional Integrada é o método estático sintético. A principal característica dos métodos estáticos está no fato da célula de equilíbrio, uma vez carregada, permanecer fechada até o equilíbrio ser atingido. No caso do método estático sintético, a composição das fases em equilíbrio é determinada indiretamente, sem necessidade de amostragem. Neste método é possível localizar a região de transição de fases e traçar as curvas de bolha e/ou orvalho para sistemas líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-fluido. Desta forma, o valor da pressão no instante em que ocorre ponto de orvalho ou de bolha para certa temperatura corresponde à condição em que a composição global do sistema é igual à composição da fase vapor ou líquida, respectivamente. A principal vantagem do método sintético é dispensar a retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise, além de preservar o sistema de distúrbios na pressão, fazendo com que o procedimento experimental seja mais simplificado. Outra vantagem importante é que quantidades pequenas de solvente e soluto podem ser

utilizadas em cada experimento, o que permite reduzir os custos da investigação experimental (LANZA, 2004).

3.5.2 Equilíbrio de Fases dos constituintes da casca de banana a altas pressões.

Essa seção apresenta os dados de equilíbrio disponíveis na literatura para alguns dos constituintes da casca de banana. Os componentes da casca de banana foram definidos com base na literatura (item 3.2) e na análise da composição do extrato supercrítico obtido neste trabalho (item 5.3.3.1). A Tabela 3.4 apresenta os dados de equilíbrio para sistemas binários formados por componentes do óleo da casca de banana e CO₂ encontrados na literatura e as respectivas faixas de Temperatura e Pressão em que foram estudados os sistemas.

Observa-se pela Tabela 3.4 que o equilíbrio de fases de sistemas binários envolvendo ácidos graxos e dióxido de carbono ainda não foi completamente estudado. Isto também é verdadeiro no que diz respeito a misturas ternárias utilizando-se um co-solvente. ZHONG et al. (1997) estudaram a influência do etanol e do n-octano na solubilidade do ácido esteárico em CO₂ supercrítico, mas outros sistemas ternários envolvendo os ácidos graxos de interesse para este trabalho com dióxido de carbono e etanol não foram localizados na literatura.

Tabela 3.4 Dados de equilíbrio disponíveis na literatura para os componentes majoritários que compõem o perfil de ácidos graxos do óleo de casca de banana em sistemas binários com o CO₂.

Componente	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Fonte
Ac. Linolêico	100-180	40, 60	CHEN et al. (2000)
Ac. Palmítico	100 a 350	35 a 55	GORDILLO et al. (2004)
	100 a 300	100	BHARATH et al. (1993)
	100-150	10-50	YAU et al. (1992)
Ac. Oléico	100-300	40 a 80	BHARATH et al. (1992)
Ac. Esteárico	70-300	53 a 70	BERTAKIS et al. (2007)

Segundo Zhong et al. (1997) o etanol como co-solvente foi utilizado para aumentar a solubilidade do ácido graxo no CO₂. De acordo com os autores o aumento da solubilidade por um co-solvente resulta das fortes interações entre o soluto e o co-solvente. Assim, o etanol, uma vez empregado como co-solvente, interage fortemente com a cabeça polar dos

ácidos graxos, especialmente através de pontes de hidrogênio (ZHONG et al., 1997), aumentando a solubilidade destes.

Observou-se na literatura que o equilíbrio de fases para sistemas ternários de ácidos graxos envolvendo o uso de um co-solvente é um campo pouco explorado.

3.5.3 Comportamento de Fases do Equilíbrio Sólido-Líquido-Vapor

O comportamento de fases de sistemas com compostos sólidos e fluidos supercríticos ou gases pressurizados pode ser classificado basicamente em dois grupos distintos. Num primeiro grupo estão os sistemas de compostos quimicamente similares ou sistemas em que a temperatura de fusão do sólido é menor do que a temperatura crítica do solvente gasoso. Estes sistemas exibem um comportamento de fases de acordo com o diagrama esquemático na Figura 3.7 (McHUGH; KRUKONIS, 1994).

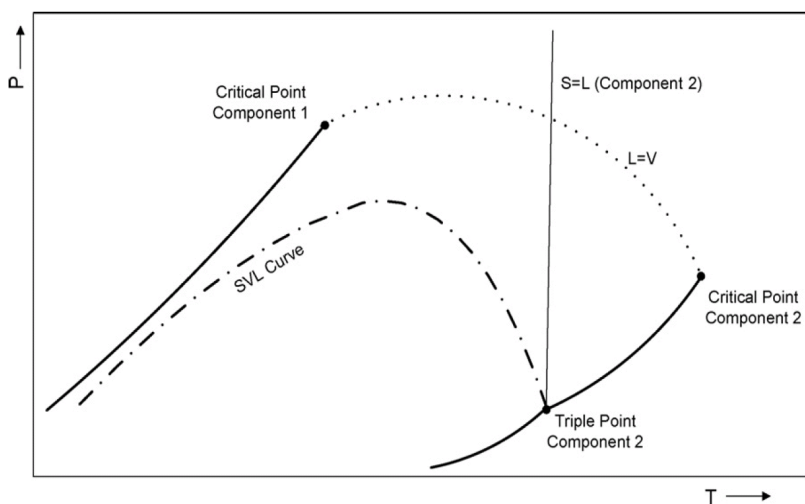


Figura 3.7 Diagrama P-T para um sistema binário do primeiro grupo (McHUGH; KRUKONIS, 1994).

Como principal característica do comportamento desses sistemas tem-se que a curva de pontos críticos de equilíbrio L-V é contínua desde o ponto crítico do componente leve (componente 1 ou gasoso) até o ponto crítico do componente pesado (componente 2 ou sólido). A curva P-T de equilíbrio S-L-V inicia no ponto triplo (*triple point*) (Figura 3.7) do

componente pesado (componente 2) ocorrendo um aumento na pressão de transição em função da diminuição da temperatura até aproximadamente a pressão crítica do componente leve (componente 1). Em seguida, ocorre diminuição da pressão de transição S-L-V em função da diminuição da temperatura do sistema de forma praticamente linear. Normalmente, aumentando-se a pressão hidrostática, ocorre um aumento na temperatura do ponto de fusão (*melting point*) do sólido puro. No entanto, quando o sólido está comprimido na presença de um fluido supercrítico, o ponto de fusão do sólido decresce com o aumento da pressão. Segundo McHugh e Krukonis (1994), conforme a pressão aumenta, uma quantidade maior de gás dissolve-se no componente líquido pesado e então a temperatura necessária para solidificar o componente pesado decresce substancialmente. Esta depressão no ponto de fusão do sólido é manifestada como uma curva S-L-V.

Num segundo grupo, enquadram-se sistemas binários formados por compostos altamente assimétricos, ou seja, compostos que apresentam grande diferença no tamanho molecular, na estrutura e nas interações intermoleculares. O comportamento de fases destes sistemas pode ser descrito como esquematizado na Figura 3.8.

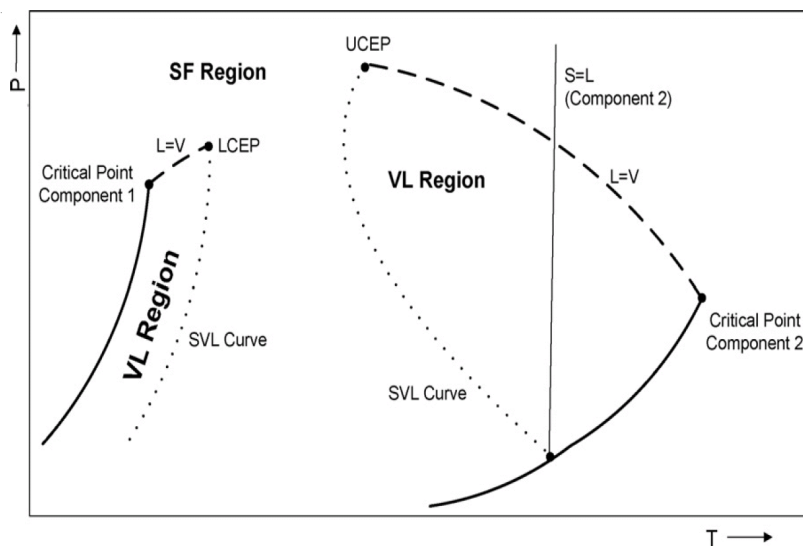


Figura 3.8 Diagrama P-T para um sistema binário do primeiro grupo (McHUGH; KRUKONIS, 1994).

Duas das principais características termodinâmicas de sistemas que apresentam este tipo de comportamento são: a temperatura do ponto triplo do componente pesado ser maior do que o do componente leve e a solubilidade do componente leve ser bastante limitada no componente pesado. Estes fatos levam a um ponto de pressão de congelamento relativamente pequeno para o componente pesado. Conseqüentemente, o equilíbrio S-L-V aparece também a elevadas pressões. Neste caso, a curva S-L-V intercepta a curva dos pontos críticos líquido-vapor (L-V) em dois lugares: no *lower critical end point* (LCEP) (ponto de menor pressão e temperatura interceptado pela curva SLV), e no *upper critical end point* (UCEP) (ponto de maior pressão e temperatura interceptado pela curva SLV). Nestes dois pontos, as fases líquida e vapor constituem uma única fase fluida na presença de sólido em excesso. Para temperaturas entre T_{UCEP} e T_{UCEP} somente equilíbrio S-V (ou S-F) é observado.

3.5.4 Modelagem matemática do Equilíbrio de Fases

As equações de estado tipo van der Waals, que são equações cúbicas em volume, podem ser obtidas a partir da função de partição generalizada de van der Waals usando as ferramentas da termodinâmica estatística, como mostrado por Sandler (1985). Estes modelos são extremamente simples e eficientes para correlação de dados experimentais. Neste grupo destaca-se a equação de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) (Equação 3.4) que representa um dos modelos mais usados na representação do equilíbrio de fases a altas pressões.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{[v(v + b) + b(v - b)]} \quad (3.4)$$

onde P é a pressão absoluta do sistema, T a temperatura absoluta e v o volume molar. Para o cálculo dos coeficientes a e b de misturas da Equação 3.4, podem ser empregados as regras de mistura quadráticas de van der Waals a dois parâmetros independentes da temperatura (vdW2) (SANDLER et al., 1994):

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (3.5)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (3.6)$$

Na Equação 3.5 a_{ij} é conhecido como o parâmetro atrativo presente na equação de estado (EDE) em relação às moléculas dos componentes i e j , enquanto que na Equação 3.6 b_{ij} é o parâmetro que representa a repulsão entre as moléculas dos componentes do sistema. Para o cálculo de a_{ij} e b_{ij} , as seguintes regras de combinação são comumente utilizadas :

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (3.7)$$

$$b_{ij} = 0.5(b_{ii} + b_{jj})(1 - l_{ij}) \quad (3.8)$$

onde k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária entre os componentes de uma mistura. O parâmetro k_{ij} está associado a energia de atração entre as moléculas da mistura (a_{ij}) e o parâmetro l_{ij} é associado a energia de repulsão entre tais moléculas (b_{ij}). Na literatura, para algumas misturas os parâmetros k_{ij} e l_{ij} já estão bem definidos. Entretanto, quando os valores desses parâmetros não estão disponíveis, eles podem ser obtidos através do ajuste do modelo termodinâmico a dados experimentais.

Para a equação de Peng Robinson tem-se que:

$$a_{ii} = \frac{0,45724R^2 Tc_i^2}{Pc_i} \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - Tr_i^{0,5}) \right]^2 \quad (3.9)$$

$$b_{ii} = 0,07779R \frac{RTc_i}{Pc_i} \quad (3.10)$$

onde, ω é o fator acêntrico Tc_i e Pc_i representam respectivamente as temperaturas e pressão críticas do componente i , e $Tr_i = \frac{T}{Tc_i}$.

O embasamento termodinâmico para a solução de problemas de equilíbrio de fases é condicionado a um critério de equilíbrio, baseado na igualdade dos potenciais químicos (Equação 3.11) de cada componente nas fases em equilíbrio. Pode-se expressar o mesmo critério em termos das

fugacidades (Equação 3.12) de todos os componentes em todas as fases presentes no sistema (PRAUSNITZ et al., 1999).

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.11)$$

$$\widehat{f}_i^V = \widehat{f}_i^L \quad (3.12)$$

ou para modelos simétricos:

$$\widehat{\phi}_i^L x_i = \widehat{\phi}_i^V y_i \quad (3.13)$$

onde: \widehat{f}_i^L é a fugacidade do componente i na fase líquida, \widehat{f}_i^V é a fugacidade do componente i na fase vapor, x_i é a fração molar na fase líquida do componente i , y_i é a fração molar na fase vapor do componente i , $\widehat{\phi}_i^V$ é o coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente i e $\widehat{\phi}_i^L$ é o coeficiente de fugacidade na fase líquida do componente i .

O cálculo dos coeficientes de fugacidade para ambas as fases pode ser realizado através da integração da seguinte equação (REID, 1988):

$$\ln \widehat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left(\left. \frac{\partial P}{\partial n_i} \right|_{T, v, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right) dv - \ln \left(\frac{Pv}{RT} \right) \quad (3.14)$$

A abordagem ϕ - ϕ para cálculo do equilíbrio de fases determina os valores do coeficiente de fugacidade através da Equação (3.15), onde a EDE de Peng Robinson é empregada para avaliar o termo de variação da pressão com a composição da mistura. Assim, substituindo-se a Equação (3.4) na Equação (3.15), obtém-se a seguinte expressão para o coeficiente de fugacidade (SMITH et al., 1997):

$$\ln \widehat{\phi}_i = \frac{\overline{b}_i}{b} (Z - 1) - \ln \frac{(v - b)}{v} Z + \frac{a/b}{\varepsilon - \sigma} \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{\overline{a}_i}{a} - \frac{\overline{b}_i}{b} \right) \ln \left(\frac{v + \sigma b}{v + \varepsilon b} \right) \quad (3.15)$$

onde os parâmetros ‘a’ e ‘b’ são valores de mistura relacionados a \bar{a}_i e \bar{b}_i (quantidades parciais molares) pelas regras de mistura (Equações 3.5 e 3.6), σ e ε são constantes específicas da equação e Z é definido como:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (3.16)$$

3.5.5 Modelagem do Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido-Vapor

A formulação do equilíbrio SLV para sistemas multicomponentes, onde um dos componentes pode se apresentar no estado sólido pode ser descrita pelo seguinte sistema de equações (sistema de equações de isofugacidade) (PRAUZNITZ et al., 1999; DIEFENBACHER; TURK, 2002):

$$F = \hat{f}_i^L - \hat{f}_i^V, \dots, \hat{f}_{nc}^L - \hat{f}_i^V, f_{nc0}^S - \hat{f}_{nc}^\alpha = 0 \quad (3.17)$$

onde:

$$\hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad (i=1, \dots, nc) \quad (3.18)$$

e

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (i=1, \dots, nc) \quad (3.19)$$

em que o sobrescrito α em (3.17) pode indicar tanto fase vapor (V) quanto fase líquida (L) dependendo do estado da fase fluida no sistema. O índice do n ésimo componente ($i=nc$) refere-se ao componente sólido.

Adicionalmente, as restrições provenientes do balanço de massa para os componentes nas fases em equilíbrio devem ser observadas:

$$\sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \quad (3.20)$$

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i = 1 \quad (3.21)$$

$$x_i N^L + y_i N^V - z_i = 0 \quad (i=1, \dots, nc) \quad (3.22)$$

onde N^L e N^V representam as frações molares das fases líquida e vapor, respectivamente, z_i é a composição molar global do componente “i” na mistura, x_i e y_i referem-se às frações molares do componente “i” nas fases líquida e vapor, respectivamente.

Para sistemas a altas pressões, pode-se utilizar uma equação de estado cúbica para o cálculo do coeficiente de fugacidade para ambas as fases fluidas (LV). Desta forma, neste trabalho são empregadas as EDEs cúbicas de PR (Peng; Robinson, 1976), com regra de mistura quadrática de van der Waals com dois parâmetros independentes da temperatura (k_{ij} e l_{ij}) (VDW2). Na seção 4.8.4 há uma breve descrição das EDEs de PR bem como a regra de mistura VDW2 e da equação genérica para o coeficiente de fugacidade.

O sistema de equações de 3.17, juntamente com as restrições 3.20, 3.21 e/ou 3.22 descreve o equilíbrio de fases S-L-V para qualquer que seja o número de componentes e com um destes podendo ocorrer na fase sólida. Este sistema pode também ser aplicado para descrever qualquer que seja o comportamento de fases L-V e S-F, além do equilíbrio S-L-V.

Segundo Diefenbacher e Turk (2002), desde que o sólido puro não pode ser tratado por uma equação de estado tradicional, assume-se que a fugacidade do sólido puro f_{nc0}^S é relacionada ao estado de referência do líquido sub-resfriado f_{nc0}^{LSR} , em função da temperatura e pressão do sistema (PRAUZNITZ et al., 1999).

$$\ln\left(\frac{f_{nc0}^S}{f_{nc0}^{LSR}}\right) = \frac{\Delta h_{nc}^{fus}}{RT_{nc}^{fus}} \left(1 - \frac{T_{nc}^{fus}}{T}\right) \quad (3.23)$$

em que, Δh_{nc}^{fus} representa a entalpia de fusão à temperatura normal de fusão (T_{nc}^{fus}), que é estritamente válida para a pressão do ponto triplo do sólido (PRAUZNITZ et al., 1999). Se o efeito da pressão for considerado, a fugacidade do sólido puro pode ser escrita como (PRAUZNITZ et al., 1999; DIEFENBACHER; TURK, 2002):

$$f_{nc0}^S(T, P) = f_{nc0}^{LSR}(T, P) x \exp \left[\int_{P_{nc}^{sat}}^P \frac{V_{nc0}^S - V_{nc0}^{LSR}}{RT} dP + \frac{\Delta h_{nc}^{fus}}{RT_{nc}^{fus}} \left(1 - \frac{T_{nc}^{fus}}{T} \right) \right] \quad (3.24)$$

ou ainda, considerando-se que o volume específico do sólido no estado de líquido sub-resfriado V_{nc}^{LSR} é fracamente dependente da pressão tem-se:

$$f_{nc0}^S(T, P) = f_{nc0}^{LSR}(T, P) x \exp \left\{ \frac{V_{nc0}^S - V_{nc0}^{LSR} [P - P_{nc}^{sat}(T)]}{RT} + \frac{\Delta h_{nc}^{fus}}{RT_{nc}^{fus}} \left(1 - \frac{T_{nc}^{fus}}{T} \right) \right\} \quad (3.25)$$

em que, a fugacidade do sólido puro no estado de líquido sub-resfriado (f_{nc0}^{LSR}) pode ser estimada através de uma equação de estado tradicional através da temperatura e pressão do sistema.

O V^{LSR} foi calculado pela própria EDE de Peng Robinson e o volume do sólido V_s foi calculado utilizando-se a equação de Racket (Reid et al., 1988) (Equação 3.26).

$$V^S = \frac{RT_C}{P_C} Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (3.26)$$

onde T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica, T_r é a temperatura reduzida e Z_{RA} é uma constante única para cada composto que pode ser estimada por:

$$Z_{RA} = 0,29056 - 0,0877\omega \quad (3.27)$$

onde ω é o fator acêntrico.

O sistema de equações algébricas que descreve tanto o comportamento de fases S-L quanto S-L-V pode apresentar mais de uma solução - as quais são absolutamente dependentes da estimativa inicial. Neste contexto, salienta-se a importância de algoritmos robustos e eficientes para a resolução de equilíbrios de fases multicomponentes (CORAZZA, 2004).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção estão apresentados os materiais e métodos utilizados nos experimentos de extração do óleo de casca de banana através de técnicas convencionais (soxhlet e maceração), bem como da obtenção de extratos pelo emprego da extração supercrítica com e sem a utilização de co-solvente, além das análises realizadas nos extratos de casca banana de perfil de ácidos graxos, teor de fenólicos totais e atividade antioxidante por DPPH. São apresentadas também a metodologia de determinação do equilíbrio de fases, das curvas de extração supercrítica bem como as modelagens matemáticas utilizadas. Os experimentos de extração, determinação de fenólicos e atividade antioxidante foram realizados no Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. Os experimentos de determinação do equilíbrio de fases e composição do óleo obtido por extração supercrítica foram realizados no Laboratório de Termodinâmica da Universidade Regional Integrada, URI, Campus de Erechim.

4.1 Obtenção da matéria-prima

As cascas de banana (*Musa spp*, subgrupo Prata, grupo genômico AAB) foram coletadas no mês de Janeiro de 2008 na empresa Banaboni Ltda, empresa produtora de balas e polpa de banana que fica localizada no município de Jacinto Machado/SC.

4.2 Preparo da matéria-prima

4.2.1 Secagem

As cascas, imediatamente após serem coletadas em Jacinto Machado, foram secas ao sol por períodos de oito horas durante três dias. As cascas secas foram moídas em liquidificador (LiqFaz, Wallita, São Paulo/SP), em porções de 50 g por um período de 15 s.

As cascas moídas foram então submetidas à separação em agitador de peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda., Caieiras/SP) com o intuito de fracionar os diferentes tamanhos de partículas. As partículas retidas nas peneiras 20 Mesh, 32 Mesh e 48 Mesh e 56 Mesh foram misturadas e acondicionadas em sacos de polietileno, identificadas e acondicionadas em

refrigerador doméstico (Freezer 220, Cònsul, Joinville/SC) até serem utilizadas para obtenção do óleo/extrato.

4.2.2 Liofilização

As cascas coletadas em Jacinto Machado foram picadas em fatias e congeladas em congelador a placas (PF-5, Frigostrella, Cotia/SP) por 6 horas. Após serem congeladas foram submetidas à liofilização em liofilizador de escala experimental (LD 3000, Terroni, São Paulo/SP) no Laboratório de Tecnologia de Leite e Derivados do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, por 14 horas. As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno junto com saches de sílica e armazenadas em freezer doméstico (Freezer 260, Brastemp, São Paulo/SP). Antes de serem utilizadas para procedimento de extração, as cascas liofilizadas foram trituradas em liquidificador (LiqFaz, Wallita, São Paulo/SP) obtendo-se um pó fino.

4.2.3 Branqueamento

Com a finalidade de proporcionar a inativação das enzimas presentes na casca de banana que possam ocasionar a degradação dos compostos antioxidantes realizou-se o branqueamento das cascas.

Para os testes de branqueamento das cascas, as bananas foram adquiridas em estabelecimento comercial, do mesmo fornecedor da empresa Banaboni. As cascas foram separadas e mergulhadas em água fervente por 20 segundos seguido de resfriamento. Após o branqueamento as cascas foram picadas em cubos de 0,5 x 0,5 cm.

4.3 Caracterização da matéria-prima

4.3.1 Determinação do teor de umidade e substâncias voláteis

A determinação do teor de umidade e substâncias voláteis das cascas após os pré-tratamentos foi realizada conforme o método n° 950.46B da AOAC (1990), que se fundamenta na perda de umidade e substâncias voláteis a 105 °C. Cápsulas de alumínio foram previamente aquecidas em estufa (E.L. 003, Odontobrás, Ribeirão Preto/SP) a 105 °C por 1 h, resfriadas em dessecador até temperatura ambiente e mensuradas suas massas. A massa de casca de banana (10 g) foi colocada nas cápsulas de alumínio, aquecida em estufa a 105 °C por 3 h, resfriada em dessecador até temperatura ambiente e pesada. Repetiram-se estas operações de

aquecimento e resfriamento da amostra em intervalos de meia hora, até peso constante. O cálculo da umidade da amostra foi calculado através da equação (4.1):

$$\text{Teor de umidade e voláteis (\%)} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100\% \quad (4.1)$$

onde:

m_i = massa inicial de amostra (g);

m_f = massa final de amostra (g).

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

4.3.2 Determinação do diâmetro médio de partículas

A determinação do diâmetro médio de partículas de casca de banana trituradas e utilizadas em cada etapa deste trabalho foi efetuada através do cálculo proposto por Gomide (1983), conforme as equações (4.2) e (4.3):

$$\bar{d}_s = \sqrt{\frac{\sum_1^n \frac{\Delta \ell_i}{\bar{d}_i}}{\sum_1^n \frac{\Delta \ell_i}{\bar{d}_i^3}}} \quad (4.2)$$

$$\Delta \ell_i = \frac{m_i}{M} \quad (4.3)$$

onde:

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

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

M = massa total de amostra (g);

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

n = número total de frações.

4.3.3 Determinação da massa específica aparente (ρ_a)

A massa específica aparente (ρ_a) do leito de partículas de casca de banana foi obtida através da relação entre a massa de amostra utilizada nas extrações pelo volume do leito.

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

4.3.4 Determinação da massa específica real (ρ_r)

A massa específica real foi obtida a partir da média dados da literatura obtidos para diversos tipos de materiais.

4.3.5 Porosidade do leito

A porosidade do leito (ε) de extração foi determinada através da massa específica real e aparente da amostra de casca de banana, incluindo os poros do leito e do interior das partículas, utilizando a Equação (4.4).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (4.4)$$

onde:

ρ_a = massa específica aparente (kg/m^3);

ρ_r = massa específica real (kg/m^3).

4.3.6 Determinação da massa específica do solvente supercrítico (ρ)

A determinação da massa específica do CO_2 supercrítico (ρ) nas condições de operação utilizadas foi realizada através da equação de Angus et al. (1976). Estes valores são utilizados na avaliação da influência da temperatura e da pressão na variação da massa específica do solvente na extração supercrítica.

4.4 Técnicas convencionais de extração

Os processos convencionais de extração de óleo da casca de banana por solvente orgânico foram empregados para avaliar o rendimento do processo bem como a atividade antioxidante e o teor de fenólicos dos extratos, comparando com os resultados obtidos empregando-se a tecnologia supercrítica. As extrações convencionais foram realizadas em duplicata.

4.4.1 Extração com solvente orgânico

A extração com solvente orgânico foi realizada através dos métodos soxhlet e maceração. Nas extrações utilizou-se como solvente o etanol P.A. (EtOH), por ser utilizado comumente nas indústrias de extração de óleos comestíveis. Realizou-se também experimentos de maceração com solução hidroalcoólica (etanol- água destilada na proporção 2:3, v/v), por caracterizar as tinturas caseiras.

4.4.1.1 Extração soxhlet

A extração soxhlet (Sox) da casca de banana foi realizada conforme o procedimento de Cunha et al. (2004). O sistema soxhlet consiste de um extrator que é acoplado na extremidade inferior a um balão de 250 mL e na extremidade superior a um condensador. Para cada extração, 5 g de amostra triturada (liofilizada ou seca ao sol e peneirada) foram envolvidos em um cartucho de papel filtro o qual foi inserido no extrator. Foram utilizados 150 mL de etanol P.A. (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.), o qual foi acondicionado no balão e aquecido através de uma manta de aquecimento mantendo-o na temperatura de ebulição. Com a evaporação do solvente, este entra no condensador e volta à forma líquida, entrando em contato com a amostra ocorrendo desta forma a extração dos compostos solúveis. Quando a mistura soluto/solvente preenche o sifão, este é esvaziado, retornando ao balão onde é novamente aquecido e o processo de refluxo é repetido completando quatro refluxos em cerca de 7 h de extração. As extrações foram realizadas em duplicata e os extratos brutos obtidos foram mantidos em refrigerador doméstico (Freezer 280, Brastemp, São Paulo/SP) a 2 °C até o processo de eliminação do solvente.

4.4.1.2 Maceração

O processo de maceração (Mac) foi realizado em duplicata, segundo o procedimento descrito por Cunha et al. (2004) utilizando etanol P.A. (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.) e solução hidroalcoólica (etanol- água destilada na proporção 2:3, v/v). As macerações foram realizadas na proporção de 1:10 de casca de banana em base seca e solvente. A massa de casca de banana previamente calculada considerando-se a umidade da amostra de casca de banana de acordo com o pré-tratamento empregado (seca, liofilizada, *in natura* ou *in natura* branqueada) foi depositada em um balão de fundo chato e foi adicionado 640 mL de solvente. Na seção 5.1.3 apresenta-se uma tabela com o teor de umidade das cascas de banana após os diversos pré-tratamentos e as respectivas massas utilizadas na maceração. A mistura de casca de banana e solvente foi mantida ao abrigo da luz por um período de 5 dias, na temperatura de 22°C. A separação da amostra e extrato foi realizada através de filtração por gravidade à temperatura de 22°C. Os extratos brutos obtidos foram mantidos em refrigerador doméstico (Freezer 280, Brastemp, São Paulo/SP) a 2°C até ser realizado a evaporação dos solventes.

4.4.1.3 Tratamento dos extratos e eliminação dos solventes

Os extratos obtidos através de soxhlet e maceração, chamados de extrato bruto, foram evaporados em rota-evaporador (modelo 802, Fisatom, São Paulo/SP), sob vácuo de -650 mmHg e rotação de 50 rpm. Os extratos secos foram pesados em balança analítica (AS200, OHAUS, Florham Park/NJ), os resultados de rendimento foram expressos em base seca (b.s.) e base úmida (b.u.) como média \pm desvio padrão. Os extratos obtidos foram acondicionados em frascos âmbar, liofilizados em liofilizador de escala experimental (LD 3000, Terroni, São Paulo/SP) e armazenados em freezer doméstico (Freezer 260, Brastemp, São Paulo/SP) a -18 °C.

4.4.2 Extração Aquosa

Para a extração aquosa, 300 gramas de casca de banana foram adicionados em 900 mL de água destilada fervente. Após 5 minutos de cozimento em banho maria a casca *in natura* foi triturada no liquidificador (LiqFaz, Wallita, São Paulo/SP) e cozida em banho maria por duas horas a 90°C. Os extratos obtidos foram filtrados por gravimetria e acondicionados em frascos âmbar para então serem liofilizados em liofilizador de escala

experimental (LD 3000, Terroni, São Paulo/SP) e armazenados em freezer doméstico (Freezer 260, Brastemp, São Paulo/SP) a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.5 Extração supercrítica (ESC)

Os experimentos de extração supercrítica foram realizados empregando-se o método dinâmico de extração que se caracteriza pela passagem contínua do solvente supercrítico pela matriz sólida.

4.5.1 Equipamento de extração supercrítica

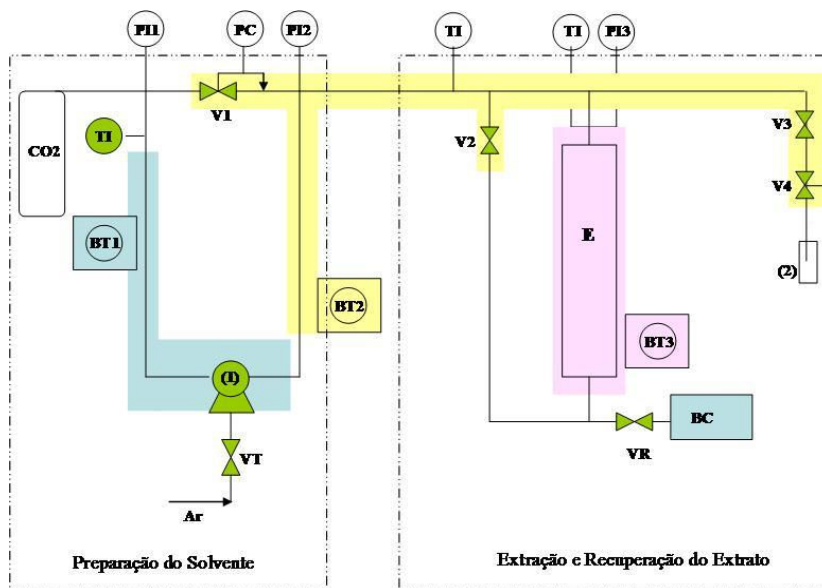
O extrator supercrítico utilizado opera a uma pressão máxima de 300 bar e vazões de solvente de 1,67 g/min a 13,33 g/min. A unidade de ESC, disponível no LATESC e apresentada na Figura 4.1, foi completamente desenvolvida e construída pelo Laboratório *Thermische Verfahrenstechnik* da *Technische Universität Hamburg-Harburg* (TUHH), na Alemanha.



Figura 4.1 Foto do equipamento de ESC utilizado nos experimentos.

O equipamento, conforme esquema apresentado na Figura 4.2, constitui-se de um cilindro de CO_2 com 99,9 % de pureza (White Martins,

Brasil) equipado com um tubo pescador que alimenta diretamente a linha de extração. O CO₂ segue para um banho termostático (BT1) (C10-K10, Thermo Haake, Karlsruhe) com temperatura programada para 1 °C. A solução de etilenoglicol proveniente do banho termostático (BT1) circula em uma mangueira que envolve a bomba (1) (M111, Maximator, Niedersachsen) garantindo que o CO₂ se mantenha no estado líquido. A bomba trabalha alimentada por ar comprimido filtrado mantido na pressão mínima de 5 bar. A válvula globo (V1) (Tescom Cat n°26-1761-24-161) é utilizada para regular a pressão de operação.



E: Extrator; VT: Válvula de controle da frequência da bomba; V1: Válvula reguladora de pressão; V2, V3 e V4: Válvulas da entrada, saída e micrométrica do extrator, respectivamente; PI1: Manômetro de controle do cilindro (WIKA do Brasil, PI:Cat 233.50.10); PI2: Manômetro de controle da bomba (WIKA do Brasil, PI:Cat 233.50.10); PI3: Manômetro de controle do extrator (WIKA do Brasil, PI:Cat 233.50.10); TI: Controladores de temperatura.

Figura 4.2 Diagrama esquemático do equipamento de ESC utilizado nos experimentos.

O extrator (E) constitui-se de um cilindro de aço inox encamisado de 31,60 cm de comprimento, 2,012 cm de diâmetro, volume de 103,28 mL e extremidades rosqueadas. A linha que liga a bomba ao extrator, bem como a linha após o extrator, é mantida submersa em um banho termostático (BT2) (MQBTZ99-20, Microquímica, Palhoça/SC) programado para manter a temperatura constante em 65 °C, de modo a evitar o congelamento da válvula micrométrica (V4). No início do processo de extração a válvula (V2) (Maximator Cat n° 3710.0104) é mantida fechada e após a pressurização do solvente esta é aberta para permitir a passagem do CO₂ para o extrator. A temperatura do extrator é mantida constante na temperatura de extração desejada através de um banho termostático (BT3) (Thermo Haake, DC30-B30). Na saída do extrator é conectada uma válvula micrométrica (V4) (Sitec Microvalve 710.3012) para coleta de amostra. A válvula (V3) (Sitec Shutoff valve 710.3010) também conectada na saída do extrator auxilia (V4) na despressurização do solvente e o rotâmetro (2) (ABB Automation Products 10 A 61) permite o controle do fluxo de solvente. O soluto é coletado em frascos âmbar (3) conectados após a (V4) (ZETZL et al., 2003)

4.5.2 Isotermas de rendimento

Os experimentos de rendimento global foram realizados no equipamento de ESC apresentado na seção 4.5.1 através da coleta do material extraído em um frasco âmbar previamente pesado, por um período de 240 minutos de extração e vazão fixa de $5,0 \pm 0,8$ g/min. O tempo de extração foi definido através da observação da curva de extração obtida a 200 bar, 40 °C conforme apresentado no Anexo A. Os resultados apresentados no Anexo A indicam que o tempo para se alcançar a taxa decrescente de extração (etapa FER) é de 77,53 min. A verificação da influência da pressão e da temperatura no rendimento global da ESC foi realizada nas pressões de 100 bar, 200 bar e 300 bar e temperaturas de 40 °C e 50 °C, que foram escolhidas por serem temperaturas acima da temperatura crítica do solvente.

Os experimentos foram realizados em duplicata para cada condição de extração, com altura de leito constante através do uso de 50 g de matéria-prima. As extremidades da coluna foram revestidas com algodão para evitar a entrada de partículas sólidas na linha de extração.

A massa de extrato obtida foi medida através de balança analítica (OHAUS, modelo AS200, Florham Park/NJ). O rendimento global (X_0) para obtenção das isotermas de rendimento foi calculado através da razão entre a massa de extrato (m_{ext}) obtida e a massa de casca de banana (M) em

base seca (b.s.) ou base úmida (b.u) utilizada para formar o leito, conforme a Equação (4.5).

$$X_0 = \frac{m_{ext}}{M} \times 100 \quad (4.5)$$

4.5.3 Cinéticas de extração

Os experimentos cinéticos de ESC para a obtenção das curvas de extração de óleo de casca de banana foram realizados no equipamento descrito na seção 4.5.1 e consistem na determinação da massa de extrato acumulado em função do tempo de extração. Para a determinação das curvas de extração foram utilizados 20 g de casca de banana seca ao sol triturada e peneirada. Esta massa de matéria-prima foi empregada para formar um leito de partículas com altura de pelo menos o dobro do diâmetro do extrator. Considera-se, com esta relação entre altura e diâmetro do leito, que a dispersão axial é desprezível (MEZZOMO, 2008).

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

Os experimentos cinéticos foram realizados utilizando CO₂ sem co-solvente nas condições de temperatura 40°C e 50°C, pressões de 200 bar e 300 bar e vazão de 5,0 g/min.

4.5.4 Modelagem matemática das curvas de extração

A modelagem das curvas de dados experimentais de ESC foi realizada com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros e da abordagem de cada modelo no ajuste das curvas de extração de óleo de casca de banana. Utilizou-se o modelo de balanço de massa de Martínez et al. (2003), o modelo empírico de Esquível et al. (1999), o modelo de analogia a transferência de calor de Crank (1975), aplicados através do software Mass Transfer, desenvolvido por Correia et al. (2006) no LATESC/ENQ-UFSC. O Mass Transfer utiliza para o método da Máxima Verossimilhança para o ajuste dos modelos (KISTZBERGER et al., 2009). Além destes, utilizou-se também o modelo de Sovová através de uma rotina implementada em linguagem FORTRAN por Powell (2009).

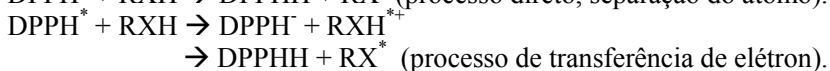
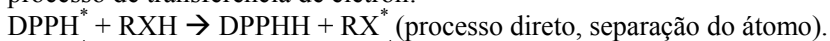
4.6 Avaliação da qualidade dos extratos

4.6.1 Determinação do perfil de ácidos graxos

A determinação do perfil de ácidos graxos foi realizada segundo o método IUPAC 2.301 (IUPAC, 1987) em que o óleo é saponificado por uma solução metanólica 0,5 N de NaOH e os ácidos graxos são esterificados por uma solução metanólica de BF₃ 14% a quente, seguida de purificação com NaCl e hexano para remoção de contaminantes como açúcares, sais e proteínas. O sobrenadante foi injetado em um cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama (GC 2010, Shimadzu, Kyoto) e coluna capilar Rtx WAX (30 m, 0.25 mm x 0.25 m). O gás de arraste foi o hidrogênio ultra puro (White Martins, Brasil) a 1.89 mL/min. A temperatura inicial da coluna foi de 130 °C por 1 min, com gradiente de 6 °C/min até a temperatura final de 220 °C por 5 min. A quantidade de amostra injetada foi 1 µL. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação dos tempos de retenção com padrões, e quantificados por normalização de áreas através do software Work Station, sendo as determinações realizadas em duplicata e os resultados apresentados como média ± desvio padrão.

4.6.2 Método ensaio fotométrico DPPH

O radical DPPH é considerado um radical estável e tem sua absorção máxima em 517 nm. Quando este composto recebe um elétron ou um radical hidrogênio para se tornar um composto mais estável, sua absorção diminui. Este processo pode ocorrer de duas maneiras: processo direto ou processo de transferência de elétron:



No processo direto o antioxidante (RXH) doa um hidrogênio para o radical DPPH* tornando-o estável. O radical RX* é relativamente estável e não reage com lipídeos. No processo de transferência de elétron primeiramente um elétron é cedido para o radical DPPH* pela molécula do antioxidante e em seguida é cedido o hidrogênio estabilizando o radical DPPH e formando o radical estável RX* (MENSOR et al., 2001).

Para a determinação da atividade antioxidante dos extratos convencionais, após estes serem obtidos foram concentrados a 10% do volume original e então foram solubilizados em etanol até uma concentração final de 1,0 mg/mL. Para os extratos supercríticos, pesou-se

0,01 gramas de extrato e diluiu-se em 10 mL de etanol P.A. A solução resultante foi diluída com etanol para concentrações finais de 250, 125, 50, 25, 10 and 5 µg/mL. 1 mL da solução etanólica de 0,3 mM de reagente DPPH foi adicionada em tubos de ensaio para volume final de 2,5 mL, juntamente com a solução do extrato de casca de banana nas concentrações acima descritas. Posteriormente deixou-se reagindo em temperatura ambiente. Após 30 minutos, os valores de absorvância dos extratos com o reagente DPPH e seus respectivos brancos foram medidos a 517 nm em espectrofotômetro (Spectronic Unicam, modelo Genesys 10 Vis) e convertidos em porcentagem de atividade antioxidante (AA) usando a Equação 4.6.

$$AA\% = 100 - \left\{ \frac{[Abs_{amostra} - Abs_{branco}] \times 100}{Abs_{controle}} \right\} \quad (4.6)$$

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

Os resultados encontrados de concentração efetiva (CE₅₀) para os extratos analisados serão comparados com a rutina, um flavonóide de reconhecida atividade antioxidante, utilizado como controle positivo do ensaio.

Utilizou-se como branco uma mistura de etanol (1,0 mL) mais a solução de casca de banana nas concentrações de 250, 125, 50, 25, 10 and 5 µg/mL. Solução de DPPH (1,0 mL:0,3mM) e etanol (2,5 mL) foi usada como controle negativo. A concentração das amostras necessárias para captar 50% do radical livre DPPH (CE₅₀) foi calculada por análise de regressão exponencial e linear, e foram expressas em média ± E.P.M.(MENSOR et al., 2001).

4.6.3 Determinação do teor de fenólicos totais

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

ser empregada para caracterizar completamente a atividade antioxidante, este método é um dos melhores para uma estimativa do potencial antioxidante de amostras de alimentos (ROGINSKY; LISSI, 2005).

O método de Folin-Ciocalteu é o método mais antigo para a determinação do conteúdo total de fenólicos, então chamados fenóis totais. O sistema de teste é uma mistura de tungstato e molibdato em meio altamente básico (Na_2CO_3 aquoso 5 % a 10 %). Os fenólicos são energeticamente oxidados em meio básico resultando na formação do radical superóxido O_2^- , o qual por sua vez, reage com molibdato formando óxido de molibdênio, MoO_4^+ que possui uma absorvância muito intensa próximo a 750 nm (ROGINSKY; LISSI, 2005).

Para a construção da curva padrão de ácido gálico (Anexo B) foi preparada uma solução estoque de 0,005 g/mL de ácido gálico (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.) em água destilada. Esta solução foi diluída em balões volumétricos de 100 mL para a obtenção de soluções com concentrações finais de 0, 50, 100, 150, 250, 500 mg ácido gálico/L de água destilada. A reação de oxidação foi realizada em balões volumétricos de 10 mL sendo transferindo para estes 100 μL de cada diluição, aos quais foram adicionados 2 mL de água destilada e 0,5 mL do reativo de Folin-Ciocalteu (Fluka). Após 30 segundos do início da reação e antes de completar 8 minutos foi adicionado 1,5 mL de solução aquosa de carbonato sódico (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.) a 20 % (m/v). Os balões foram agitados e o volume diluído a 10 mL de solução com água destilada. As soluções foram deixadas em repouso ao abrigo da luz e temperatura ambiente por duas horas. A absorvância de cada solução foi medida a 765 nm em espectrofotômetro (SP1100, Tecnal, Piracicaba/SP) e o branco realizado com água destilada. A curva padrão de ácido gálico foi apresentada através do gráfico de absorvância *versus* concentração de ácido gálico (mg/L) (Apêndice C).

Cada extrato (concentrado a 10% do seu volume original) foi diluído em etanol P.A. (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.) na concentração final de 1500 mg/L e seguiu o mesmo procedimento de reação de oxidação descrita para a curva padrão. Os valores de absorvância obtidos para os óleos de casca de banana foram correlacionados com a curva padrão de ácido gálico e o teor de fenólicos totais (TFT) determinado através da Equação (4.7), a análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em mg EAG/g de extrato, como média \pm desvio padrão.

$$TFT(\text{mgEAG} / \text{g}_{\text{ext}}) = \left\{ \frac{[\text{EAG} * 1000]}{D_{\text{ext}}} \right\} \quad (4.7)$$

onde:

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

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

4.6.4 Cromatografia em Camada Delgada

A cromatografia em camada delgada por sua vez, foi realizada no Laboratório de Farmacognosia do Centro de Ciências da Saúde. Foram utilizadas placas cromatográficas com sílica-gel Merck® e eluídas com fase móvel tolueno P.A. (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.); acetato de etila P.A. (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.) (93:7) em cuba previamente saturada por 10 minutos. Após a aplicação dos pontos de amostras e de padrão, a placa é inserida na cuba e submetida à eluição com a fase móvel. O processo de revelação ocorre borrifando vanilina sulfúrica (STAHL, 1969) sobre a placa eluída com posterior aquecimento até o aparecimento de manchas violáceas.

4.7 Análise Estatística

Os resultados de rendimento obtidos para a ESC de casca de banana foram avaliados através de análise de variância (ANOVA) ao nível de 95 % de significância com o auxílio do software Statistica 8.0. Se, segundo a ANOVA for detectada diferença significativa ao nível de 95 % de significância entre as médias dos tratamentos (pressão ou temperatura) pode-se dar continuidade à análise aplicando o teste de Tukey, o qual avalia as diferenças entre os pares de tratamentos.

Os resultados de rendimento obtidos na análise das diferentes técnicas de extração, pré-tratamentos também foram avaliados através da análise de variância ANOVA seguida pelo teste de Tukey.

No estudo da qualidade dos extratos, aplicou-se a metodologia ANOVA seguida do Teste de Tukey, quando o resultado da ANOVA apresentou diferença significativa entre os tratamentos, para a avaliação do teor de fenólicos e atividade antioxidante da casca de banana.

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

4.8 Equilíbrio de Fases

4.8.1 Descrição do Aparato Experimental para determinação do Equilíbrio de fases

As medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões realizadas neste trabalho foram conduzidas em uma célula de volume variável com janela de visualização. O equipamento é baseado no método estático sintético onde a unidade utilizada é similar àquelas propostas por Corazza (2002), Dariva (2000) e Stuart (1999). A Figura 4.4 apresenta um diagrama esquemático do aparato experimental construído, o qual consiste basicamente dos itens listados a seguir:

C1) Cilindro de Solvente;

V1) Válvula de Esfera (Marca HOKE, Modelo 7155F2Y).

BR1) Banho de Recirculação 1 (Marca QUIMIS, Modelo 214M2).

BS) Bomba de Alta Pressão (ISCO 500D) que possui um cilindro interno de 500 mL, pressão de trabalho de até 300 bar e fluxo de até 107 ml/min. O cilindro da bomba é encamisado, o que possibilita a manutenção da temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho de recirculação;

CE) Célula de Equilíbrio. Consiste em um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 25 mL, possuindo um diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. No interior da célula existe um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. A célula é envolta por uma camisa conectada a um banho térmico cuja função é manter a temperatura desejada na célula.

Pistão) Pistão móvel inserido no interior da célula. Este pistão possui dois anéis de BUNA N90 localizados em suas extremidades, que permitem o pistão deslizar pelo interior da célula e garantem a vedação entre o fundo e a frente da célula. Através da manipulação deste pistão controla-se a pressão dentro da célula.

JS e Janela Frontal) A célula possui duas janelas de safira (Swiss Jewel Company), sendo uma **Janela Frontal** ($d = 25,4$ mm e espessura = 9,52 mm) para visualização do interior da célula e outra lateral (**JS**) ($d = 15,87$ mm e espessura = 4,76 mm) para a entrada de luz.

V2) Válvula de Via Única (check-valve, Marca HOKE, Modelo 6133F2Y). A função desta válvula é permitir o fluxo em apenas um sentido. É inserida entre o cilindro de solvente e a bomba após a válvula V1 com o intuito de evitar que pressões elevadas (pressão do experimento) fossem aplicadas na cabeça do cilindro;

V3, V4, V5) Válvulas de Esferas (Marca SWAGELOK, Modelo SS-H83PF2). A função das válvulas de esfera é interromper e permitir o fluxo em uma determinada linha. Válvula V3: utilizada para isolar a unidade da bomba de alta pressão durante a montagem e desmontagem da célula de equilíbrio. Válvula V4: utilizada para isolar a câmara do transdutor durante o processo de descarga do sistema. Válvula V5: Sua função é impedir a passagem de fluxo para o fundo da célula durante o processo de carga do solvente ao sistema e também para permitir a pressurização do fundo da célula através da passagem do líquido comprimido até o fundo do pistão;

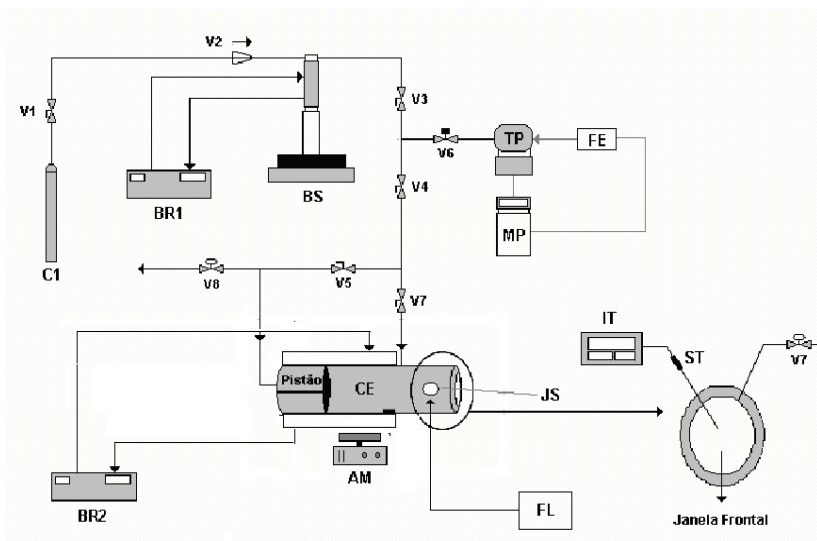


Figura 4.4 Esquema do aparato experimental utilizado na determinação do equilíbrio de fases. Fonte: Adaptado de LANZA (2004).

V6) Válvula de Alívio (Marca SWAGELOK, Modelo SS-4R3A). Válvula de segurança do sistema. Quando a pressão do sistema aumenta demasiadamente, esta válvula se abre automaticamente evitando riscos de operação.

V7) Válvula de Alimentação (Válvula Agulha, Marca HIP, Modelo 1511AF1). Permite a alimentação do líquido comprimido à célula.

V8) Válvula de Descarga (Válvula Agulha, Marca HIP, Modelo 1511AF1). Usada para descarga do sistema e despressurização do fundo da célula.

BR2 e Camisa Sistema de Aquecimento da Célula. O sistema de aquecimento é composto por uma camisa em volta da célula de equilíbrio.

O controle de temperatura é realizado por um banho termostático de recirculação (**BR2**) (Marca MARCONI, Modelo MA 184/6) onde há circulação de água do banho passando para a camisa e retornando ao banho. **IT**) Indicador de Temperatura (Marca DIGMEC, Modelo FHMD). É um conjunto composto por um sensor de temperatura (termopar) tipo Y e um indicador de temperatura. Usado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula.

TP) Transdutor de Pressão (Marca SMAR, Modelo LD 301). É conectado à linha proveniente da bomba para verificar a real pressão do sistema.

MP) Monitorador de Pressão (Marca SMAR, Modelo HT2, Versão 5.08) acoplado com um programador portátil (SMAR HT2 Versão 5.08).

FE) Fonte de Alimentação de Energia.

AM) Agitador Magnético (Marca Velp Científica). O sistema de agitação tem como objetivo agilizar o alcance do equilíbrio.

FL) Fonte de Luz. Foi utilizado um feixe de luz branca na janela lateral da célula de equilíbrio para iluminar o interior da célula e facilitar a visualização das transições de fases;

Uma vista geral da unidade para determinação do equilíbrio de fases pelo método estático sintético pode ser verificada na Figura 4.5.



Figura 4.5 Vista geral da unidade de equilíbrio de fases. Fonte: LANZA (2004).

4.8.2 Procedimento Experimental

O procedimento experimental para a realização de medidas de equilíbrio de fases a altas pressões, utilizando o aparato experimental descrito no item 3.2, inicia com o carregamento do cilindro da bomba com dióxido de carbono proveniente dos cilindros de estocagem.

A carga de solvente envolve algumas etapas, sendo a primeira a transferência do solvente do cilindro para a câmara interna da bomba. Deve-se ter uma quantidade de solvente relativamente grande dentro da câmara da bomba já que o próprio solvente deve ser empregado como fluido pressurizador. Posteriormente, ajusta-se a temperatura, em torno de 7 °C no banho de recirculação (BR1), para manter a temperatura no cilindro da bomba constante e a pressão deve ser mantida em torno de 50,6 bar. As válvulas V3 e V4 são então abertas e a pressão elevada através da bomba, pressurizando toda a linha.

Enquanto a pressão se estabiliza, procede-se a montagem da célula de equilíbrio. Para isto, foram obedecidos passos cuidadosos para a montagem e fechamento da mesma, como descrito a seguir. Primeiramente, a montagem do pistão foi efetuada, sendo que o fechamento das extremidades do pistão foi realizado de forma que o pistão pudesse deslizar pelo interior da célula e não permitisse a passagem de volume do fundo para frente e vice-versa. Posteriormente, a célula foi fechada.

Na metodologia sintética estática aqui empregada, deve-se conhecer a composição global do sistema em estudo. Assim, dependendo da composição desejada, uma quantidade de óleo ou ácido graxo e de etanol foi pesada separadamente em uma balança de precisão (Marca GIBERTINI, Modelo E154, com precisão de 0,0001 g) e em seguida carregada à célula através da injeção deste usando uma seringa com agulha colocada através do orifício onde após o carregamento era conectado o sensor de temperatura. Feito isso, a célula foi conectada à unidade de equilíbrio e as linhas que contêm as válvulas V5 e V7 foram conectadas na célula e mantidas fechadas.

A bomba de seringa possui um reservatório interno encamisado - cilindro da bomba - de forma que se pode conhecer o volume de solvente dentro do reservatório a uma determinada pressão e temperatura. A medida do volume deslocado, a fim de formar uma mistura de composição desejada, foi computada baseada no decaimento do volume interno do cilindro da bomba pela abertura da válvula V7. Para tal, foi necessário conhecer a densidade do solvente como líquido comprimido na pressão e temperatura do cilindro da bomba.

A temperatura e pressão do solvente na bomba foram mantidas constantes durante a carga e a massa de solvente adicionada foi computada com base em sua densidade. Desta forma, a célula foi carregada com composição global conhecida.

Os seguintes sistemas ternários foram estudados: (A) óleo de casca de banana + etanol + CO₂, (B) ácido linoléico + etanol + CO₂, (C) ácido linolênico + etanol + CO₂ e (D) ácido palmítico + etanol + CO₂. Para o sistema (A) foram estudadas frações molares de óleo de casca de banana entre 0,52% a 3,47%, em temperaturas variando de 303 a 343K medidas a cada 10K e totalizando cinco isotermas e abrangendo as pressões de 64.9 bar a 239.9 bar. Para o sistema (B) as medidas experimentais foram realizadas em frações molares de ácido linoléico entre 0,0010 a 0,2837, em temperaturas variando de 303 a 343K medidas a cada 10K com dados experimentais coletados nas pressões de 60,35 bar a 181,65 bar. Para o sistema (C), as medidas experimentais foram realizadas em frações molares de ácido linolênico entre 0,0050 a 0,1830 e em temperaturas variando de 303 a 343K também a cada 10K, as pressões estudadas estão na faixa de 62,35 bar a 182,15 bar. Para o sistema (D) as medidas experimentais foram realizadas em frações molares de ácido palmítico de 0,0199 a 0,2930 % e em temperaturas variando de 303 a 343K. Neste sistema, além de medidas de transição L-V, abrangendo as pressões de 67,05 bar a 168,03 bar em temperaturas variando de 303 a 343K, também foram coletados dados de transição S-L para as temperaturas de 305,75 K a 321 K abrangendo as pressões de 84,4 bar a 199,3 bar. Em todos os ensaios o etanol e dióxido de carbono foram utilizados na proporção (1:4), ou seja, 20% molar de etanol com relação ao CO₂, já que nesta concentração foi possível obter dados de equilíbrio de fases para o óleo de casca de banana.

Uma vez que o sistema encontra-se estabilizado (fluxo da bomba estável em $\pm 0,001$ ml/min – em torno de 30 minutos), a válvula V7 foi aberta lentamente, permitindo a entrada de solvente na célula, até que o volume da câmara da bomba atingisse o valor pré-estabelecido para fornecer a composição desejada dentro da célula de equilíbrio. Durante o processo de carga do solvente, nenhuma pressão foi aplicada no fundo do pistão, para permitir que o experimento começasse com a célula em seu volume máximo. Após a alimentação, a pressão do sistema foi então reduzida (definindo-se um valor baixo na bomba de 5 a 10 bar) e, com a válvula V7 fechada, a válvula de esfera V5 foi aberta para permitir que o solvente entrasse em contato com o fundo do pistão. Neste instante iniciou-se a agitação da mistura por meio do agitador magnético. O sistema de aquecimento foi então acionado para que a pressão do sistema alcançasse a pressão de estudo.

Quando a temperatura estava estabilizada no valor desejado para o experimento, a pressão foi aumentada com auxílio da bomba de seringa (utilizando-se o próprio solvente como fluido pneumático) até a visualização de uma única fase no interior da célula de equilíbrio (ponto A na Figura 4.6).

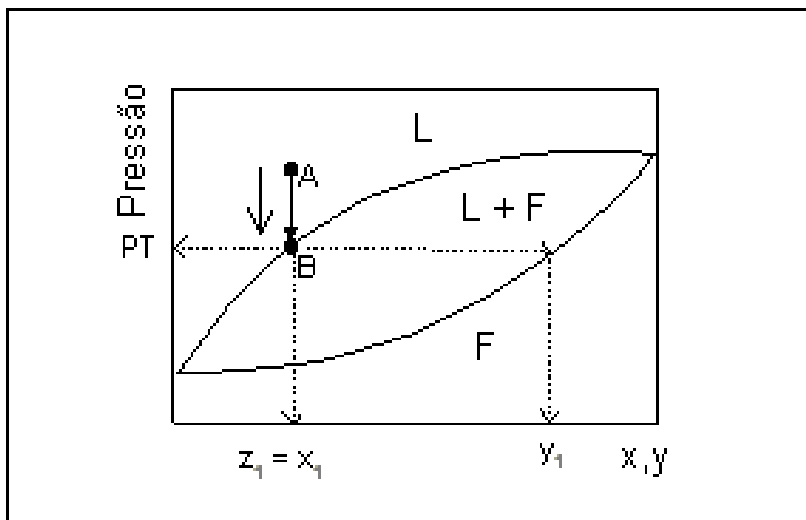


Figura 4.6 Esquema da transição líquido-fluido em um diagrama P-x. PT = Pressão de Transição; z_1 = composição global do componente 1; x_1 = composição do componente 1 na fase líquida. Fonte: (LANZA, 2004).

Mantendo-se a temperatura constante e a solução sob agitação, iniciou-se a despressurização lenta do sistema através da diminuição gradativa da pressão pela bomba. A despressurização foi mantida até o surgimento incipiente de uma segunda fase (ponto B na Figura 4.6), sendo que ao menor sinal da transição de fases a ação da bomba foi interrompida e aguardou-se alguns minutos para a estabilização do sistema para identificação do tipo de transição e da interface entre as fases segregadas. Após a oscilação da pressão neste ponto ter estabilizado, anotou-se o valor desta e em seguida pressurizou-se novamente o sistema para repetir o procedimento. Como a bomba de seringa possui uma opção para programar gradientes de pressão, foram selecionados os valores inicial e final de pressão e o tempo para emprego do programa era fixado de forma que resultasse em gradientes de pressão tipicamente da ordem de 1,0 a 1,5 bar/min.

Este procedimento foi repetido (aumento de pressão até que se formasse uma fase e redução da pressão, ocorrendo a transição de fases) para avaliar a repetibilidade da metodologia experimental e obter um valor médio da pressão de transição à temperatura e composição global constantes.

Uma transição foi denominada ponto de bolha quando pequenas bolhas apareciam no topo da célula. Já num ponto de orvalho uma fina névoa e/ou gotículas de líquido surgem dentro da célula. Um ponto de transição líquido-líquido foi identificado pela formação de uma segunda fase líquida com posterior surgimento de uma fase vapor característica de ponto de bolha. Para todos os casos, a composição da fase predominante é considerada igual à composição global da mistura, sendo que a quantidade de massa presente na segunda fase era desprezível.

Para medidas de transição sólido-líquido, a partir de uma única fase a pressão constante, diminuiu-se a temperatura do sistema lentamente, até o surgimento de uma pequena fase sólida. Aqueceu-se lentamente o sistema novamente até alguns graus acima do ponto de surgimento da fase sólida até derreter a fase sólida para o sistema retornar ao estado de uma única fase fluida. Esse procedimento foi realizado em duplicata.

Após a realização das medidas experimentais, para descarga do sistema, a pressão foi reduzida o máximo possível (pressão de vapor do solvente) para recuperar uma boa quantidade de solvente a partir do fundo da célula e câmara do transdutor. Fechou-se a válvula V4 para evitar que qualquer soluto residual entrasse na câmara do transdutor de pressão e a válvula V3 por segurança abrindo-se lentamente a válvula V8 (na qual a saída era conectada à capela por meio de um tubo de silicone) descarregando o remanescente de solvente. Neste ponto, dentro da célula existia uma fase vapor que continha praticamente solvente puro. A célula de equilíbrio foi resfriada até a temperatura ambiente para evitar riscos devido à alta temperatura. Mantendo a válvula V8 aberta e as válvulas V3 e V4 fechadas, a válvula V7 foi aberta muito sutilmente para o descarregamento do solvente como fase vapor.

4.8.3 Modelagem Matemática do Equilíbrio de Fases

Para modelagem do equilíbrio de fases utilizou-se a equação de estado de Peng Robinson com a regra de mistura quadrática de van der Waals através da abordagem ϕ - ϕ discutida nas seções 3.5.4 e 3.5.5. Utilizou-se neste trabalho, a rotina implementada em linguagem FORTRAN por Corazza (2004) utilizando o método *Simulated Annealing*.

4.8.4 Determinação do equilíbrio S-L-V pela interseção das curvas de transição L-V e S-F

A determinação do ponto triplo, coexistência das fases sólida, líquida e vapor foi realizada conforme descrito por Corazza (2004). Segundo Corazza (2004), a idéia básica deste procedimento é, numa mesma composição global, medir dados de transição $F \rightarrow LV$ para varias temperaturas constantes (sem a ocorrência de uma fase sólida) e dados de transição $F \rightarrow SF$ a diferentes pressões constantes. O ponto de equilíbrio S-L-V é então definido como sendo a interseção das duas curvas obtidas (L-V e S-F) projetadas num diagrama PT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho estão divididos em três seções em formato de artigo. Inicialmente, apresenta-se um estudo preliminar realizado para identificar qual o tipo de pré-tratamento, de extração e de solvente que foram empregados para a casca de banana e que fornecem extratos adequados para a realização dos ensaios de equilíbrio de fases. Nesta etapa inicial também foi avaliado o potencial antioxidante dos extratos da casca de banana obtidos para as diferentes técnicas de extração estudadas. Num segundo momento, tendo sido selecionado o extrato supercrítico para o estudo de equilíbrio de fases, apresenta-se uma avaliação do rendimento da extração supercrítica do óleo de casca de banana, bem como a cinética de extração. Finalmente, é reportado o equilíbrio de fases do óleo de casca de banana obtido por extração supercrítica, bem como o equilíbrio de fases dos ácidos graxos presentes majoritariamente no extrato. Complementando esta terceira parte do estudo, apresenta-se a modelagem matemática do equilíbrio de fases dos ácidos graxos em sistemas ternários compostos pelos ácidos graxos, etanol e dióxido de carbono.

5.1 AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO NO RENDIMENTO E NA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DE CASCA DE BANANA

5.1.1 Introdução

A banana é uma fruta tropical que cresce em regiões quentes do mundo e sua produção dá-se o ano inteiro. É originada na Ásia e foi trazida para a América latina em 1516 (CEPA, 2004). O Brasil é o segundo produtor mundial de banana e contempla uma boa distribuição da produção em seu território. Economicamente, a banana é a segunda fruta mais importante em quantidade de produção, valor e consumo (AGRIANUAL, 2008). É cultivada por grandes, médios e pequenos produtores e 60% deste cultivo vêm da agricultura familiar (EMBRAPA, 2008).

A produção mundial de banana em 2007 foi estimada em 70 milhões de toneladas (AGRIANUAL, 2008). Para o mesmo ano, estimou-se uma produção de 6.961.446 toneladas de banana (AGRIANUAL, 2008) somente no Brasil, o segundo produtor mundial atrás da Índia. A casca da banana representa cerca de 40% do seu peso. Assim, considerando-se uma porcentagem de 3% para a industrialização da banana neste país (EMBRAPA, 2008), tem-se uma geração de resíduo industrial anual de cerca de 83.537 toneladas de cascas de banana somente no Brasil.

Apesar disso, existem poucos trabalhos mencionando o aproveitamento destes resíduos. Alguns artigos tratam de diferentes aplicações práticas para a casca de banana, por exemplo para a produção de álcool (TEWARI *et al.*, 1986) e de metano (BARDIYA *et al.*, 1996; GUNASEELAN, 2004), para a alimentação animal (ONWUKA *et al.*, 1997) ou como adsorventes para purificação de água (ANNADURAI *et al.*, 2004).

O extrato oleoso da casca de banana apresenta substâncias de alto valor agregado. Dentre as substâncias identificadas estão carotenóides (DAVEY *et al.*, 2006) e flavonóides (SOMEYA *et al.*, 2002; KANAZAWA; SAKAKIBARA, 2000), fitoesteróis (KNAPP; NICHOLAS, 1969), além de compostos glicosídeos e monossacarídeos com atividade antioxidantes (MOKBEL; HASHINAGA, 2005).

Existe um grande interesse por parte das indústrias de alimentos na obtenção e utilização de compostos que apresentem propriedades biológicas. Os antioxidantes podem ser utilizados tanto em produtos alimentícios que contém gorduras e óleos prevenindo ou retardando o desenvolvimento da rancidez oxidativa, quanto em fármacos, já que estes

compostos agem na prevenção ou retardamento das doenças degenerativas (YEPEZ et al., 2002).

Este trabalho teve como objetivo comparar o rendimento da extração de óleo de casca de banana (*Musa spp*, subgrupo Prata, grupo genômico AAB) através das técnicas de extração soxhlet, maceração e extração supercrítica (ESC) com diferentes solventes e cascas de bananas submetidas a diversos tipos de pré-tratamentos e avaliar sua atividade antioxidante, seu teor de fenólicos e a presença de fitoesteróis.

5.1.2 Material e Métodos

Cascas de bananas foram fornecidas pela empresa Banaboni (Jacinto Machado/SC). Foram estudados diferentes pré-tratamentos (descritos na seção 4.2): (1) cascas *in natura* (não submetidas a qualquer tratamento após serem coletadas na indústria) picadas em pequenos cubos de 0,5 x 0,5 cm; (2) cascas *in natura* branqueadas por 20 segundos em água fervente e então picadas em cubos de 0,5 x 0,5 cm; (3) cascas submetidas à liofilização por 14 horas após congelamento em congelador a placas por 6 horas, trituradas em moedor doméstico (LiqFaz, Wallita, São Paulo/SP); (4) cascas secas ao sol por três dias durante o mês de janeiro, trituradas e peneiradas.

As técnicas convencionais de extração foram realizadas conforme detalhamentos relatados na seção 4.4, sendo que a extração soxhlet (Sox) foi realizada durante 7 h utilizando 5 g de amostra e 150 mL de etanol (EtOH) (P.A.: Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.). A maceração foi realizada com 64 gramas (base seca) de casca de banana previamente tratadas em contato com 640 mL de solvente. Os solventes utilizados foram etanol P.A. e uma mistura 4:6 (v/v) etanol/ água destilada, deixando-se macerar por 5 dias. A eliminação dos solventes para as três técnicas foi realizada em rota-evaporador (modelo 802, Fisatom, São Paulo/SP).

A extração supercrítica foi realizada em equipamento descrito na seção 4.5.1 sendo que se utilizou 10 gramas de casca de banana com condições de extração de 200 bar, 40°C e 7,0 ± 0,5 g/min de vazão de CO₂ por 120 minutos. Também foi realizado um ensaio de extração supercrítica com CO₂ adicionado de 5% molar de etanol como co-solvente realizado nas mesmas condições do experimento com CO₂ puro.

A avaliação do potencial antioxidante dos extratos foi feita pelo método DPPH (MENSOR et al., 2001). Enquanto a avaliação do teor de Fenólicos feita pelo método Folin Cioucateau (PESCHEL et al., 2005). A avaliação da presença de fitoesteróis foi feita por cromatografia em camada delgada em placas cromatográficas com sílica-gel Merck ® e eluídas com fase móvel tolueno P.A. (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.): acetato de

etila P.A. (Nuclear, CAQ Ind. e Com. LTDA.) (93:7) em cuba previamente saturada por 10 minutos. O processo de revelação ocorre borrifando vanilina sulfúrica (STAHL, 1969).

O rendimento percentual (X_0) aparente da ESC e das técnicas convencionais de extração foi calculado através da razão entre a massa de extrato obtida e a massa de casca de banana utilizada em base seca. Para isso foi necessária a medida do teor de umidade das cascas de banana após serem submetidas aos diversos pré-tratamentos. O teor de umidade foi realizado conforme o método nº 950.46B da AOAC (1990). Para o cálculo do rendimento percentual (X_0) real multiplicou-se o rendimento percentual aparente pela fração de extrato seco (descontando-se a umidade do extrato). Os resultados de rendimento, Atividade Atioxidante e Teor de Fenólicos foram analisados através da análise de variância - ANOVA e as diferenças significativas avaliadas pelo Teste de Tukey, através do software Statistica 5.0.

5.1.3 Resultados e Discussão

A Tabela 5.1 apresenta os teores de umidade obtidos para os diversos tipos de casca de banana de acordo com o seu pré-tratamento. Estes valores foram utilizados para o cálculo do rendimento de extração em base seca, bem como as massas de cascas utilizadas na maceração.

Tabela 5.1 Teor de umidade para a casca de banana obtido para os respectivos pré-tratamentos.

Tipo de Casca	Teor de Umidade (%)	Massa de casca utilizada na Maceração (gramas)*
Liofilizada	8,4 ±0,2	70
<i>in natura</i>	86,5 ± 0,2	474
<i>in natura</i> branqueada	89,3 ± 0,6	598
Seca ao sol	18,0 ±0,5	78

*Equivalente a 64 gramas de casca em massa seca.

Os rendimentos de extrato (e seus respectivos teores de umidade) obtidos através dos diversos métodos de extração utilizados empregando-se casca de banana submetida aos diferentes pré-tratamentos estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Rendimentos aparente e real, e teores de umidade obtidos para os diversos extratos.

Tipo de Extração	Pré-Tratamento	X₀ (% b.s.)* Aparente	Teor de Umidade do Extrato (%)	X₀ (% b.s.) Real
Aquosa	(1) <i>in natura</i>	95,0 ± 0,6 ^d	13±5	83
ESC	(4) Seca	7,7± 0,8 ^a	1,0±0,4	6,9
ESC co-solvente	(4) Seca	12 ± 2 ^{a,b}	8±1	11
Soxhlet	(4) Seca	16± 2 ^b	26,1±0,8	12
	(3) Liofilizada	14 ± 2 ^{ab}		
Maceração	(4) Seca	9,24 ± 0,03 ^a		
Alcoólica	(3) Liofilizada	13,0 ± 0,2 ^{ab}	12,1±0,7	11,4
	(1) <i>in natura</i>	34 ± 1	32,8±0,2	23
	(2) <i>in natura</i> Branqueada	24,3 ± 0,4 ^c	32,2±0,2	16,5
Maceração	(4) Seca	62,3 ± 0,6 ^e	38,7±0,1	38,2
Hidroalcoólica	(3) Liofilizada	68,5 ± 0,8 ^e		
	(1) <i>in natura</i>	97,0 ± 0,1 ^d	32,3±0,2	65,7
	(2) <i>in natura</i> Branqueada	23 ± 1 ^c	34,4±0,1	15

*Letras iguais não diferem significativamente (p > 0,05).

Dentre os métodos de extração estudados o maior rendimento real obtido foi para a extração aquosa. Isso ocorre provavelmente devido à trituração da casca que possibilita a extração de uma maior variedade e quantidade de compostos quando comparada às outras extrações. Após a extração aquosa os maiores rendimentos foram obtidos para a maceração hidroalcoólica, com 65,7% de rendimento real para o extrato bruto da casca *in natura*. Este comportamento indica que a casca de banana possui grande quantidade de compostos solúveis em solventes com polaridade alta, entre 9,0 (polaridade da água) e 5,2 (polaridade do etanol) (BYERS, 2008).

Quando se comparam as diversas extrações para um mesmo tipo de matéria-prima, por exemplo, a casca seca ao sol, observa-se que após a extração hidroalcoólica, o resultado de rendimento para a extração por soxhlet foi ligeiramente melhor (e significativamente igual para o rendimento aparente) do que o resultado obtido para a extração supercrítica com a utilização de etanol como co-solvente. O aumento de rendimento da extração supercrítica de 6,9 % para 11 % devido à utilização de co-solvente é mais um indício de que a casca de banana possui grande quantidade de compostos solúveis em solventes com polaridade alta.

Dentre os tipos de pré-tratamento empregados nas cascas de banana os maiores rendimentos foram obtidos para as extrações realizadas com a casca *in natura* ao passo que, observando-se os valores de rendimento aparente não há diferença significativa para os rendimentos obtidos para os pré-tratamentos de secagem ao sol e liofilização empregando-se o mesmo método. Observou-se também que os rendimentos para as cascas branqueadas previamente à extração foram inferiores ao da casca *in natura* provavelmente devido à solubilização de compostos na água de branqueamento, observando-se assim uma diferença não significativa entre os rendimentos aparentes para as macerações alcoólicas e hidroalcoólicas das cascas branqueadas.

A Figura 5.1 mostra o gráfico de barras para os rendimentos reais das extrações para a casca seca ao sol (com exceção da maceração) comparados aos rendimentos obtidos por Emaga et al. (2007) para a extração por soxhlet com éter de petróleo das cascas das bananas tipo Grande Anã e Yakambi secas em estufa a 60°C.

Na Figura 5.1 observa-se que os resultados obtidos para este trabalho são similares aos rendimentos observados na literatura. Sendo os melhores resultados obtidos para a extração supercrítica com co-solvente, a extração soxhlet e para a variedade Yakambi na extração por soxhlet com éter de petróleo.

Na Tabela 5.3 estão representados os resultados da atividade antioxidante dos extratos de casca de banana para os diferentes tipos de extrato, e do padrão rutina que é um flavonóide de reconhecida atividade antioxidante, utilizado como controle positivo do ensaio. A atividade antioxidante apresentada (AA%) é referente a concentração de extrato de 250 (µg/mL). Os valores de EC₅₀ representam a concentração de extrato na qual uma atividade antioxidante de 50 % é observada.

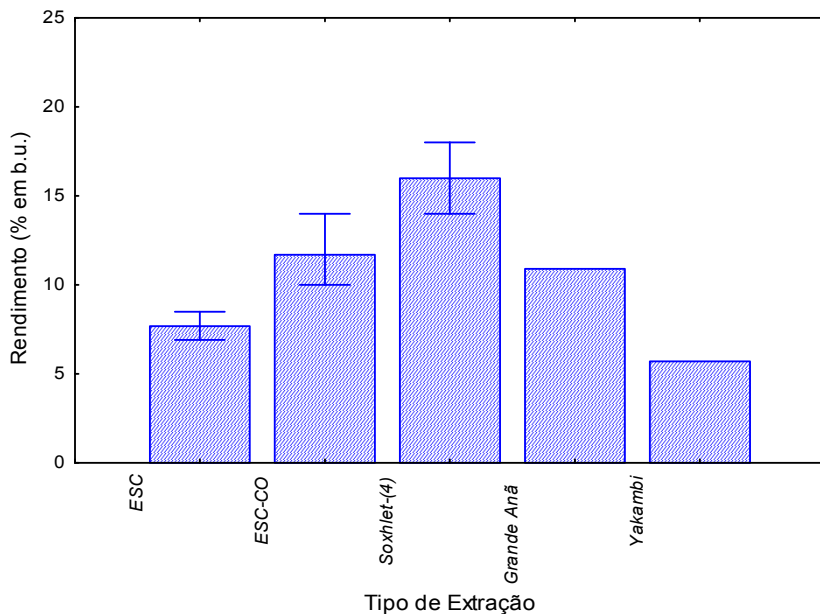


Figura 5.1 Gráfico de barras para os rendimentos das extrações para a casca seca ao sol comparados aos rendimentos obtidos por Emaga et al. (2007) para as bananas tipo Grande Anã e Yakambi.

Observa-se que os melhores resultados de Atividade Antioxidante (AA) foram obtidos para a maceração alcoólica e aquosa seguida da maceração hidroalcoólica. No que diz respeito ao tipo de pré-tratamento, os resultados de atividade antioxidante mais altos foram obtidos para a casca *in natura* (ausência de pré-tratamentos), ($85,7 \pm 0,6$ % na maceração alcoólica; $80,7 \pm 0,4$ % na extração aquosa e 40 ± 2 % na maceração hidroalcoólica) e liofilizadas ($81,6 \pm 0,7$ % na maceração alcoólica; 38 ± 4 % na maceração hidroalcoólica e 40 ± 3 % na extração por soxhlet). Observa-se na Tabela 5.3 que a AA para a casca de banana *in natura* branqueada foi menor do que a AA do extrato da casca de banana *in natura* obtidos para os dois tipos de macerações. Isso ocorreu provavelmente devido à solubilização de compostos com atividade antioxidante na água de branqueamento.

Tabela 5.3 Porcentagem em Atividade Antioxidante (AA%), concentração do extrato que representa 50% da atividade antioxidante (EC₅₀) e teor de Fenólicos para das extrações convencionais de óleo de casca de banana.

Tipo de Extração	Pré-Tratamento	AA%	EC₅₀ (µg/mL)	Fenólicos (mg EAG/L)
Rutina		6,7±0,5	-----	
Aquoso	(1) <i>in natura</i>	80,7±0,4 ^k	142±1 ^b	76±8 ^{a,b}
ESC	(4) Seca	4±1 ^a	2825±504 ^a	59±11 ^{a,b}
ESC co-solvente	(4) Seca	8±2 ^{ab}	2260±454 ^a	78±12 ^{a,b}
Soxhlet	(4) Seca	9 ±1 ^{a,c}	1419±62	34±14 ^a
	(3) Liofilizada	40±3 ^{d,e,f,g}	295±22 ^b	62±2 ^{a,b}
Maceração Alcoólica	(4) Seca	22±2 ^{b,c,h,i,j}	588±62 ^b	87±30 ^{a,b}
	(3) Liofilizada	81,6±0,7 ^k	149±1 ^b	91±9 ^{a,b}
	(2) <i>in natura</i> Branqueada	60±2	233±5 ^b	72±0.2 ^{a,b}
	(1) <i>in natura</i>	85,7±0,6 ^k	140,07±0,01 _b	98±32 ^b
Maceração Hidroalcoólica	(4) Seca	27±4 ^{d,h,l}	945±83 ^b	40±12 ^{a,b}
	(3) Liofilizada	38±4 ^{g,i,l,m}	306±12 ^b	43±9 ^{a,b}
	(2) <i>in natura</i> Branqueada	34±8 ^{f,i,l,m}	354±52 ^b	43±11 ^{a,b}
	(1) <i>in natura</i>	40±2 ^{e,h,l,m}	233±13 ^b	40±3 ^{a,b}

*Letras iguais não diferem significativamente (p > 0,05).

Comparando-se os dados de Atividade Antioxidante (AA) obtidos para a maceração da casca *in natura* e *in natura* branqueada com álcool e mistura de água e álcool torna-se claro o papel do álcool em retardar o processo de degradação dos compostos com capacidade antioxidante que é causada principalmente por enzimas como a polifenoloxidase e fenilalanina-amônia-liase (NGUYEN et al., 2003).

Observando-se os resultados de AA obtidos para as extrações realizadas com a casca seca ao sol fica evidente que a secagem permite a ação das enzimas polifenoloxidase e fenilalanina-amônia-liase resultando na degradação dos compostos antioxidantes.

Na Tabela 5.3 observa-se que o teor de fenólicos tem uma relação direta com o solvente utilizado na extração. Como esperado, o teor de fenólicos é maior em extrações realizadas com o etanol do que com a mistura hidroalcoólica. Isso porque os compostos fenólicos são solúveis em solventes de polaridade intermediária como o acetato de etila (polaridade = 4,3) (ANDRADE et al., 2007). A polaridade do etanol (polaridade = 5,0) é próxima ao do acetato de etila do que a da água (polaridade = 9,0). Ainda, devido à utilização do etanol observou-se um aumento do teor de fenólicos para a ESC com co-solvente quando comparada com a ESC.

A Figura 5.2 apresenta a correlação entre a Atividade Antioxidante (AA) e o conteúdo de fenólicos apresentados na Tabela 5.3.

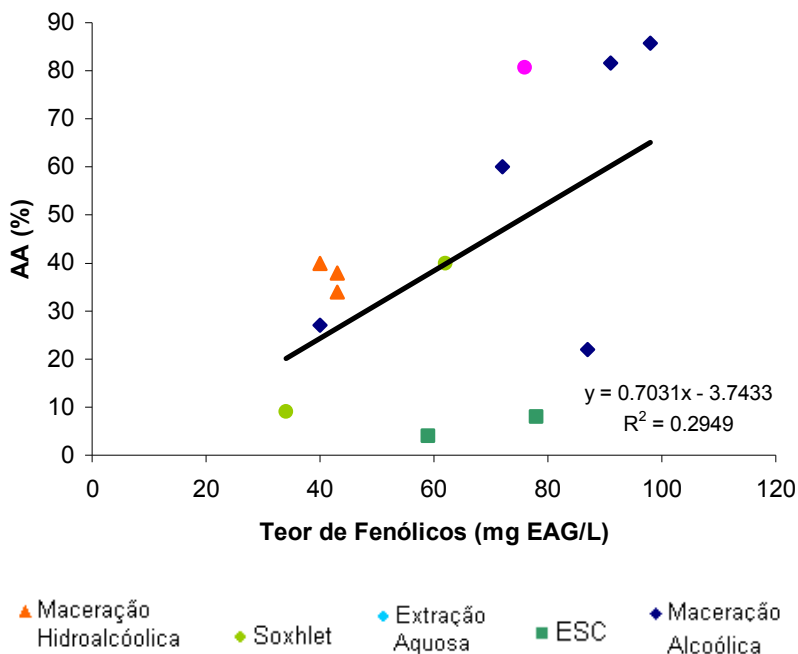
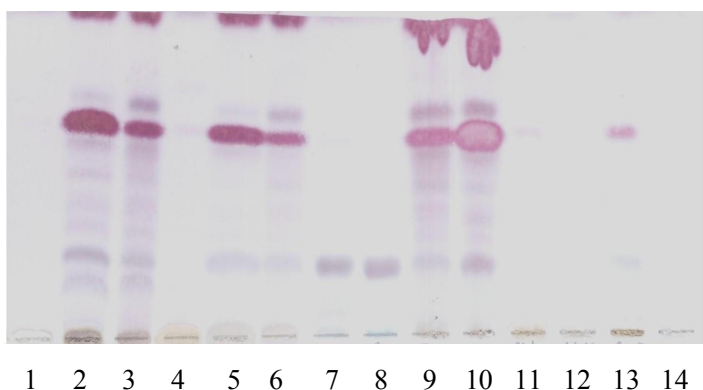


Figura 5.2 Correlação entre atividade antioxidante e conteúdo de polifenóis totais.

Observou-se um baixo valor de correlação ($R^2 = 0,2949$) entre a AA e o conteúdo de polifenóis totais, mostrando que não existe uma relação direta eles, ou seja, um alto teor de fenólicos não implica uma alta AA. Isso é um indicativo de que os compostos como a dopamina (KANAZAWA;

SAKAKIBARA, 2000) e galocatequina (SOMEYA et al., 2002) não são os únicos responsáveis pela atividade antioxidante dos extratos de casca de banana, ou seja, podem existir outros compostos, não necessariamente fenólicos, que também possuam essa capacidade. Além disso, o sinergismo entre os antioxidantes numa mistura torna a AA dependente da concentração bem como da estrutura e interação entre os mesmos (DJERIDANE et al., 2006).

A Figura 5.3 mostra a placa obtida para a análise por cromatografia em camada delgada para identificação da presença de fitoesteróis nos extratos obtidos para neste trabalho.



Legenda:

- 1- Maceração da casca liofilizada com solução hidroalcoólica
- 2- Maceração da casca liofilizada com álcool
- 3- Maceração da casca seca ao sol com álcool
- 4- Maceração da casca seca ao sol com solução hidroalcoólica
- 5- Soxhlet da casca liofilizada
- 6- Soxhlet da casca seca
- 7- Padrão do Stigmasterol
- 8- Padrão do β -Sitosterol
- 9- Extração Supercrítica (ESC) da casca seca ao sol
- 10- Extração Supercrítica (ESC) com etanol da casca seca ao sol
- 11- Maceração da casca *in natura* com álcool
- 12- Maceração da casca *in natura* com solução hidroalcoólica
- 13- Maceração da casca *in natura* branqueada com álcool
- 14- Maceração da casca *in natura* branqueada com solução hidroalcoólica

Figura 5.3 Cromatografia em camada delgada obtida para os diversos tipos de extratos.

Na Figura 5.3 observa-se que houve dificuldade de se extrair os compostos fitoesteróis em extrações envolvendo a utilização da água, como a maceração com solução hidroalcoólica (pontos 1, 4, 12 e 14). Isso porque os fitoesteróis são compostos insolúveis em água (WINDHOLZ et al.,1983).

Observando-se os pontos 11 a 14 da Figura 5.3 nota-se que a utilização da casca *in natura* dificulta a extração destes compostos mesmo quando o solvente usado foi o etanol. Isso ocorreu provavelmente devido ao alto conteúdo de água da casca *in natura*. Em todas as demais extrações (ESC, ESC com co-solvente, soxhlet e maceração com álcool das cascas secas ao sol e liofilizadas) há a presença de fitoesteróis. No entanto, como a metodologia utilizada para identificação da presença de fitoesteróis é apenas qualitativa e não quantitativa não é possível afirmar qual dos extratos apresenta maior quantidade de fitoesteróis.

5.1.4 Conclusões

Observaram-se maiores rendimentos para a maceração hidroalcoólica e a extração aquosa com a casca de banana *in natura*, o que indica que a casca de banana possui grande quantidade de compostos solúveis em solventes com polaridade alta. A maior atividade antioxidante foi observada para o extrato da casca de banana *in natura* obtida por maceração alcoólica, seguido do extrato obtido da casca liofilizada pelo mesmo método de extração e da extração aquosa. Os rendimentos para as cascas branqueadas previamente à extração apresentaram rendimentos inferiores ao da casca *in natura* provavelmente devido à solubilização de compostos na água de branqueamento.

Observou-se também que o álcool evita o processo de degradação dos compostos com capacidade antioxidante.

No que diz respeito ao teor de fenólicos observou-se que este apresentou uma relação direta com o solvente utilizado na extração e não com a atividade antioxidante. O teor de fenólicos é maior em extrações realizadas com o etanol do que com a mistura hidroalcoólica. Isso porque os compostos fenólicos são solúveis em solventes de polaridade intermediária como o acetato de etila. O fato de a atividade antioxidante não ter apresentado uma relação direta com o teor de fenólicos indica que podem existir outros compostos, não necessariamente fenólicos, que também sejam responsáveis pela capacidade antioxidante dos extratos.

Observou-se a dificuldade de se extrair os compostos fitoesteróis em extrações envolvendo a utilização da água. Nas extrações ESC, ESC com

co-solvente, soxhlet e maceração com álcool das cascas secas ao sol e liofilizadas há a presença de fitoesteróis.

Após este estudo de rendimento, atividade antioxidante e teor de fenólicos realizado com diversos tipos de extrações e pré-tratamentos da casca de banana, decidiu-se utilizar o extrato supercrítico obtido com dióxido de carbono para o estudo dos parâmetros de extração e do equilíbrio de fases do extrato da casca de banana. Apesar de os extratos provenientes da extração com casca de banana *in natura* ou *in natura* branqueada terem demonstrado uma atividade antioxidante superior aos extratos obtidos para a casca de banana seca ao sol, aparentemente houve extração de compostos da casca que deram ao extrato, após a separação do solvente, características de uma cola pegajosa e densa, sem solubilização em água, álcool ou dióxido de carbono, algo que dificultaria a determinação do equilíbrio de fases. No que diz respeito à casca de banana liofilizada, os custos envolvidos no processo de liofilização e a dificuldade de se obter grande quantidade de casca liofilizada para obtenção do extrato fizeram com que se escolhesse a casca de banana seca ao sol, prática e com custo praticamente zero, e por isso, facilmente aplicável na indústria. Dentre os métodos de extração utilizados para obtenção do extrato da casca de banana seca ao sol, a extração supercrítica apresenta vantagens uma vez que possibilita a obtenção de um extrato livre de resíduos de solventes, tem temperaturas de operação mais baixas do que a extração por soxhlet e tempos de operação menores do que a maceração. Além disso, neste tipo de extrato observou-se a presença de compostos fitoesteróis. No que diz respeito à extração supercrítica com e sem a utilização de co-solvente, cabe salientar que a extração supercrítica (ESC) com o uso de co-solvente envolve um aparato experimental ligeiramente mais complexo devido à necessidade do uso de uma bomba de co-solvente e ainda, há uma tendência de o co-solvente se depositar juntamente com o extrato dentro do frasco coletor. Como o rendimento da extração supercrítica sem co-solvente não foi significativamente diferente da ESC com o uso de co-solvente, ambas não apresentaram atividade antioxidante significativa e como poderá ser visto na secção 5.3 o perfil de ácidos graxos é similar, optou-se por utilizar o extrato supercrítico sem co-solvente para o estudo que é apresentado a seguir.

5.2 AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO, CINÉTICA E MODELAGEM MATEMÁTICA DA EXTRAÇÃO SUPERCRTICA DE ÓLEO DE CASCA DE BANANA

5.2.1 Introdução

A banana é uma fruta tropical que cresce em regiões quentes do mundo e sua produção dá-se o ano inteiro (CEPA, 2004). O Brasil ocupa o 2º lugar no ranking dos países produtores, com cerca de 10% do que é produzido mundialmente (AGRIANUAL, 2008). Com base nos dados de produção e industrialização da banana no Brasil (EMBRAPA, 2008) estima-se uma geração de resíduo industrial anual de cerca de 83.537 toneladas de cascas de banana.

Substâncias de alto valor agregado e de interesse para as indústrias farmacêuticas e de alimentos foram identificadas na casca de banana. Dentre elas pode-se citar: compostos pró-vitamina A sendo o trans α -caroteno, trans β -caroteno e β -criptoxantina (Davey et al., 2006), os flavonóides galocatequina (SOMEYA et al., 2002) e dopamina (KANAZAWA; SAKAKIBARA, 2000), ácidos graxos polinsaturados, principalmente ácido linolêico e α -linolênico (EMAGA et al., 2007), fitoesteróis e triterpenos como o β -sitosterol, stigmasterol, campesterol, cicloeucalenol, cicloartenol (KNAPP; NICHOLAS, 1969).

A competitividade da área de compostos com atividade terapêutica que, para a conquista de mercados, se fundamenta na qualidade, disponibilidade e baixo custo, estimula o emprego de técnicas modernas de extração, como a extração supercrítica (ESC), que se destaca por minimizar danos ao meio ambiente e primar pela qualidade do produto (KHAJEH et al., 2004, CYGNAROWICZ et al., 1991).

As principais vantagens no uso desta tecnologia comparativamente às extrações convencionais tais como destilação e extração por solventes são as baixas temperaturas envolvidas, a ausência de resíduos de solventes e o fácil controle da seletividade do processo, aspectos relevantes para as indústrias farmacêutica, de cosméticos e de alimentos, suas principais áreas de atuação (MEZZOMO, 2008). Segundo Demirbas (2007) as duplas ligações dos ácidos graxos polinsaturados têm alta reatividade química, sendo assim, são nestas duplas ligações que a degradação térmica se manifesta. Ácidos graxos polinsaturados e seus derivados são conhecidos por serem benéficos na redução do risco de doenças inflamatórias e coronárias (NILSSON et al., 1988). Esta descoberta tem estimulado o desenvolvimento de processos de separação. Devido à sensibilidade dessas substâncias à degradação térmica e química, a atenção tem sido voltada

para a extração supercrítica (GUO et al., 1998). Além disso, a facilidade de separação proporciona um produto livre de resíduos de solventes enquanto a seletividade facilita os processos de fracionamento.

A modelagem matemática de curvas de ESC é empregada com o objetivo de reproduzir dados experimentais existentes, e a partir deles ajustar parâmetros com os quais se possam simular processos de extração em outras escalas e condições operacionais. Desta forma, é objetivo deste trabalho estudar os fenômenos de transferência de massa envolvidos na extração do óleo de casca de banana através da aplicação de modelos matemáticos que correlacionam as curvas de extração.

5.2.2 Material e Métodos

Os experimentos de rendimento global de ESC foram realizados em duplicatas nas temperaturas (T) de 40 °C e 50 °C, nas pressões (P) de 100 bar, 200 bar e 300 bar, e vazão de CO₂ (Q_{CO2}) de 5,0 g/min. Utilizou-se 20 g de casca de banana como matéria-prima para extração do óleo empregando-se o equipamento descrito por ZETZL et al. (2003) (seção 4.5.1) para um tempo total de extração de 240 min.

O rendimento (X₀) de ESC foi calculado através da razão entre a massa de extrato obtida e a massa de cascas de banana utilizada em base seca (b.s.). Os resultados de X₀ foram analisados através da análise de variância - ANOVA e as diferenças significativas avaliadas pelo Teste de Tukey.

Os experimentos cinéticos de ESC de óleo de casca de banana para determinação das curvas de extração foram conduzidos a 40 °C e 50 °C, a pressões de 200 bar e 300 bar, e vazão de CO₂ de 5,0 g/min. A massa de casca de banana utilizada nas extrações foi de 20,01 ± 0,01 gramas, com o diâmetro de partícula referente às peneiras de +16 a -56 Mesh. A modelagem das curvas de extração foi realizada através dos modelos: logístico (LM) (MARTÍNEZ et al., 2003); de difusão (CRANK, 1975); o modelo empírico de Esquivel et al. (1999) com o auxílio do software Mass Transfer (CORREIA et al., 2006), e também, o modelo de Sovová utilizando a rotina implementada em linguagem FORTRAN por Pillo e Roma (2006).

5.2.3 Resultados e Discussão

A Tabela 5.4 apresenta as médias, desvios padrões e resultados do teste de Tukey do rendimento global (X₀) da ESC de óleo de casca de banana em função das diferentes condições empregadas de pressão (P),

temperatura (T) e respectivas massas específicas do CO₂ (ρ), obtida a partir de uma planilha construída baseada na equação de Angus et al. (1976) (seção 4.3.3).

A Tabela 5.4 informa que o maior rendimento obtido para a ESC de casca de banana foi de $7,0 \pm 0,3$ % para a condição de 300 bar e 50 °C, estatisticamente igual aos demais rendimentos obtidos nas pressões de 300 bar e 200 bar. Já o menor rendimento obtido foi de $0,59 \pm 0,07$ % para a condição de 100 bar e 50 °C.

Tabela 5.4 Rendimento em óleo (X₀) e massas específicas do CO₂ (ρ) obtidos nas extrações supercríticas do óleo de casca de banana variando pressão (P) e temperatura (T) na vazão de CO₂ de 5,0 g/min.

T (°C)	P (bar)	ρ (kg/m ³) ⁽¹⁾	X ₀ (% b.s.) ⁽²⁾
40	100	629	2,0 ± 0,4
50	100	385	0,59 ± 0,07
40	200	840	6,3 ^a ± 0,1
50	200	784	6,0 ^a ± 0,3
40	300	910	6,6 ^a ± 0,6
50	300	871	7,0 ^a ± 0,3

⁽¹⁾ ANGUS et al. (1976).

⁽²⁾ Letras iguais não diferem significativamente ($p > 0,05$);

Avaliando-se as isotermas apresentadas na Tabela 5.4 observa-se que quando as pressões de extração utilizadas se elevam de 100 bar para 300 bar ocorre um aumento no rendimento, de $2,0 \pm 0,4$ % para $6,6 \pm 0,6$ % a 40 °C e de $0,59 \pm 0,07$ % a $7,0 \pm 0,3$ %. Isto se dá devido ao aumento da massa específica do solvente supercrítico, aumentando o poder de solvatação deste (BRUNNER, 1994) para os compostos extraíveis do óleo da casca de banana.

Brunner (1994) afirma que o poder de solvatação do solvente supercrítico aumenta com a diminuição da temperatura, enquanto que a pressão de vapor do soluto aumenta com a temperatura, aumentando assim sua solubilização. Conforme a Tabela 5.4 na condição de pressão de 100 bar o rendimento diminui de $2,0 \pm 0,4$ % para $0,59 \pm 0,07$ % com o aumento da temperatura de extração de 40 °C para 50 °C, devido a diminuição da massa específica do solvente de 629 kg/m³ para 385 kg/m³ (Tabela 5.4).

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

operação de 300 bar. O aumento da temperatura de 40 °C para 50 °C ocasiona um aumento do rendimento de $6,6 \pm 0,6$ % para $7,0 \pm 0,3$ % (Tabela 5.4), embora este resultado não seja significativo estatisticamente percebe-se a tendência do comportamento de inversão das isotermas A Figura 5.4 apresenta as isotermas de rendimento global da ESC de óleo de casca de banana em função da pressão de operação conforme os dados da Tabela 5.4.

A Tabela 5.5 apresenta a ANOVA para os resultados de rendimento em função das variáveis temperatura e pressão.

Tabela 5.5 ANOVA para avaliação dos efeitos da temperatura (T) e pressão (P) sobre o rendimento de ESC de óleo de casca de banana.

Efeito	SQ ⁽¹⁾	F ⁽²⁾	p ⁽³⁾
(1) T (°C)	0,6127	5,177	0,063215
(2) P (bar)	71,5076	302,076	0,000001
Interação (1)*(2)	1,6795	7,095	0,026247
Erro	0,7102		

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

Segundo a ANOVA (Tabela 5.5) só a pressão ($p = 0,00001$) apresentou efeito significativo no rendimento global de ESC de óleo de casca de banana, ao nível de 5 % de significância. O efeito da interação da pressão + temperatura indica que o efeito da pressão não depende da temperatura e vice-versa.

Aplicando-se o Teste de Tukey verificou-se que, para condições isotérmicas de 40 °C e 50 °C os rendimentos obtidos a 100 bar diferiram significativamente dos obtidos a 200 bar e 300 bar enquanto os rendimentos obtidos a 200 bar e 300 bar são iguais estatisticamente. Já para condições isobáricas só houve diferença significativa a 100 bar.

Ainda na Tabela 5.4, o aumento do rendimento com a temperatura deve-se ao aumento da pressão de vapor do soluto que supera o efeito da diminuição da massa específica do solvente, promovendo uma maior solubilização do soluto no solvente supercrítico. Em altas pressões, a mudança da massa específica com a temperatura é moderada, então o aumento na pressão de vapor é o fator dominante. Já a baixas pressões a perda do poder de solvatação do solvente induzido pela massa específica mais baixa prevalece (BRUNNER, 1994). Sendo assim, para a condição de 100 bar ocorre uma maior variação da massa específica do solvente supercrítico com a temperatura e o efeito dominante sobre o rendimento da

extração é o da massa específica do CO₂. Entretanto, na pressão de 300 bar a massa específica do CO₂ varia menos e a pressão de vapor do soluto exerce maior influência sobre o rendimento. Estes dois efeitos contrários resultam na inversão das isotermas de rendimento, fenômeno conhecido como retrogradação.

Observando-se a inversão das isotermas apresentada na Figura 5.4 acredita-se que o fenômeno de retrogradação na ESC de óleo de casca de banana ocorre por volta de 240 bar, embora isso não possa ser afirmado com certeza, uma vez que os rendimentos obtidos a 200 e 300 bar não apresentem diferença significativa. Assim, aparentemente, para pressões abaixo de 240 bar, o efeito da massa específica é dominante e em pressões acima da faixa de inversão é o efeito da pressão de vapor do soluto que domina o processo de transferência de massa.

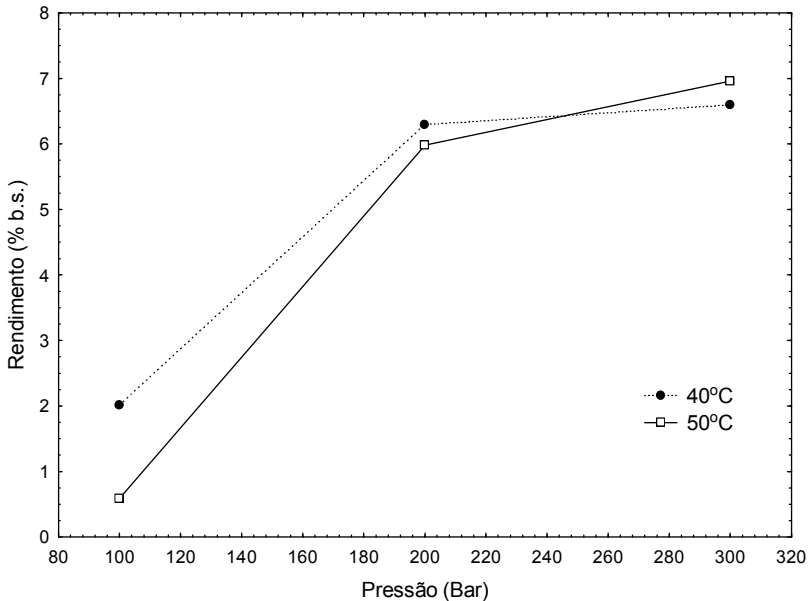


Figura 5.4 Gráfico da inversão das isotermas de extração supercrítica de óleo de casca de banana. *Pontos experimentais unidos por linhas somente para melhor observação da faixa de inversão das isotermas.

Özkal et al. (2005) obteve a pressão de inversão entre 200 bar e 300 bar para o óleo de avelã. Segundo Kitzberger et al. (2007), a inversão das isotermas de 30 °C, 40 °C e 50 °C para o extrato de cogumelo shiitake

ocorre na região de 150 bar a 200 bar. As pressões de inversão obtidas tanto para o óleo de casca de banana são baixas quando comparadas as obtidas por Mezzomo (2008) para óleo de semente de pêssego (entre 270 e 290 bar), por Goodrum e Kilgo (1987) para óleo de amendoim (350 bar), por King e Bott (1995) para óleo de soja (300 bar), e por Palazoglu e Balaban (1998) para óleo de pistache (280 bar a 340 bar) (ÖZKAL et al., 2005). Esta discrepância pode ter ocorrido devido à diferença entre a composição dos óleos, ou seja, pela influência dos grupos funcionais e da estrutura dos ácidos graxos presentes no soluto sobre a pressão de vapor dos diferentes óleos, e, portanto na solubilidade destes no solvente supercrítico.

5.2.3.2 Cinéticas de extração

As curvas de ESC para as diferentes pressões e temperaturas estão apresentadas na Figura 5.5 e os dados da vazão de solvente e das massas obtidas em função do tempo estão apresentadas no Anexo C. O valor de diâmetro médio equivalente das partículas utilizadas na extração supercrítica calculada de acordo com Gomide (1983) (seção 4.3.2) foi de 428,6 μm . A massa de casca de banana utilizada nas extrações foi de 20,00 \pm 0,02 g ocupando um volume de 31,1 \pm 0,2 cm^3 sendo a densidade aparente calculada igual a 643 kg/m^3 .

Na Figura 5.5 observa-se que o aumento da pressão a temperatura constante implica um aumento do rendimento em todas as etapas do processo. Segundo Yamini et al. (2002), isso se deve ao aumento da densidade e conseqüente poder de solvatação do CO_2 supercrítico. Quanto à influencia da temperatura no rendimento da extração observa-se que a 200 bar existe um aumento do rendimento da extração com o aumento da temperatura enquanto a 300 bar o aumento da temperatura incorre em uma diminuição do rendimento.

Para a modelagem das curvas de extração pelo modelo de Sovová são necessários dados de densidade real do sólido para o calculo da porosidade bem como dados de solubilidade do soluto no solvente. Neste trabalho não foram realizadas análises para obtenção destes parâmetros. Por isso, utilizou-se uma média de valores obtidos para diversas matérias-primas em estudos realizados dentro do grupo de pesquisa do Laboratório de Termodinâmica do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Estes valores estão apresentados na Tabela 5.6 e 5.7. Sendo que o valor de porosidade do leite, calculado a partir da Equação 4.4 (seção 4.3.5), é igual a 0,54.

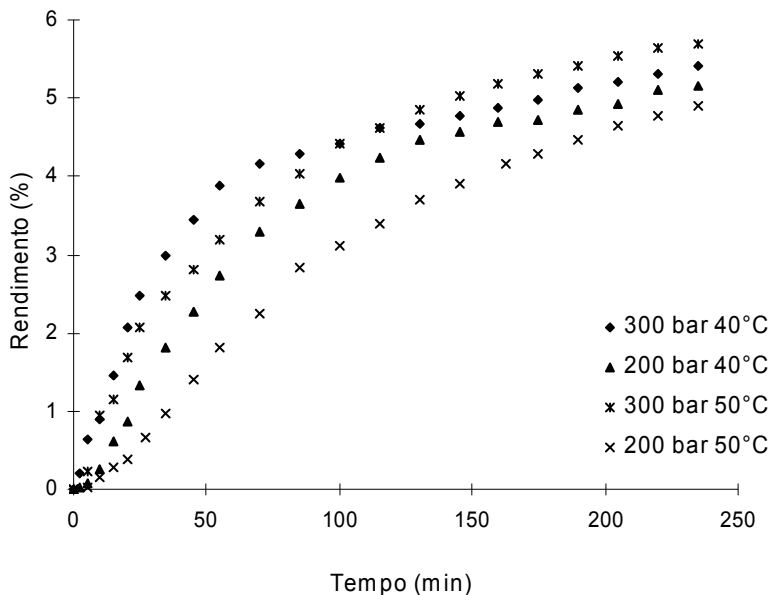


Figura 5.5 Curvas de ESC de óleo de casca de banana avaliando efeito da pressão e temperatura no rendimento.

Tabela 5.6. Valores de densidade real para diversas matérias-primas.

<i>Referência</i>	Densidade real (g/cm³)
Shiitake (KITZBERGER, 2005)	1,45
Alecrim (GENEMA, 2005)	1,33
Uva (CAMPOS, 2005)	1,36
Própolis (BISCAIA, 2007)	1,35
Carqueja (SILVA, 2004)	1,35
Hortelã (ALMEIDA, 2006)	1,44
Cavalinha (MICHIELIN, 2002)	1,41
Bagaço de Maçã (RIBEIRO, 2007)	1,40
Erva Baleeira (MICHIELIN, 2009)	1,42
Média	1,39

Observou-se a partir dos dados obtidos por GENEMA (2005) que com o aumento da pressão de extração de 100 bar para 200bar, existe um aumento de solubilidade da ordem de 10 vezes. Este mesmo comportamento foi considerado no presente trabalho para a modelagem das curvas a 300 bar. Assim, foram utilizados os valores: $22,3 \times 10^3$

(g_{óleo}/g_{solvente}) para a modelagem a 40 °C e 24,1 x10³ (g_{óleo}/g_{solvente}) para a modelagem a 50 °C

Tabela 5.7. Valores de solubilidade para diversas matérias-primas.

	40 °C/ 200 bar		50 °C/ 200 bar	
	Vazão (g/min)	Y* (x10 ⁴) (g _{óleo} /g _{solvente})	Vazão (g/min)	Y* (x10 ⁴) (g _{óleo} /g _{solvente})
Shiitake (KITZBERGER, 2005)	0,98	22,8	1,01	23,5
Alecrim (GENEMA, 2005)	1,08	22,0	0,91	22,7
Uva (CAMPOS, 2005)		22,1		26,1
Média		22,3		24,1

A Tabela 5.8 apresenta os coeficientes, parâmetros ajustáveis e os erros médios quadráticos (EMQ) obtidos para os diversos modelos utilizados: Difusão de Crank (1975), LM de Martínez et al. (2003), Sovová (1994) e Empírico de Esquível et al. (1999).

As Figuras 5.6 a 5.9 apresentam os dados experimentais e modelados obtidos para a ESC de casca de banana.

Através da observação das curvas das Figuras 5.6 a 5.9 e dos EMQ apresentados na Tabela 5.8, pode-se dizer que o modelo que melhor se ajustou às curvas de ESC de óleo de casca de banana foi o modelo de Sovová (1994) enquanto o modelo LM de Martínez et al. (2003) também apresentou bons resultados, com exceção da isoterma a 300 bar e 40 °C. Os modelos de Crank (1975) e Empírico apresentaram os piores resultados, provavelmente devido à sua menor versatilidade já que só possuem um parâmetro ajustável.

O parâmetro ajustável t_m , do modelo logístico, corresponde ao tempo em que a taxa de extração é máxima, mas este valor é um parâmetro ajustável do modelo empregando-se os dados experimentais. Os valores de t_m apresentados na Tabela 5.8 são negativos, exceto para a curva a 200 bar e 50°C ($t_m = 15,87$ min). Este comportamento indica que este parâmetro perde seu significado físico e nestes casos a taxa de extração é decrescente, ou seja, tem o seu valor máximo no instante inicial da extração, no tempo igual a zero (MARTÍNEZ et al., 2003).

Tabela 5.8 Coeficientes, parâmetros ajustáveis e erros médios quadráticos (EMQ) dos modelos obtidos por modelagem das curvas de ESC de casca de banana em diferentes pressões (P) e temperaturas (T).

P (bar)/T (°C)		200/40	200/50	300/40	300/50	
Parâmetros de modelagem	Difusão	D (m ² /min)	2,68.10 ⁻¹¹	1,91.10 ⁻¹¹	3,64.10 ⁻¹¹	2,98.10 ⁻¹¹
		EMQ	0,323	0,486	0,100	0,152
	LM	b (min ⁻¹)	0,0108	0,0131	0,0144	0,0119
		t _m (min)	-4049	15,87	-3356	-3702
		EMQ	0,0290	0,0158	0,178	0,0480
	Sovová	x _k	0,0227	0.0456	0,0238	0,0390
		k _{ya}	0,4049	0.0668	0,0345	0,0268
		k _{xa}	0,0141	0.0142	0,00990	0,0111
		EMQ	0,00829	0.00531	0,00839	0,00811
	Empírico	b ₁ (min)	53,09	76,01	35,48	46,30
		EMQ	0,173	0,286	0,0226	0,0760

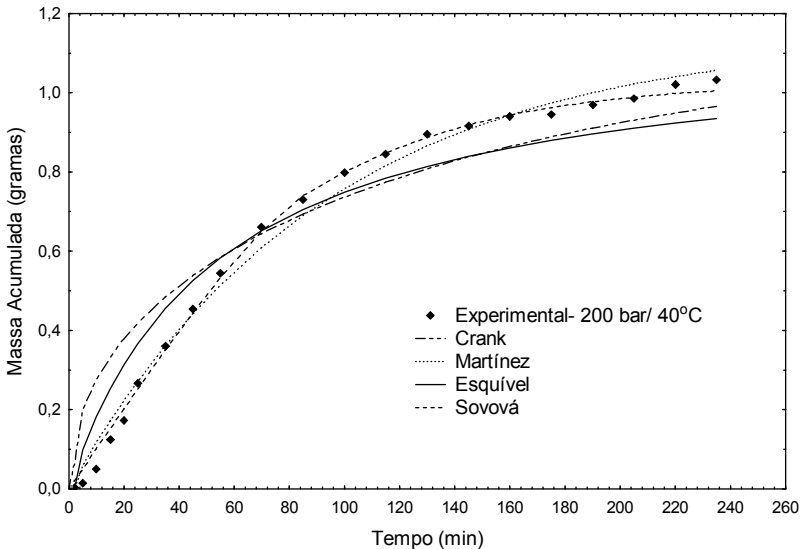


Figura 5.6 Curvas de ESC de óleo de casca de banana experimentais e modeladas a 200 bar e 40°C.

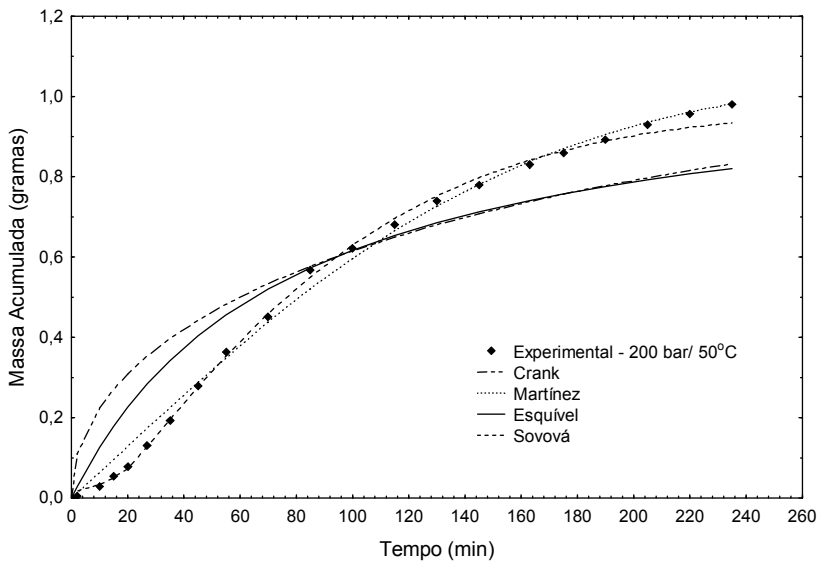


Figura 5.7 Curvas de ESC de óleo de casca de banana experimentais e modeladas a 200 bar e 50°C.

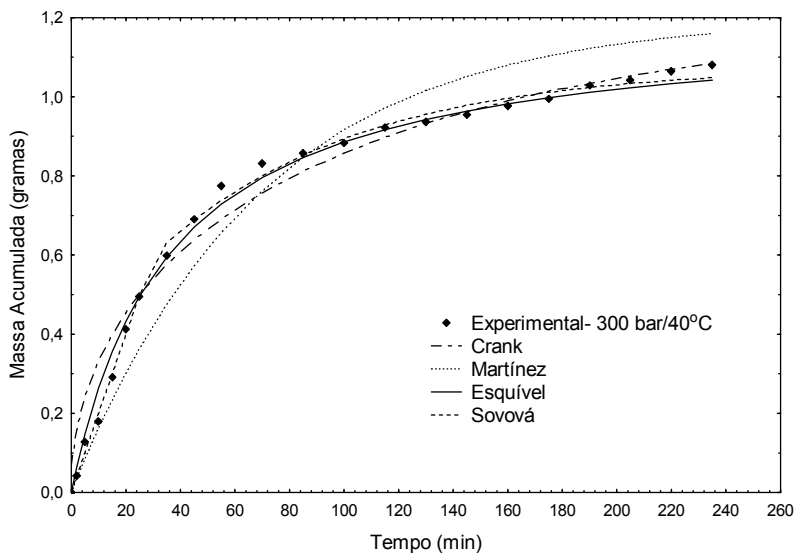


Figura 5.8 Curvas de ESC de óleo de casca de banana experimentais e modeladas a 300 bar e 40°C.

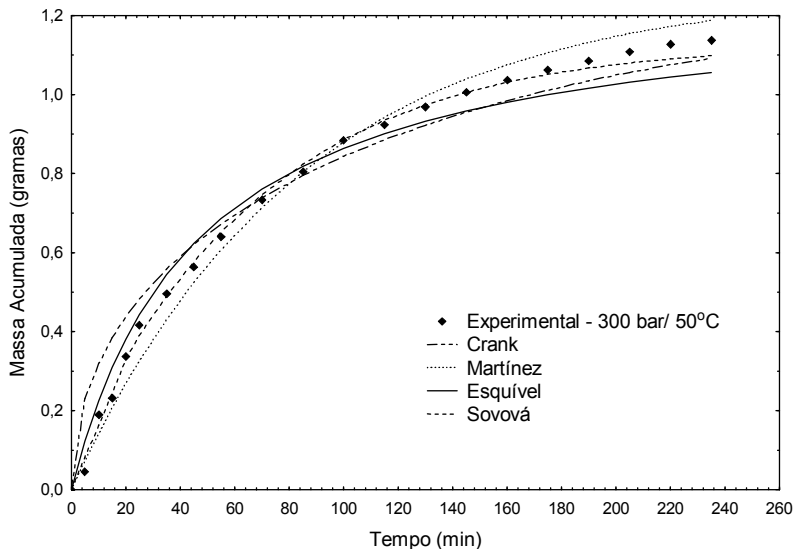


Figura 5.9 Curvas de ESC de óleo de casca de banana experimentais e modeladas a 300 bar e 50°C.

O modelo de Esquivel et al. (1999) descreve a curva global de extração de uma forma hiperbólica, característica de sistemas onde o soluto tem um fácil contato com o solvente e, assim, extraído facilmente (SOUSA et al., 2005). Para o ajuste do modelo de Esquivel et al. (1999) é necessário conhecer apenas o valor de x_0 e da massa de material sendo, portanto, um modelo de fácil aplicação. Os efeitos termodinâmicos e de transferência de massa são representados por um único parâmetro ajustável (b) e, assim, não é possível verificar a influência dos diferentes mecanismos de transferência de massa na descrição da curva de extração.

O modelo de Difusão de Crank considera que o processo de extração é controlado unicamente pela difusão. Este modelo apresenta um bom ajuste para os dados obtidos a 300 bar. Isso revela que na extração supercrítica de óleo de casca de banana o fenômeno de difusão controla a extração. Esse fenômeno tende a ser mais evidente quanto maior o tamanho das partículas utilizadas na extração já que a difusão, no processo de ESC, ocorre principalmente do centro para a superfície das partículas, ou seja, quanto maior o tamanho da partícula, maior será a influência da difusão intraparticular. Observando-se as Figuras 5.8 e 5.9 para as curvas a 300 bar percebe-se que o ajuste do modelo de Crank não foi tão bom no início da curva, se comparado com a parte final (a partir de 50 minutos). Este

comportamento parece indicar que no início da extração mecanismo de convecção também deva estar atuando no processo.

O modelo de Sovová (1994) apresenta bons resultados quando as curvas experimentais têm um período de taxa constante de extração bem definido e sua principal vantagem é a descrição do fenômeno que ocorre no processo de ESC que dá um claro significado físico aos parâmetros ajustáveis (SOUSA et al., 2005).

Observa-se ainda na Tabela 5.8 que os valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa na fase sólida ($k_{x,a}$) para todas as curvas foram inferiores aos valores do coeficiente de transferência de massa na fase fluida ($k_{y,a}$). O soluto localizado internamente as partículas tem mais dificuldade e, assim, gasta maior tempo para vencer a interface sólido-fluido que o soluto localizado na superfície das partículas (WEINHOLD et al., 2008). Desta forma, os menores $k_{x,a}$ obtidos indicam que o mecanismo de difusão é menos representativo quando comparado com a convecção na ESC de casca de banana. Estes efeitos foram observados também por Weinhold et al. (2008) na ESC de oleoresina de *Polygala cyparissias*, por Campos et al. (2005) na ESC de calêndula e por Mezzomo (2008) na ESC de amêndoa de pêssego.

Os valores de x_p apresentados na Tabela 5.8 mostram o efeito da pressão na concentração de soluto de fácil acesso, isto é, a 40°C, com o aumento da pressão há um aumento nos valores de x_p devido a elevação da densidade do CO₂.

A modelagem das curvas de ESC dos dados experimentais do óleo de casca de banana é importante para a otimização de projetos como a definição do volume do extrator e também para a predição do comportamento da extração ao longo do processo, como o tempo total da extração para uma condição de operação específica. Além disso, a modelagem das curvas de extração fornece informações a respeito do sistema estudado e como a extração irá se comportar dependendo do fenômeno predominante na transferência de massa do sistema óleo de casca de banana/CO₂ supercrítico (fenômenos convectivos e difusivos).

5.2.4 Conclusão

Os rendimentos obtidos a 200 bar e 300 bar foram estatisticamente iguais ao nível de 95 % de significância. Avaliando-se as isotermas observou-se que quando as pressões de extração utilizadas se elevam de 100 bar para 200 bar ocorre um aumento significativo no rendimento e isto se dá devido ao aumento da massa específica do solvente supercrítico,

umentando o poder de solvatação deste nos compostos extraíveis do óleo da casca de banana.

Observaram-se uma leve diminuição de rendimento (estatisticamente não relevante) com o aumento da temperatura as extrações realizadas a 200 bar enquanto o comportamento contrário pode ser observado para a pressão de operação de 300 bar. Isso caracteriza a inversão das isothermas de rendimento.

Segundo a ANOVA só a pressão ($p=0,00001$) apresentou efeito significativo no rendimento global de ESC de óleo de casca de banana, ao nível de 95 % de significância.

Observou-se que o modelo que melhor se ajustou às curvas de ESC de óleo de casca de banana foi o modelo de Sovová (1994) enquanto o modelo LM de Martínez et al. (2003) também apresentou bons resultados. Os modelos de Crank (1975) e Empírico apresentaram os piores resultados, provavelmente devido à sua menor versatilidade já que só possuem um parâmetro ajustável.

Como o equipamento utilizado na determinação do equilíbrio de fases do óleo da casca de banana (descrito na seção 4.8.1) possui a pressão de operação de até 250 bar, foi necessário que se escolhesse uma pressão de extração inferior a esta. Assim, avaliando-se os rendimentos obtidos para as pressões de 100 bar e 200 bar nas temperaturas de extração de 40°C e 50°C observou-se que o maior rendimento foi obtido para as condições de extração de 200 bar e 40°C. Por isso, foram estas as condições escolhidas para obtenção do extrato utilizado no estudo do equilíbrio de fases apresentado seguir.

5.3 EQUILÍBRIO DE FASES DOS SISTEMAS TERNÁRIOS: CO₂+ ETANOL+ ÓLEO DE CASCA DE BANANA, CO₂+ ETANOL+ ÁCIDO GRAXO (ÁCIDO LINOLÉICO, ÁCIDO LINOLÊNICO E ÁCIDO PALMÍTICO)

5.3.1 Introdução

Para o design de um aparato de separação é essencial conhecer o comportamento de fases da mistura a ser separada. Informações sobre equilíbrio de fases a alta pressão são essenciais para diversos processos químicos e operações de separação que são conduzidas a altas pressões. Essas informações são importantes mesmo quando modelos termodinâmicos são utilizados para calcular o comportamento de fases da mistura. Modelos termodinâmicos podem ajudar a reduzir o número de dados experimentais necessários para um problema específico. No entanto, geralmente, ao menos alguns dados experimentais são necessários para ajustar os parâmetros de interação dos modelos (DOHRN, 1994).

A análise do comportamento de fases de misturas a altas pressões e a modelagem termodinâmica vem recebendo grande impulso no que se refere ao campo dos processos de separação, extração e reação com fluidos pressurizados. Dentre as dificuldades encontradas na representação termodinâmica de sistemas contendo compostos em condições supercríticas, destacam-se a assimetria molecular entre os componentes, a elevada compressibilidade da fase fluida nas condições do processo e a sensibilidade das variáveis envolvidas na região próxima ao ponto crítico (BENDER, 2008)

Os cálculos de equilíbrio de fases consistem, basicamente, em determinar as condições de temperatura, pressão e composição para as quais ocorre o equilíbrio. Para um sistema multicomponente e multifásico que se encontra em equilíbrio mecânico e térmico, o critério necessário de equilíbrio termodinâmico é a igualdade das fugacidades de cada componente em todas as fases. Os cálculos de fugacidades são feitos através de modelos termodinâmicos. Estes podem ser baseados em modelos moleculares simplificados como, por exemplo, a família das equações de estado de van der Waals (BENDER, 2008).

A indústria farmacêutica requer a produção de ácidos graxos polinsaturados com alto grau de pureza. Por essa razão, processos de separação e fracionamento são parte essencial da indústria de óleos (BARATH et al., 1992).

Emaga (2007) estudou a composição química das cascas de duas variedades de bananas, Grand Naine subespécie *Cavendish* e a variedade

Yankambi Km5 subspécie *Ibota*. Emaga (2007) reporta o perfil de ácidos graxos de uma amostra obtida por extração soxhlet com éter de petróleo. A partir dos seus resultados pode ser observado que ambas as variedades apresentaram quantidades significativas de ácidos graxos insaturados, principalmente linoléico e α -linolênico que juntos apresentam uma quantidade na faixa de 42,1 % a 46,1 % do total de ácidos graxos dependendo da variedade de banana e estágio de maturação. No que se refere ao conteúdo de ácidos graxos saturados, observaram-se concentrações na faixa de 40,9 % a 51,9 % em função dos mesmos fatores acima citados. O ácido palmítico é o ácido graxo saturado majoritário, representando 73,6% a 87,1% do conteúdo de ácidos graxos saturados em função também da variedade e estágio de maturação da casca de banana.

O equilíbrio de fases do ácido linoléico + dióxido de carbono foi reportado por Chen et al. (2000) enquanto o equilíbrio ácido palmítico + dióxido de carbono foi reportado por Barath et al. (1992). No entanto, aparentemente este é o primeiro estudo a reportar o equilíbrio de fases do óleo de casca de banana, ácido palmítico, ácido linoléico e ácido linolênico em dióxido de carbono pressurizado utilizando um co-solvente. Ainda, na literatura não foram encontrados dados de equilíbrio para o ácido α -linolênico com dióxido de carbono.

Neste artigo foi estudado o perfil de ácidos graxos do óleo da casca de banana (de *Musa spp*, subgrupo Prata, grupo genômico AAB) obtido por extração supercrítica. Além disso, foi estudado comportamento de fases para os sistemas ternários compostos por dióxido de carbono, etanol e óleo de casca de banana bem como de três ácidos graxos que fazem parte da composição do óleo da casca de banana, sendo: ácido palmítico, ácido linoléico e ácido α -linolênico. Os dados foram medidos como transições de fases líquido-líquido (LL); líquido-vapor (LV) e líquido-líquido-vapor (LLV).

5.3.2 Material e Métodos

5.3.2.1. Materiais

Os compostos: ácido linoléico, α -linolênico, palmítico, oléico e esteárico (pureza 99%) foram adquiridos da Sigma–Aldrich (USA), etanol (pureza 99,9%) foi adquirido da Merck (Alemanha) enquanto o dióxido de carbono (pureza= 99,9% na fase líquida) foi adquirido da White Martins S.A (Brasil).

5.3.2.2. Extração e caracterização química dos extratos de casca de banana

Cascas de banana (*Musa spp*, subgrupo Prata, grupo genômico AAB), foram doadas em Janeiro de 2007 pela empresa produtora de balas e doces Banaboni Ltda localizada no município de Jacinto Machado, SC, Brasil. O extrato de casca de banana foi obtido por extração supercrítica com CO₂ utilizando a unidade de extração supercrítica descrita por ZETZL et al.(2003) (seção 4.5.1). Na extração, utilizou-se uma massa de 50 gramas de cascas de bananas secas ao sol e trituradas para formar o leito de extração. O extrato foi obtido a 20 MPa e 313K e com 4 horas de extração, o que resultou num rendimento de $4,23 \pm 0,06$ % (b.s.), (porcentagem em massa com relação à massa de matéria-prima adicionada ao extrator).

O perfil de ácidos graxos presentes no extrato foi identificado e quantificado por cromatografia gasosa. A determinação do perfil de ácidos graxos foi realizada segundo o método IUPAC 2.301 (IUPAC, 1987). O sobrenadante foi injetado em um cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama (GC 2010, Shimadzu, Kyoto) e coluna capilar Rtx WAX (30 m, 0.25 mm x 0.25 m).O gás de arraste foi o hidrogênio ultra puro (White Martins, Brasil) a 1.89 mL/min. A temperatura inicial da coluna foi de 130 °C por 1 min, com gradiente de 6 °C/min até a temperatura final de 220 °C por 5 min. A quantidade de amostra injetada foi 1 µL. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação dos tempos de retenção com padrões, e quantificados por normalização de áreas através do software Work Station, sendo as determinações realizadas em duplicata e os resultados apresentados como média ± desvio padrão e comparado com o perfil de ácidos graxos de extratos obtidos a partir da literatura bem como com o perfil de ácidos graxos obtido para extração supercrítica com co-solvente.

5.3.2.3. Medidas de equilíbrio de fases

Os experimentos de equilíbrio de fases foram conduzidos empregando-se o método estático sintético numa célula de visualização de alta pressão e volume variável. O aparato experimental e metodologia estão descritos nas seções 4.8.1 e 4.8.2. A identificação do ponto de transição de fases foi feita visualmente.

Como já existem na literatura dados de equilíbrio de fases para os binários CO₂ + ácido linoléico e CO₂ + ácido α -linolênico e já que as tentativas de se medir o equilíbrio de fases dos sistemas binários óleo de casca de banana + CO₂ e ácido α -linolênico + CO₂ não foram bem

sucedidas uma vez que o óleo e o ácido α -linolênico não solubilizaram no CO_2 nas condições de pressão de até 250 bar e temperaturas de até 343 K, foram realizadas medidas do equilíbrio de fases dos sistemas ternários: (A) óleo de casca de banana + etanol + CO_2 , (B) ácido linoléico + etanol + CO_2 , (C) ácido α -linolênico + etanol + CO_2 e (D) ácido palmítico + etanol + CO_2 . Para o sistema (A) foram estudadas frações mássicas de óleo de casca de banana entre 0,52% a 3,47%, em temperaturas variando de 303 a 343K medidas a cada 10K e totalizando cinco isotermas e abrangendo as pressões de 64,9 bar a 239,9 bar. Para o sistema (B) as medidas experimentais foram realizadas para composições com frações molares de ácido linoléico entre 0,00102 a 0,2837, em temperaturas variando de 303 a 343K medidas a cada 10K com dados experimentais coletados nas pressões de 60,4 bar a 181,7 bar. Para o sistema (C), as medidas experimentais foram realizadas para composições com frações molares de ácido linolênico entre 0,0050 a 0,1830 e em temperaturas variando de 303 a 343K também a cada 10K, e pressões na faixa de 62,4 bar a 182,2 bar. Para o sistema (D) as medidas experimentais foram realizadas para frações molares de ácido palmítico de 0,0199 a 0,2930 e em temperaturas variando de 303 a 343K. Neste sistema, além de medidas de transição L-V abrangendo as pressões de 67,0 bar a 168,0 bar, também foram coletados dados de transição S-L para as temperaturas de 305,8 K a 321,0 K abrangendo as pressões de 84,4 bar a 199,3 bar. Em todos os ensaios o etanol e dióxido de carbono foram utilizados na proporção (1:4), ou seja, 20% molar de etanol com relação ao CO_2 , já que nesta concentração foi possível obter dados de equilíbrio de fases para o óleo de casca de banana.

5.3.2.4 Modelagem do equilíbrio de fases

A modelagem matemática do equilíbrio de fases líquido-vapor dos sistemas ternários compostos ácido linoléico + etanol + CO_2 e ácido α -linolênico + etanol + CO_2 foi realizada utilizando-se a equação de estado de Peng Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) com a regra de mistura de dois parâmetros de van der Waals descrita na seção 3.5.4. Para a modelagem do equilíbrio sólido-fluido e líquido-vapor do sistema ternário ácido palmítico + etanol + CO_2 utilizou-se um sistema de equações de isofugacidade descrita na seção 3.5.5 enquanto a determinação do ponto triplo foi realizada conforme seção 4.8.6 através da estimação da interseção das curvas L-V e S-L. A implementação das equações que descreveram tanto o equilíbrio líquido-vapor quanto o equilíbrio sólido-fluido foi feita em FORTRAN por Corazza (2004).

5.3.3 Resultados e Discussão

5.3.3.1 Caracterização química da casca de banana obtida por ESC

A Figura 5.10 mostra o cromatograma obtido para determinação do perfil de ácidos graxos determinado por CG FID para o extrato supercrítico da casca de banana obtido a 200 bar e 313 K.

A Tabela 5.9 contém o perfil de ácidos graxos bem como os tempos de retenção e a composição normalizada que são comparados com os resultados obtidos por Emaga et al. (2007) para duas variedades de casca e banana utilizando um CG-FID de acordo com o método IUPAC 2.301.

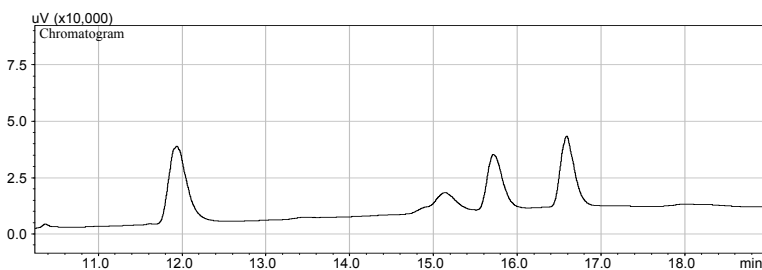


Figura 5.10 Cromatograma obtido por CG- MS para o óleo de casca de banana.

Como pode ser observado na Tabela 5.9, os extratos de casca de banana contem principalmente ácidos graxos insaturados a citar ácido oléico, ácido linoléico e ácido α -linolênico. Comparados aos resultados obtidos por Emaga et al. (2007), os resultados obtidos neste trabalho para a banana Prata demonstram uma maior concentração de ácidos graxos polinsaturados (ácido linoléico e ácido α -linolênico) e menor concentração em ácidos graxos saturados (ácido palmítico e ácido esteárico). Faz-se importante salientar que a razão deste aumento da concentração de ácidos pode ser devido tanto ao método de extração quanto à diferente variedade da banana utilizada. Essa maior concentração em ácidos graxos polinsaturados é bastante interessante já que ao contrário dos ácidos graxos saturados, aqueles possuem papel na prevenção de doenças (RAMADAN; MORSEL, 2002; SIMOPOULOS, 1999a; SIMOPOULOS, 1999b) e, portanto, apresentam alto valor comercial.

Tabela 5.9 Composição normalizada do extrato supercrítico de casca de banana obtido a 200 bar e 313 K

Composto	R _t [†] (min)	Prata ¹	Prata ²	Grande Anã ³	Yakambi Km5 ³
Ac.	12.333		33,4 ±0,9	42± 4	35± 1
Palmítico		34±3			
Ac.	15.206		1,9±0,7	3,4±0,8	3,0±0,9
Esteárico		2,8±0,4			
Ac. Oléico	15.138	9,6±0,8	6,8±0,6	3 ±1	4±1
Ac.	16.147		27,4±0,8	24±4	25,3±0,3
Linoléico		22,7±0,8			
Ac. α-	16.939		25,6±0,4	21±2	20,8±0,2
Linolênico		26,4±0,4			
Outros	-	4±1	4,9±0,8	-	-

[†] R_t – Tempos de Retenção dos Padrões, ¹ Este Trabalho, extrato obtido por ESC, ² Este Trabalho, extrato obtido por ESC com co-solvente, ³ Adaptado de Emaga et al. (2007)

Ainda na Tabela 5.9 nota-se que o perfil de ácidos graxos obtidos para as extrações supercríticas com e sem co-solvente são similares, sendo mais perceptíveis a diminuição da concentração de ácido oléico com o uso do co-solvente de 9,6±0,8 % para 6,8±0,6% e um aumento de cerca de 7,9 % na concentração de ácidos graxos polinsaturados (ácido linoléico e ácido α-linolênico) de cerca de 49,1 % para 53,0 %, também com o uso de co-solvente.

Com base nos resultados de composição observa-se que o extrato supercrítico da casca de banana é boa fonte de compostos de interesse farmacêutico (ácido linoléico e ácido α-linolênico) o que justifica o estudo do equilíbrio de fases visando o fracionamento dos seus compostos. Sendo assim, escolheram-se os ácidos graxos majoritários que compõem o perfil de ácidos graxos deste óleo a citar ácido palmítico, ácido linoléico e ácido α-linolênico para o estudo do equilíbrio de fases neste trabalho. Cabe salientar que este é apenas um estudo inicial que abrange uma classe de compostos presentes na casca de banana. Estudos de equilíbrio de fases complementares que incluam outros compostos como triglicerídeos, fenólicos, ceras, dentre outros, são necessários para que o fracionamento seja possível. No entanto, tais dados de equilíbrio também são úteis para o fracionamento de diversos óleos que o contém, a exemplo dos óleos de algodão, gergelim, girassol, oliva, milho (TANGO et al., 2004), amendoim (ZULLO et al., 1993), amêndoas e soja (CAMPESTRE, 2008), dentre outros.

Sabe-se ainda que em princípio, o comportamento de fases do sistema multicomponente pode ser predito a partir do comportamento de fases de seus subsistemas. Este princípio foi utilizado por De La Fuente et al. (1994) em seu estudo sobre o equilíbrio de fases de óleo de girassol e alcanos de baixo peso molecular como etano e propano. Por isso, os dados de equilíbrio de fases do ácido palmítico, ácido linoléico e ácido α -linolênico podem auxiliar na descrição do sistema multicomponente que é o óleo de casca de banana assim como pode auxiliar na descrição de qualquer outro óleo que os contenha.

5.3.3.2 Equilíbrio de Fases do óleo de casca de banana

Ensaio preliminares para determinação do equilíbrio de fases do óleo de casca de banana obtido por extração supercrítica sem co-solvente em dióxido de carbono supercrítico indicaram que o óleo não solubilizou no CO_2 nas condições de pressão de até 250 bar e temperaturas de até 343 K. Provavelmente isso se deve menor quantidade de CO_2 disponível para solubilização do óleo dentro da célula de equilíbrio comparativamente ao processo de extração, que por ser contínuo utiliza grandes quantidades de CO_2 . Desta forma, o equilíbrio de fases do óleo obtido por extração supercrítica a 200 bar e 40°C e 5,0 g /min de vazão de CO_2 foi obtido utilizando-se etanol como co-solvente numa relação molar de 4:1 (CO_2 : etanol). O etanol foi escolhido por ser um solvente de grau alimentício e a proporção 4:1 foi definida após serem testadas as proporções 19:1 e 9:1 (CO_2 : etanol).

As medidas experimentais deste sistema foram realizadas para o sistema ternário CO_2 (1) + etanol (2) + óleo de casca de banana (3) em frações mássicas de CO_2 + etanol entre 99,48 a 96,43%, em temperaturas variando de 303 a 343K e nas pressões de 64.9 bar a 239.9 bar. Na Tabela 5.10 são apresentados os valores médios de duplicatas de medidas, o desvio padrão (σ) das pressões de transição e o tipo de transição para cada temperatura e composição estudada.

Através da Tabela 5.10 pode ser observado a ocorrência de equilíbrio líquido-vapor (ELV), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Na Tabela 5.10, z é a composição global de cada um dos componentes: CO_2 (1), Etanol (2), Óleo de casca de banana (3) no sistema.

Tabela 5.10 Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO_2 (1)+ Etanol (2)+ Óleo de casca de banana (3).

<i>T/K</i>	<i>P/bar</i>	<i>σ/bar</i>	<i>Tipo de Transição</i>
$z_1=0,7958 \quad z_2=0,1990 \quad z_3=0,0052$			
303	65,6	0,4	LV-PB
313	79,6	0,3	LV-PB
323	94,1	0,3	LV-PB
333	108,3	0,3	LV-PB
343	123,7	0,6	LV-PB
$z_1=0,7918 \quad z_2=0,1980 \quad z_3=0,0102$			
303	76,2	0,3	ELL
303	67,1	0,3	ELLV
313	86,3	0,3	ELL
313	80,5	0,4	ELLV
323	100,0	0,8	ELL
323	95,9	0,4	ELLV
333	117,1	0,3	ELL
333	112	1	ELLV
343	136,8	0,3	ELL
343	126,5	0,7	ELLV
$z_1=0,7880 \quad z_2=0,1970 \quad z_3=0,0150$			
303	109,1	0,3	ELL
303	67,6	0,4	ELLV
313	116,3	0,4	ELL
313	80,6	0,3	ELLV
323	125,3	0,4	ELL
323	95,6	0,3	ELLV
333	140,0	0,3	ELL
333	109,9	0,9	ELLV
343	154,1	0,3	ELL
343	123,2	0,3	ELLV

Continuação Tabela 5.10.

<i>T/K</i>	<i>P/bar</i>	<i>σ/bar</i>	<i>Tipo de Transição</i>
------------	--------------	--------------	--------------------------

$z_1=0,7844 \quad z_2=0,1961 \quad z_3=0,0195$			
303	122	1	ELL
303	68,4	0,3	ELLV
313	136,8	0,3	ELL
313	86,0	0,3	ELLV
323	145,7	0,6	ELL
323	98,8	0,8	ELLV
333	152,3	0,7	ELL
333	113,2	0,8	ELLV
343	168,0	0,5	ELL
343	125,4	0,3	ELLV
$z_1=0,7799 \quad z_2=0,1950 \quad z_3=0,0251$			
303	154	2	ELL
303	66,8	0,4	ELLV
313	165,5	0,7	ELL
313	80,4	0,5	ELLV
323	174,0	0,3	ELL
323	94,2	0,3	ELLV
333	185,2	0,3	ELL
333	109,6	0,3	ELLV
343	195,2	0,9	ELL
343	123,4	0,5	ELLV
$z_1=0,7758 \quad z_2=0,1940 \quad z_3=0,0302$			
303	176,6	0,9	ELL
303	64,9	0,3	ELLV
313	180,0	0,6	ELL
313	81,2	0,4	ELLV
323	187,4	0,6	ELL
323	96,3	0,6	ELLV
333	192,9	0,6	ELL
333	114,3	0,3	ELLV

Continuação Tabela 5.10.

T/K	P/bar	σ/bar	<i>Tipo de Transição</i>
-------	---------	--------------	--------------------------

$z_1=0,7758 \quad z_2=0,1940 \quad z_3=0,0302$			
343	198,7	0,4	ELL
343	125,0	0,5	ELLV
$z_1=0,7729 \quad z_2=0,1932 \quad z_3=0,0339$			
303	239,9	0,3	ELL
303	66,6	0,3	ELLV
313	237,8	0,4	ELL
313	80,5	0,3	ELLV
323	233,8	0,4	ELL
323	95,8	0,7	ELLV
333	229,4	0,3	ELL
333	112	1	ELLV
343	224	1	ELL
343	126,4	0,3	ELLV
$z_1=0,7716 \quad z_2=0,1929 \quad z_3=0,0355$			
323	115,2	0,3	ELLV
333	235,7	0,4	ELL
333	130,9	0,3	ELLV
343	223,3	0,4	ELL
343	145,6	0,8	ELLV

Os dados apresentados na Tabela 5.10 são apresentados num diagrama P-x (pressão versus fração mássica do solvente). Na Figura 5.11 para as isotermas entre 303K e 343K, a região acima da curva superior denota o sistema em uma única fase, entre as duas curvas observa-se uma região de duas fases líquidas enquanto a linha inferior representa uma região trifásica líquido-líquido-vapor. Para concentrações de CO₂ + etanol acima de 99,5% acima das curvas das isotermas tem-se uma única fase enquanto na linha observa-se a transição líquido-vapor.

Através da Figura 5.11, pode ser observado que, em todas as temperaturas há o aparecimento de três tipos de equilíbrio: equilíbrio líquido-vapor (ELV), que pode ser observado para a concentração de 99,5 % de óleo; equilíbrio líquido-líquido (ELL) representado pelos marcadores cheios que separam a região unifásica (acima) da região bifásica (abaixo); e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) (Figura 5.12) representado pela linha de marcadores vazados nos quais existe uma linha trifásica composta por duas fases líquidas e uma gasosa que ser observadas na Figura 5.12.

Observa-se ainda na Figura 5.11 um aumento pronunciado nas pressões de transição líquido-líquido à medida que a temperatura das isotermas aumenta e as frações de CO₂+etanol diminuem. Observa-se que na região entre 96,61% e 96,98% de solvente aparentemente surge uma região de *crossover* nas curvas de transição líquido-líquido entre as pressões de 200 e 220 bar enquanto a linha de transição LLV aparentemente sofre uma leve elevação, conforme mostra a Figura 5.11.

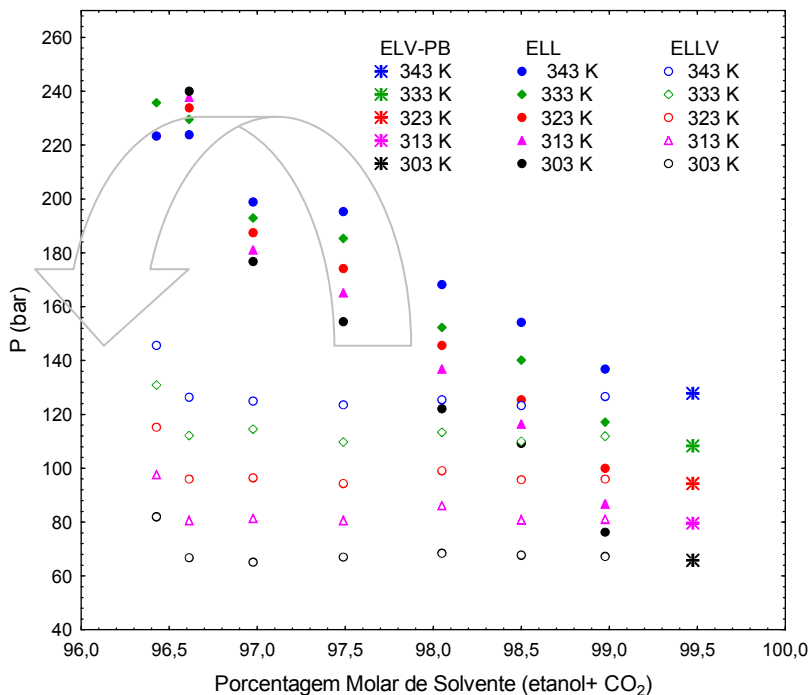


Figura 5.11 Diagrama P-x-y para o sistema ternário CO₂(1) +Etanol(2)+ Óleo de casca de banana(3). * A seta desenhada na Figura tem o objetivo de facilitar a visualização do *crossover*.

A seta desenhada na Figura 5.11 tem o objetivo de facilitar a visualização do *crossover*. Isso ocorre porque em pressões abaixo da pressão de *crossover* a solubilidade decresce com o aumento da temperatura como uma consequência da rápida diminuição da densidade do solvente como explicado na seção 5.1. Na pressão de *crossover* a competição de efeitos da pressão de vapor do soluto e a densidade do solvente na

solubilidade se equivalem (FOSTER et al., 1991). Já em pressões acima da pressão de *crossover* o aumento da pressão de vapor do soluto supera o efeito da diminuição da massa específica do solvente, promovendo uma maior solubilização do soluto no solvente supercrítico. Em altas pressões, a mudança da massa específica com a temperatura é moderada, então o aumento na pressão de vapor é o fator dominante. Já a baixas pressões a perda do poder de solvatação do solvente induzido pela massa específica mais baixa prevalece (BRUNNER, 1994).

Na Figura 5.12 observa-se que a fase gasosa está no topo da célula em equilíbrio com duas fases líquidas representando o equilíbrio líquido-líquido-vapor do sistema ternário CO_2 (1) + etanol (2) + óleo de casca de banana (3).

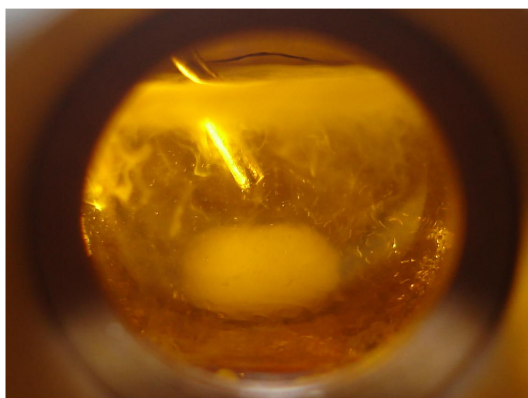


Figura 5.12 Equilíbrio líquido-líquido-vapor do extrato supercrítico da casca de banana.

5.3.3.3 Sistema Dióxido de Carbono(1)+Etanol(2)+ Ácido linoléico(3)

Uma vez que o equilíbrio de fases do extrato supercrítico da casca de banana foi realizado utilizando-se o etanol como co-solvente, utilizou-se o etanol junto com o dióxido de carbono também na determinação do equilíbrio de fases dos componentes da casca de banana.

As medidas experimentais do sistema Dióxido de Carbono(1)+Etanol(2)+ Ácido linoléico(3) foram realizadas em frações molares de CO_2 + etanol entre 98,98% a 71,63%, em temperaturas variando de 303 a 343K e pressões de 60,35 bar a 181,65 bar. Na Tabela 5.11 são

apresentados os valores médios de duplicatas de medidas e o desvio padrão (σ) das pressões de transição.

Através da Tabela 5.11 pode ser observada a ocorrência de equilíbrio líquido-vapor (ELV) sendo que mesmo as transições observadas após o ponto de máximo de cada isoterma assemelham-se a transições LV do tipo ponto de bolha, com a formação de bolhas na região superior da célula. No entanto, nestes pontos observou-se o turvamento da mistura de componentes em pressões próximas à pressão de transição. Isso provavelmente é devido à proximidade destes pontos ao ponto crítico da mistura.

Tabela 5.11 Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO₂(1) + Etanol(2) + Ácido linoléico(3).

T/K	P/bar	σ /bar	T/K	P/bar	σ /bar
	$z_1= 0,7918$			$z_1= 0,6827$	
	$z_2= 0,1980$			$z_2= 0,1707$	
	$z_3= 0,0102$			$z_3= 0,1466$	
303	66,4	0,3	303	75,2	0,8
313	82,2	0,6	313	92,2	0,4
323	98,4	0,4	323	113,4	0,6
333	116,1	0,1	333	134	1
343	132,7	0,2	343	157,4	0,8
	$z_1= 0,7801$			$z_1= 0,6426$	
	$z_2= 0,1950$			$z_2= 0,1606$	
	$z_3= 0,0249$			$z_3= 0,1968$	
303	79,6	0,5	303	71,2	0,3
313	104,4	0,3	313	87,5	0,4
323	126,0	0,3	323	106,8	0,3
333	148,7	0,5	333	128,5	0,8
343	166,6	0,3	343	145,6	0,3
	$z_1= 0,7607$			$z_1= 0,6578$	
	$z_2= 0,1902$			$z_2= 0,1645$	
	$z_3= 0,0491$			$z_3= 0,1777$	
303	97,4	0,7	303	70,0	0,9
313	118,8	0,3	313	81,6	0,3
323	141,2	0,3	323	97,6	0,3
333	162,4	0,3	333	114,9	0,3
343	181,1	0,7	343	133,5	0,5

Continuação Tabela 5.11.

T/K	P/bar	σ /bar	T/K	P/bar	σ /bar
-----	-------	---------------	-----	-------	---------------

	$z_1= 0,7408$		$z_1= 0,6058$	
	$z_2= 0,1852$		$z_2= 0,1514$	
	$z_3= 0,0740$		$z_3= 0,2428$	
303	93,8	0,5	303	67,6 0,3
313	117,0	0,3	313	80,0 0,6
323	141,1	0,4	323	94,2 0,3
333	161,0	0,3	333	107,9 0,3
343	181,6	0,3	343	121,7 0,3
	$z_1= 0,7178$		$z_1= 0,5730$	
	$z_2= 0,1795$		$z_2= 0,1433$	
	$z_3= 0,1027$		$z_3= 0,2837$	
303	85,6	0,3	303	60,4 0,3
313	110,2	0,3	313	73,4 0,3
323	130,8	0,3	323	84,4 0,3
333	151,8	0,3	333	95,6 0,3
343	171,1	0,3	343	107,8 0,3
	$z_1= 0,7046$			
	$z_2= 0,1762$			
	$z_3= 0,1192$			
303	79,1	0,3		
313	102,8	0,3		
323	123,0	0,3		
333	144,0	0,3		
343	164,4	0,3		

Os dados apresentados na Tabela 5.11 são apresentados num diagrama P-x (pressão versus fração molar do solvente), conforme Figura 5.13. Para as isotermas entre 303K e 343K, a região acima das curvas denota o sistema em uma única fase enquanto abaixo da isoterma observa-se a região líquido-vapor.

No diagrama de fases P-x-y para o sistema ternário $\text{CO}_2(1)$ + Etanol(2)+ Ácido linoléico(3) há o aparecimento de apenas um tipo de equilíbrio (ELV). As pressões de transição para a menor isoterma (303K) são relativamente baixas (60 a 90 bar). Observa-se que ainda o aumento da temperatura e da concentração de CO_2 + etanol afeta bastante as pressões de transição. Este aumento pronunciado nas pressões de transição, à medida que as isotermas e as frações de CO_2 aumentam, é devido a um aumento na energia interna com o aumento da temperatura. Logo, significa que é necessária uma pressão maior para que o sistema apresente-se totalmente miscível, principalmente quando as isotermas se aproximam do ponto

crítico da mistura onde os efeitos energéticos entre os componentes são relevantes (BENDER, 2008).

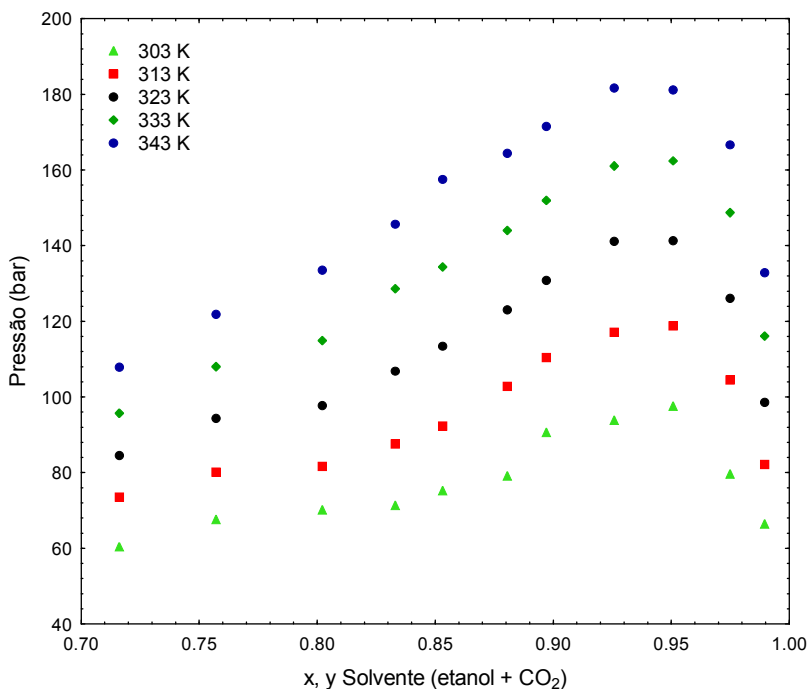


Figura 5.13 Diagrama P-x-y para o sistema binário CO₂(1) + Etanol(2) + Ácido linoléico(3).

Na Figura 5.13, pode também ser observado que as curvas, principalmente as isotermas de temperaturas mais baixas (303K e 313K) apresentam uma curvatura mais acentuada, característica de equilíbrio líquido-líquido. No entanto, não se observou equilíbrio trifásico (ELLV). Lembra-se que este se trata de um sistema ternário que pode apresentar complexas interações entre seus componentes principalmente entre o grupo ácido do ácido graxo e álcool do etanol. Assim, considera-se a possibilidade de que em temperaturas abaixo das estudadas o sistema apresente equilíbrio líquido-líquido. O argumento que sustenta esta hipótese baseia-se no fato de que nas isotermas de 303 e 313 K as transições, principalmente as localizadas na região mais concentrada em etanol+CO₂ (após o ponto de máximo), apresentaram primeiramente o turvamento completo do sistema e então se separando em duas fases com aumento da fase superior à medida

que se diminui a temperatura. Enquanto para temperaturas maiores 323 a 343 K as transições foram mais características de ponto de bolha com formação de bolhas por todo o sistema sem prévio turvamento. Um sistema semelhante a esse em que se observa uma região de líquido-líquido em certas isothermas e as isothermas seguintes apresentam uma curvatura mais acentuada seria semelhante ao observado por Prausnitz et al., (1999) para o sistema etileno/metanol que qual pode ser visualizado na Figura 5.14.

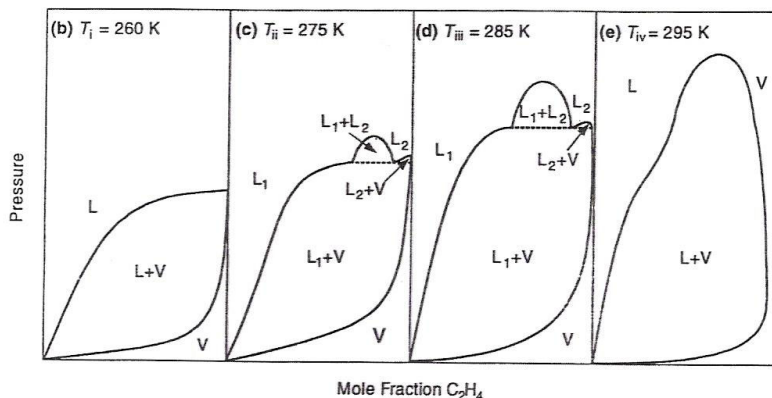


Figura 5.14 Comportamento de fases do sistema etileno/metanol (PRAUSNITZ et al., 1999).

A partir dos diagramas P-x-y apresentados na Figura 5.14, pode-se observar que, ($T < T_c$ em temperaturas próximas à temperatura crítica do etileno ($T_c = 283,05$ K), observa-se o aparecimento de transições LL. No momento em que a temperatura do sistema é incrementada, a região de imiscibilidade LL começa a diminuir até seu total desaparecimento (PRAUSNITZ et al., 1999).

Outro aspecto que chama atenção no sistema ternário dióxido de carbono(1)+etanol(2)+ ácido linoléico(3) é a aparente ausência de transição LV do tipo ponto de orvalho para os pontos localizados após o ponto de máximo das isothermas na região mais concentrada em etanol+ CO_2 . No caso deste estudo é importante salientar que o sistema foi apresentado considerando-se o solvente como sendo a mistura CO_2 (1) + etanol (2) e todas as medidas de equilíbrio foram realizadas com estes dois componentes com composição relativa constante. Segundo Brunner (1994), as temperaturas críticas de uma mistura binária freqüentemente são intermediárias às temperaturas críticas dos componentes puros, e que normalmente a adição de um co-solvente ao CO_2 leva a um aumento dos

valores das propriedades críticas da mistura (TONTTHUBTHIMTHONG et al., 2004). Portanto, a temperatura crítica desta mistura (T_{C12}), para a proporção estudada, calculada através da regra de mistura de Prausnitz et al. (1986), é de 396,17K. Assim, esperaria-se que somente após esta temperatura sejam observadas transições do tipo ponto de orvalho. Ainda, a inobservância de pontos de transição líquido-vapor do tipo ponto de bolha poderia estar relacionada a pequenas variações na proporção etanol: CO_2 relacionadas à erros durante o carregamento do dióxido de carbono na célula ou ainda devido à instabilidade característica da região do ponto crítico, já que nessa região, grandes mudanças de densidade podem ser produzidas por pequenas mudanças na pressão e temperatura de operação (BRUNNER, 1994) como pode ser observado na 5.15. Nesta Figura, nota-se que a isoterma da temperatura crítica de uma substância é tangente à curva de líquido-vapor, sendo assim, observa-se que nessa região uma pequena variação da pressão ocasiona grandes mudanças no volume específico do solvente.

Os dados da Tabela 5.11 também são apresentados na Figura 5.16 que mostra o comportamento da pressão em função da temperatura para o sistema dióxido de carbono(1) +etanol(2)+ ácido linoléico(3) para as concentrações de 71,63 % a 98,98% da mistura de solventes etanol e CO_2

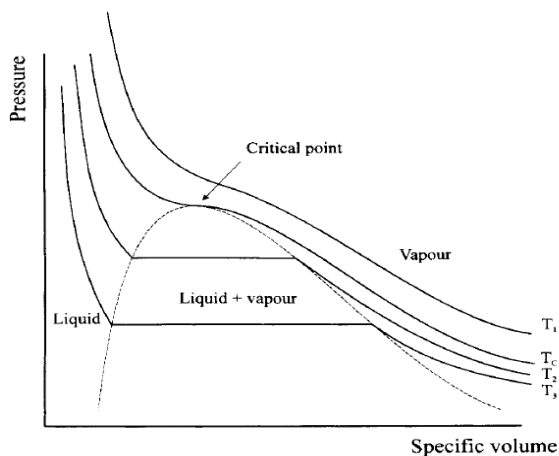


Figura 5.15 Comportamento da Pressão em função do volume específico de um fluido. Fonte: (WINTERBONE, 1997).

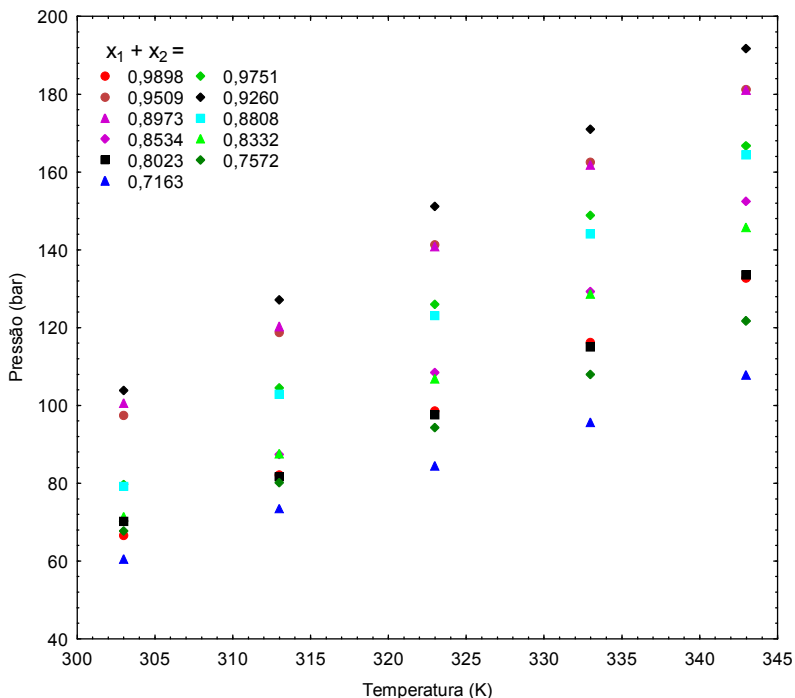


Figura 5.16 Diagrama P-T para o sistema ternário CO₂(1) + Etanol(2) + Ácido Linoléico(3).

Observa-se na Figura 5.16 que este sistema apresenta um comportamento de LCST (*lower critical solution temperature*). Nesta Figura a região acima das retas apresenta-se como um sistema homogêneo (unifásico) enquanto a região abaixo das retas apresenta-se como um sistema heterogêneo (bifásico). Assim, observa-se que para um valor de pressão constante, considerando-se uma composição fixa (representada por cada um das retas), o sistema deixa de ser unifásico e torna-se bifásico com o aumento da temperatura. Segundo van Konynenburg e Scott (1980) *Upper Critical Solution Temperatures* (UCSTs) ocorrem quando um sistema heterogêneo (duas fases) se torna um sistema homogêneo (uma fase) quando a temperatura é aumentada enquanto *Lower Critical Solution Temperatures* (LCSTs) ocorrem quando o sistema se torna bifásico quando a temperatura é aumentada.

5.3.3.4 Sistema Dióxido de Carbono(1) +Etanol(2)+ Ácido α -linolênico(3)

Como não foram encontrados na literatura dados de equilíbrio binário do ácido α -linolênico com o dióxido de carbono, foram realizadas algumas tentativas de coletar estes dados. Estas tentativas mostraram que para composições ricas em soluto, depois que a primeira transição ocorria, a transferência de massa entre as fases era muito lenta, de forma que impossibilitava a medida de uma nova transição de fases. Por isso, mediu-se somente os dados de equilíbrio de fases do sistema ternário composto pelo Dióxido de Carbono(1) +Etanol(2)+ Ácido α -linolênico(3)

Para este sistema as medidas experimentais foram realizadas em frações molares de CO₂ entre 81,70 a 99,95% e em temperaturas variando de 303 a 343K, medidas a cada 10K e totalizando cinco isotermas e pressões de 62,35 bar a 182,15 bar. Na Tabela 5.12 são apresentados os valores médios de duplicatas assim como o desvio padrão das pressões de transição para cada temperatura e a composição molar do sistema. Para este sistema foi observado apenas a ocorrência do ELV, com transições apenas do tipo ponto de bolha (PB)

Tabela 5.12 Resultados experimentais do comportamento de fases do sistema CO₂(1) +Etanol(2)+ Ácido α -linolênico(3)

<i>T</i> /K	<i>P</i> /bar	σ /bar	<i>T</i> /K	<i>P</i> /bar	σ /bar
	$z_1= 0,7996$			$z_1= 0,7224$	
	$z_2= 0,1999$			$z_2= 0,1806$	
	$z_3= 0,0005$			$z_3= 0,097$	
303	62,4	0,3	303	74,8	0,5
313	76,8	0,3	313	98,3	0,3
323	95,1	0,3	323	126,7	0,3
333	115,8	0,4	333	148,75	0,3
343	134,7	0,3	343	170,7	0,3
	$z_1= 0,7856$			$z_1= 0,7027$	
	$z_2= 0,1964$			$z_2= 0,1757$	
	$z_3= 0,0180$			$z_3= 0,1216$	
303	67,1	0,3	303	74,4	0,3
313	84,6	0,3	313	95,2	0,3
323	109,1	0,5	323	119,1	0,3
333	130,7	0,8	333	139,9	0,3
343	150,6	0,3	343	161,3	0,3

Continuação Tabela 5.12

<i>T</i> /K	<i>P</i> /bar	σ /bar	<i>T</i> /K	<i>P</i> /bar	σ /bar
	$z_1 = 0,7718$			$z_1 = 0,6832$	
	$z_2 = 0,1929$			$z_2 = 0,1708$	
	$z_3 = 0,0353$			$z_3 = 0,1460$	
303	84,05	0,3	303	74,2	0,3
313	106,6	0,3	313	92,2	0,3
323	129,1	0,8	323	112,2	0,8
333	152,0	0,7	333	131,3	0,5
343	171,8	0,4	343	152,2	0,4
	$z_1 = 0,7606$			$z_1 = 0,6640$	
	$z_2 = 0,1902$			$z_2 = 0,1660$	
	$z_3 = 0,0491$			$z_3 = 0,1700$	
303	94,0	0,4	303	72,2	0,3
313	116,0	0,3	313	88,7	0,3
323	137,8	0,3	323	103,0	0,3
333	160,4	0,3	333	123,2	0,3
343	181,5	0,3	343	141,8	0,3
	$z_1 = 0,7552$			$z_1 = 0,6536$	
	$z_2 = 0,1888$			$z_2 = 0,1634$	
	$z_3 = 0,0560$			$z_3 = 0,1830$	
303	92,2	0,3	303	67,8	0,5
313	115,0	0,3	313	84,3	0,3
323	138,5	0,3	323	102,9	0,3
333	162,2	0,4	333	121,2	0,3
343	182,2	0,3	343	140,6	0,3
	$z_1 = 0,7394$				
	$z_2 = 0,1849$				
	$z_3 = 0,0757$				
303	84,8	0,3			
313	107,9	0,4			
323	133,4	0,3			
333	154,8	0,6			
343	176,0	0,5			

Na Figura 5.17 é apresentado o comportamento da pressão em função da composição para o sistema dióxido de carbono(1) + etanol(2) + ácido α -linolênico(3) em temperaturas entre 303 e 343K em várias composições. Pode-se observar que as pressões de transição são afetadas tanto pela modificação da composição quanto pela alteração da

temperatura. Observa-se que as pressões de transição aumentam com o aumento da fração molar do solvente (CO_2 + etanol) até alcançarem um ponto de máximo entre as frações molares 0,9508 e 0,944 e então observa-se um decréscimo das pressões de transição. Nota-se também que a diminuição da temperatura acarreta a necessidade de uma pressão maior para que o sistema apresente-se totalmente miscível

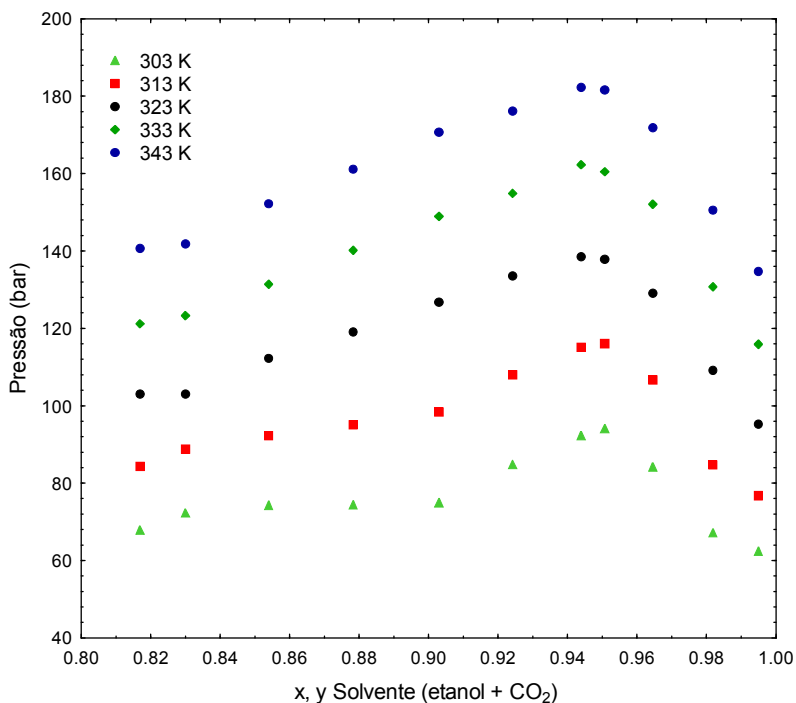


Figura 5.17 Diagrama P-x-y para o sistema ternário $\text{CO}_2(1)$ +Etanol(2)+ Ácido α -linolênico(3).

A Figura 5.18 apresenta o comportamento da pressão em função da temperatura para o sistema dióxido de carbono(1) +etanol(2)+ ácido α -linolênico(3) para as concentrações de 81,7% a 99,51% da mistura de solventes etanol e CO_2 .

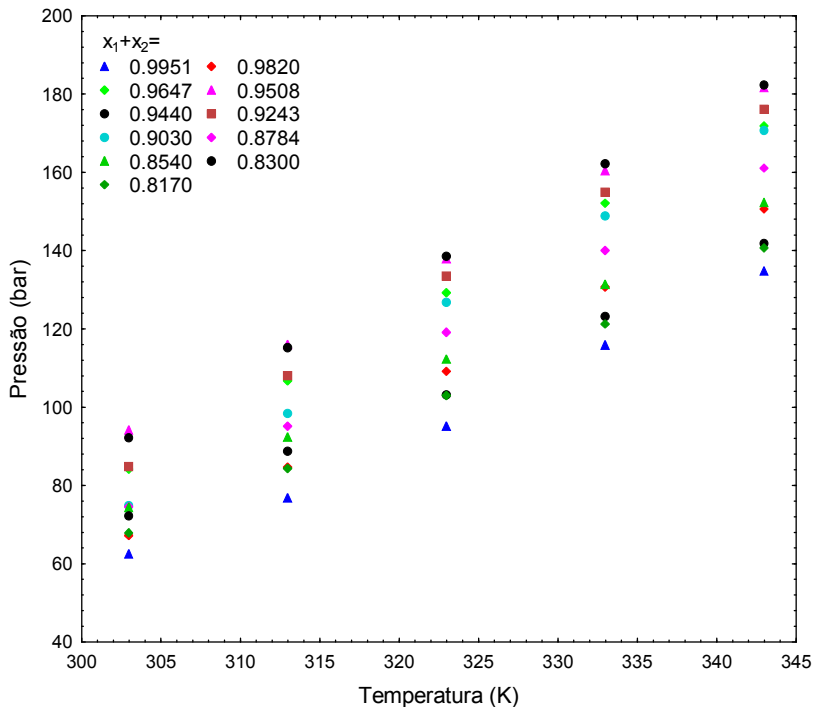


Figura 5.18 Diagrama P-T para o sistema ternário CO₂(1) +Etanol(2)+ Ácido α -linolênico(3).

Observa-se na Figura 5.18 que assim como o sistema anterior, este sistema apresenta um comportamento de LCST (*lower critical solution temperature*) já que o sistema homogêneo (uma fase) se torna heterogêneo (duas fases) com o aumento da temperatura (VAN KONYNENBURG; SCOTT, 1980).

Na Figura 5.19 é apresentada uma comparação do equilíbrio de fases entre os sistemas ternários sistema dióxido de carbono(1) +etanol(2)+ ácido α -linolênico(3) e o sistema dióxido de carbono(1)+etanol(2)+ ácido linolêico(3) para a isoterma de 343K.

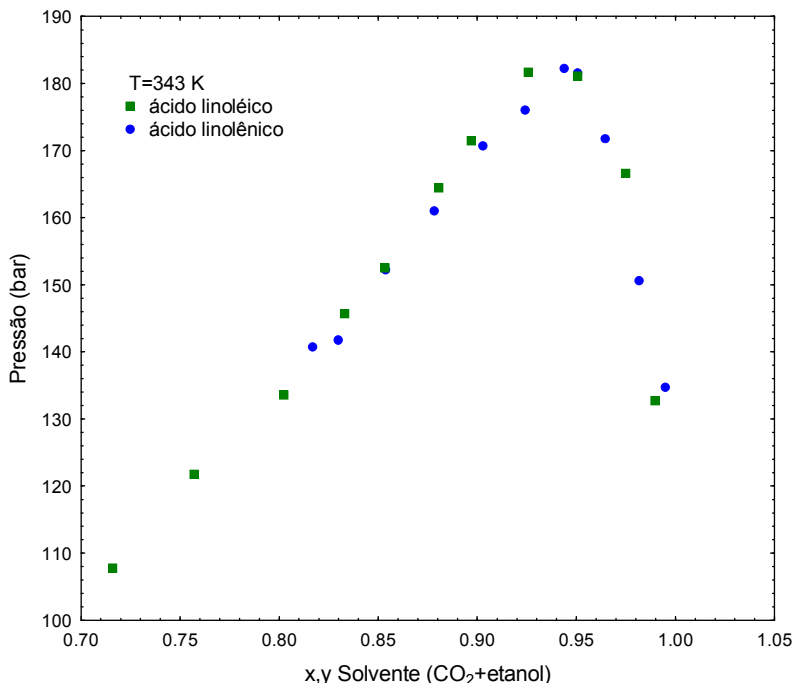


Figura 5.19 Comparação entre o comportamento de fases do ácido linoléico e α -linolênico na temperatura de 343K.

De acordo com a Figura 5.19, tanto para os sistemas ternários contendo dióxido de carbono(1) +etanol(2)+ ácido α -linolênico(3) e dióxido de carbono(1)+etanol(2)+ ácido linoléico(3) o comportamento de fases verificado apresenta analogia. Esta analogia no comportamento de fases deve-se provavelmente à semelhança entre a estrutura molecular destes dois ácidos graxos, uma vez que, a fórmula molecular tem apenas uma insaturação como diferença (Figura 5.20). Esses comportamentos similares dão uma idéia da dificuldade de separação destes dois compostos uma vez que tenderão a serem extraídos sob as mesmas condições.

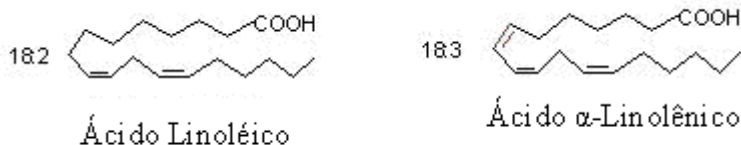


Figura 5.20 Ácidos α -linolênico e Linoléico.

5.3.3.5 Sistema Dióxido de Carbono(1) +Etanol(2)+ Ácido palmítico(3)

Para o sistema Dióxido de Carbono(1) +Etanol(2)+ Ácido palmítico(3) as medidas experimentais foram realizadas empregando-se frações molares de CO₂ entre 70,70 % a 98,01 % , em temperaturas variando de 303 a 343K e pressões de 83,4 bar a 200 bar. Na Tabela 5.13 são apresentados os valores médios dos resultados realizados em duplicatas assim como o desvio padrão das pressões de transição e o tipo de transição para cada temperatura e a composição molar do sistema. Pode-se verificar através desta tabela que, para este sistema foi observada a ocorrência de ESF (equilíbrio sólido-fluido), e ELV (equilíbrio líquido-vapor) com transições LV do tipo ponto de bolha (PB) e ponto de orvalho (PO).

A Tabela 5.13 apresenta os dados de equilíbrio Sólido-Fluido (S-F) e Líquido-Vapor (L-V) obtidos para o sistema dióxido de carbono(1) +etanol(2)+ ácido palmítico(3). Na Figura 5.21 é apresentado o equilíbrio LV em um diagrama de pressão em função da composição para temperaturas entre 303 e 343K em várias composições (O equilíbrio S-F é apresentado posteriormente na Figura 5.22).

Tabela 5.13 Resultados experimentais do comportamento de fases do sistema CO₂(1) +etanol(2)+ ácido palmítico(3).

T (K)	P(bar)	σ (bar)	P (bar)	T (K)	σ (K)
Transição V → L-V (PO)					
$z_1= 0,7841 \quad z_2= 0,1960 \quad z_3= 0,0199$					
303	67,0	0,3			
313	86,7	0,6			
323	108,6	0,3			
333	128,4	0,4			
343	148,4	0,3			
Transição L → L-V (PB)			Transição F → S-F		
$z_1= 0,7608 \quad z_2= 0,1902 \quad z_3= 0,0490$					
308	97,0	0,3	199,3	32,6	0,3
313	107,8	0,3	169,3	32,9	0,3
323	127,4	0,3	139,9	32,9	0,3
333	149,0	0,4	119,6	32,4	0,3
343	168,3	0,3	109,4	31,4	0,3
			104,4	32,4	0,3

Continuação da Tabela 5.13

T (K)	P(bar)	σ (bar)	P (bar)	T (K)	σ (K)
Transição V \rightarrow L-V (PO)			Transição F \rightarrow S-F		
$z_1 = 0,7396$			$z_2 = 0,1849$		
			$z_2 = 0,0755$		
310	106,6	0,3	199,1	35,8	0,3
313	111,4	0,3	169,5	35,6	0,3
323	130,8	0,3	139,9	35,1	0,3
333	148,6	0,3	120,0	34,9	0,3
343	167,1	0,3	109,8	34,6	0,3
			99,9	34,5	0,3
$z_1 = 0,7208$			$z_2 = 0,1802$		
			$z_3 = 0,0990$		
313	110,3	0,3	199,2	38,0	0,3
323	127,7	0,3	169,5	37,7	0,4
333	147,8	0,3	139,7	37,2	0,4
343	167,0	0,7	120,2	36,2	0,6
			110,2	36,8	0,8
$z_1 = 0,7048$			$z_2 = 0,1762$		
			$z_3 = 0,1190$		
313	99,9	0,3	199,4	39,1	0,3
323	118,6	0,3	169,4	38,7	0,3
333	137,5	0,3	139,9	38,4	0,3
343	154,5	0,3	119,8	38,1	0,3
			100,0	37,3	0,3
$z_1 = 0,6832$			$z_2 = 0,1708$		
			$z_3 = 0,1460$		
313	87,6	0,3	199,2	40,8	0,3
318	97,4	0,3	169,4	39,8	0,3
323	104,7	0,3	139,5	39,3	0,2
333	123,4	0,3	119,6	38,8	0,3
343	141,2	0,3	104,4	38,8	0,3
			89,4	39,1	0,3
$z_1 = 0,6480$			$z_2 = 0,1620$		
			$z_3 = 0,1900$		
318	91,8	0,3	199,3	42,4	0,4
323	98,7	0,6	168,9	41,9	0,1
333	114,2	0,3	139,4	41,5	0,3
343	127,4	0,3	119,4	41,0	0,3

Continuação da Tabela 5.13.

T (K)	P(bar)	σ (bar)	P (bar)	T (K)	σ (K)
Transição V \rightarrow L-V (PO)			Transição F \rightarrow S-F		
$z_1 = 0,6480$			$z_2 = 0,1620$		
			$z_3 = 0,1900$		
			109,3	40,8	0,3
			94,6	40,8	0,3
$z_1 = 0,5970$			$z_2 = 0,1493$		
			$z_3 = 0,2537$		
323	87,8	0,3	199,0	46,1	0,3
333	99,6	0,3	169,3	45,7	0,3
343	110,0	0,3	139,5	44,5	0,3
			119,8	44,5	0,3
			99,9	44,2	0,3
			90,5	43,9	0,3
$z_1 = 0,5656$			$z_2 = 0,1414$		
			$z_3 = 0,2930$		
323	83,4	0,3	198,8	47,8	0,3
333	94,6	0,3	169,1	46,4	0,6
343	104,8	0,3	138,9	46,0	0,3
			119,2	45,2	0,3
			109,1	45,5	0,3
			94,2	45,5	0,3
			84,4	45,2	0,3

Também neste sistema pode-se observar que as pressões de transição são afetadas tanto pela modificação da composição quanto pela alteração da temperatura. Observa-se que as pressões de transição aumentam com o aumento da fração molar do solvente ($\text{CO}_2 + \text{etanol}$) até alcançarem um ponto de máximo entre as frações molares 0,90 e 0,95 e então se observa um decréscimo das pressões de transição. Nota-se também que a diminuição da temperatura acarreta a necessidade de uma pressão maior para que o sistema apresente-se totalmente miscível comportamento característico de um sistema de LCST (*lower critical solution temperature*).

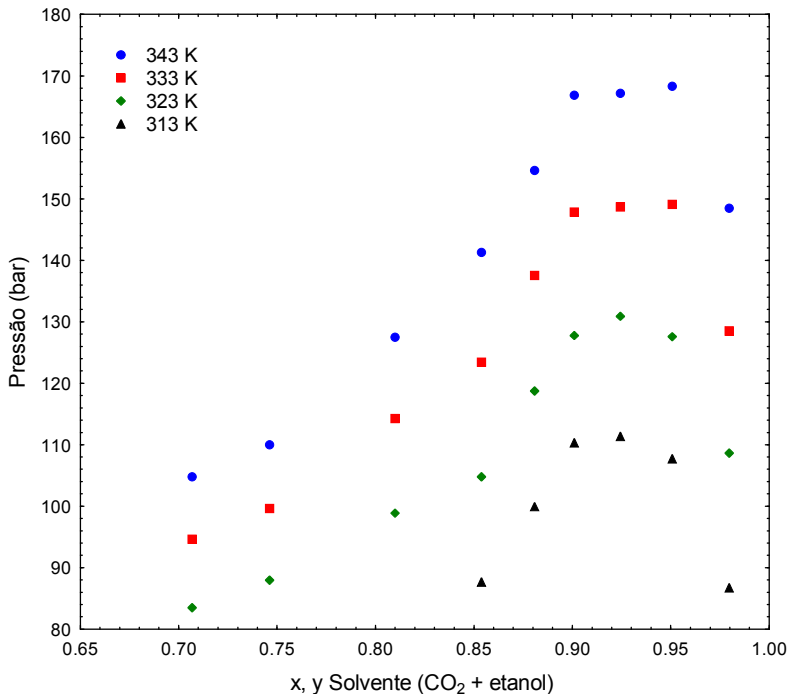


Figura 5.21 Diagrama P-x-y para o sistema ternário dióxido de carbono(1)+etanol(2)+ ácido palmítico(3).

A Figura 5.22 apresenta as isopleias em um diagrama PT de equilíbrio L-S, S-F, e S-L-V. Para este sistema foram realizadas medidas de equilíbrio para valores de composição global de ácido palmítico de 0,05 a 0,30 e temperaturas de 303 K a 343 K.

Observa-se na Figura 5.22 que o surgimento da fase sólida, representada pela seqüência de pontos paralelos à ordenada (Transição S-F), ocorre a temperaturas mais elevadas de acordo com o aumento da concentração global de ácido palmítico no sistema. A linha azul foi desenhada com o objetivo de ajudar na visualização do comportamento de fases, transições sólido-fluido (S-F) e líquido-vapor (L-V), para o ensaio em que a fração de ácido palmítico é de 0,20 molar.

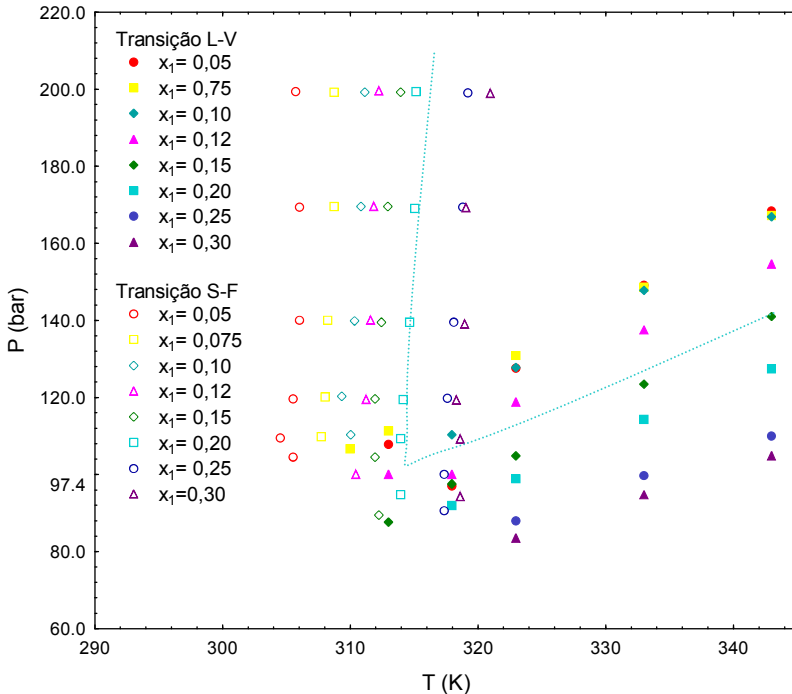


Figura 5.22 Diagrama P-T para o sistema ternário dióxido de carbono(1)+etanol(2)+ ácido palmítico(3).* A linha azul desenhada no gráfica objetiva somente o auxílio na visualização e entendimento.

Na Figura 5.23 é apresentada uma comparação do equilíbrio de fases entre os sistemas ternários sistema dióxido de carbono(1) +etanol(2)+ ácido α -linolênico(3), sistema dióxido de carbono(1)+etanol(2)+ ácido linoléico(3) e sistema dióxido de carbono(1)+etanol(2)+ ácido palmítico(3).

De acordo com a Figura 5.23, o comportamento de fases verificado para os três sistemas ternários apresenta analogia. Esta analogia no comportamento de fases se deve provavelmente à semelhança entre a estrutura molecular dos três ácidos graxos, uma vez que suas estruturas moleculares são similares e pertencem à mesma função química. Observa-se também que as pressões de transição observadas para o ácido palmítico são ligeiramente inferiores às observadas para os ácidos graxos linoléico e α -linolênico. Isso provavelmente se deve ao menor peso molecular do ácido palmítico se comparado aos ácidos linoléico e α -linolênico.

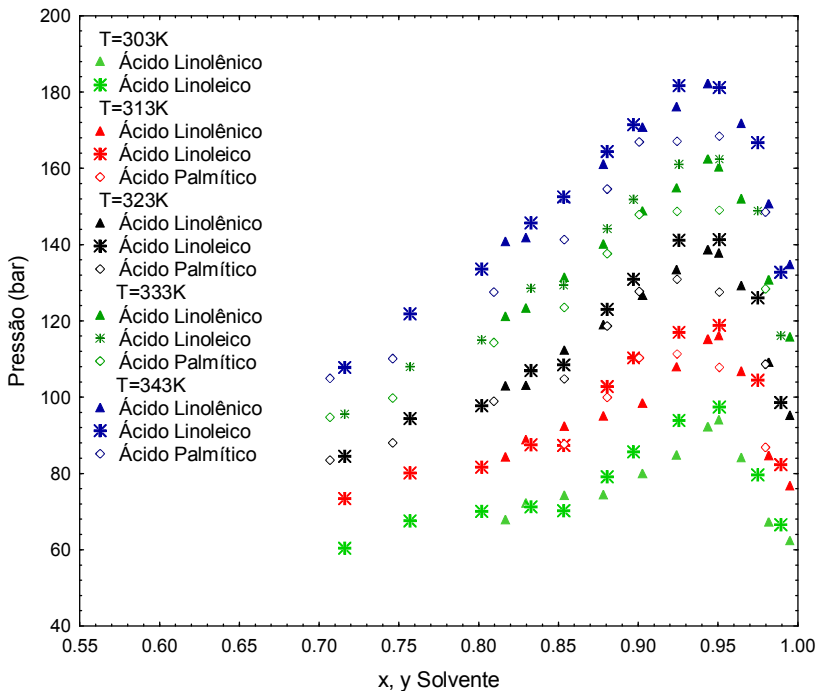


Figura 5.23 Comparação entre o comportamento de fases dos três ácidos graxos estudados.

5.3.3.6 Modelagem do Equilíbrio de Fases do sistema Dióxido de Carbono(1) + Etanol(2) + Ácido palmítico(3)

A modelagem do equilíbrio de fases do sistema ternário composto por dióxido de carbono(1) + etanol(2) + ácido palmítico(3) foi realizada utilizando-se parâmetros de interação k_{ij} e l_{ij} para o sistema binário dióxido de carbono(1)+ etanol(2) obtidos da literatura. A Tabela 5.14 mostra os parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} utilizados no cálculo do equilíbrio S-L e L-V para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol(2) + ácido palmítico(3) bem como os parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} ajustados a partir dos dados deste trabalho para o binário dióxido de carbono(1) + ácido palmítico(3). Para o binário etanol (2) + ácido palmítico(3) os parâmetros de interação binária foram considerados iguais a zero. As propriedades dos compostos utilizadas na modelagem do equilíbrio de fases estão listadas no Anexo D.

As Figuras 5.24 a 5.26 mostram os diagramas PT para as diferentes composições onde são comparados os dados experimentais e modelados empregando-se a EDE de Peng Robinson para as transições sólido-líquido (SL) e líquido-vapor (LV) e para o equilíbrio sólido-líquido-vapor (ESLV) para o sistema Dióxido de Carbono(1) +Etanol(2)+ Ácido palmítico(3).

Tabela 5.14 Parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} utilizados no cálculo do equilíbrio S-L e L-V para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol(2) + ácido palmítico(3).

Sistema	k_{ij}	l_{ij}
CO ₂ (1)+ etanol (2) ¹	0,0703	-0,0262
CO ₂ (1)+ácido palmítico (3) ²	0,09073	0,01962

¹ Borges et al. (2007).

² Ajustado a partir dos dados experimentais deste trabalho.

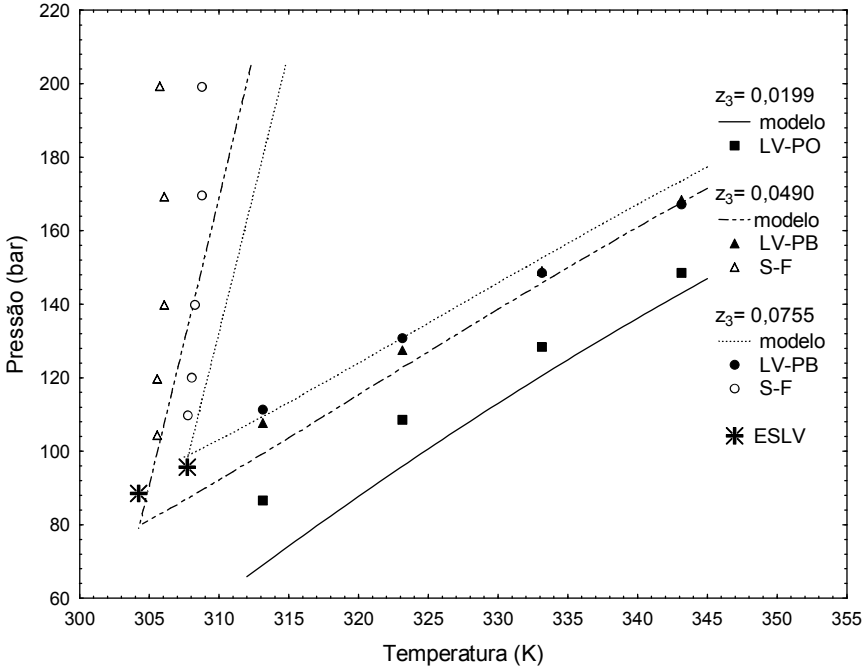


Figura 5.24 Diagrama PT das do equilíbrio SL, LV e SLV para o sistema ternário de CO₂(1) + etanol(2) + ácido palmítico(3) para as composições globais de ácido palmítico: $z_3 = 0,0199$; $z_3 = 0,0490$ e $z_3 = 0,0755$.

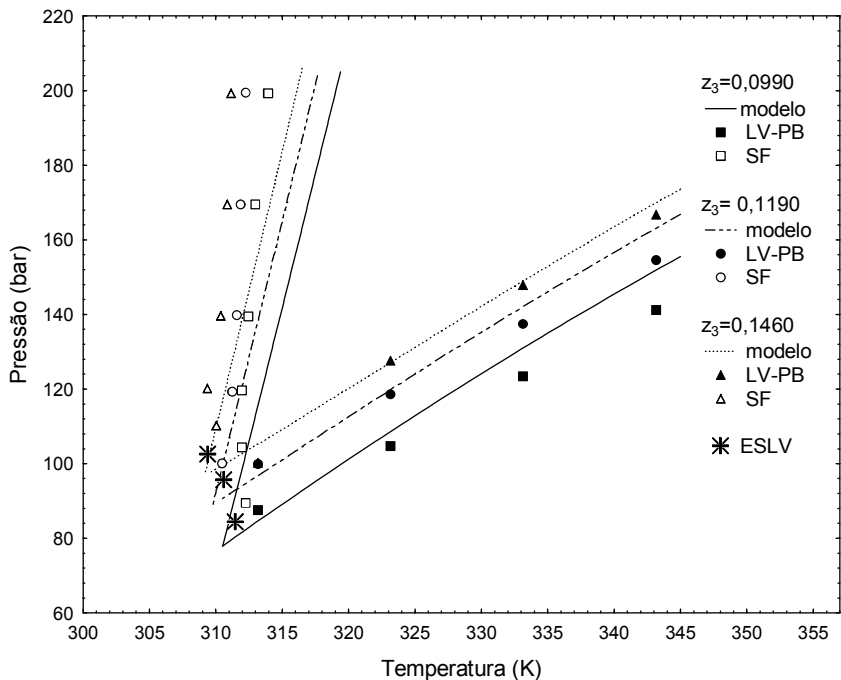


Figura 5.25 Diagrama PT das do equilíbrio SL, LV e SLV para o sistema ternário de $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(2) + \text{ácido palmítico}(3)$ para as composições globais de ácido palmítico: $z_3=0,0990$; $z_3=0,1190$ e $z_3=0,1460$.

Cabe lembrar que os pontos de equilíbrio SLV foram obtidos por inferência a partir da interseção das curvas de equilíbrio L-V e S-F conforme descrito no item 4.8.4 e seus valores são apresentados na Tabela 5.15.

A observação das Figuras 5.24 a 5.26 indica que o modelo de Peng Robinson descreveu bem o comportamento do equilíbrio L-V tanto para o ponto de bolha quanto para o ponto de orvalho. No entanto, nota-se desvios acentuados no equilíbrio S-L que aumentam com o aumento da pressão. Isso se deve provavelmente às aproximações de propriedades dos componentes puros como T_c , P_c e ω (calculados por métodos de estimativa) e simplificações das assumidas neste trabalho (como k_{23} e l_{23} igual a zero) devido à ausência de dados experimentais que permitissem cálculos mais apurados.

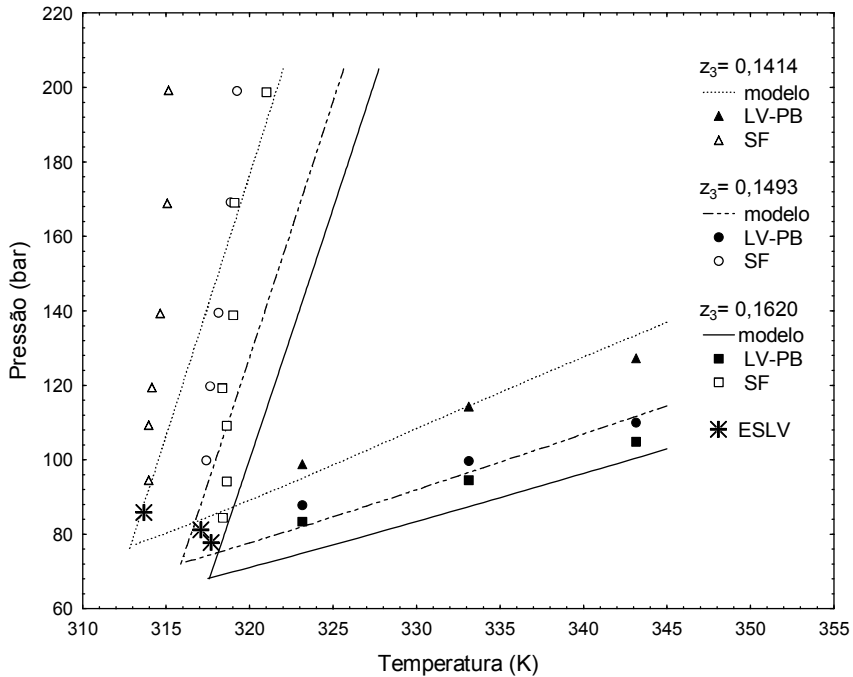


Figura 5.26 Diagrama PT das do equilíbrio SL, LV e SLV para o sistema ternário de $\text{CO}_2(1)$ + etanol(2) + ácido palmítico(3) para as composições globais de ácido palmítico: $z_1 = 0,1414$; $z_1 = 0,1493$ e $z_1 = 0,1620$.

Na Tabela 5.15 e nas Figuras 5.24 a 5.26 percebe-se que há um aumento da pressão e da temperatura do equilíbrio S-L-V em função da diminuição da concentração global da mistura de solventes no sistema até se alcançar uma composição global de CO_2 de $z_1 = 0,7208$. Para composições de solventes mais baixas que esta, observa-se uma tendência de diminuição da pressão e aumento da temperatura de equilíbrio S-L-V em função da diminuição da concentração global da mistura de solventes.

Tabela 5.15 Pontos do equilíbrio S-L-V calculados pelo método da interseção para cada composição global (z) de ácido palmítico.

z_3	T (K)	P (bar)
0,0490	304,2	88,6
0,0755	307,7	95,7
0,0990	309,4	102,5
0,1190	310,6	95,7
0,1460	311,5	84,4
0,1900	313,7	85,7
0,2537	317,1	81,2
0,2930	317,7	77,7

Este aumento da temperatura de equilíbrio SLV também pode ser observado na Figura 5.27 que mostra os pontos de equilíbrio Sólido-Líquido-Vapor para cada fração de ácido palmítico estudada.

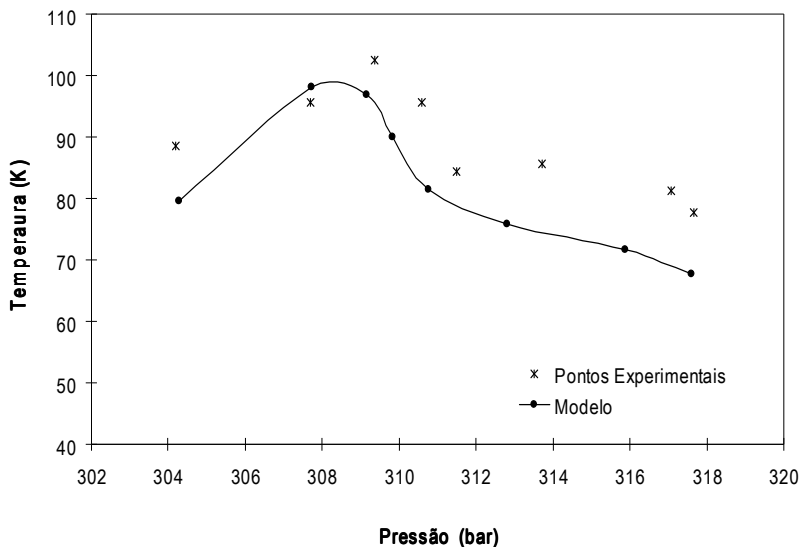


Figura 5.27 Diagrama PT mostrando a curva de equilíbrio SLV para o sistema ternário CO_2 + etanol+ ácido palmítico.

O sistema ternário Dióxido de Carbono(1) +Etanol(2)+ Ácido palmítico(3) não apresenta a ocorrência de UCEP e LCEP (McHUGH; KRUKONIS, 1994), uma vez que a temperatura crítica da mistura de etanol e dióxido de carbono (1:4) (utilizada como solvente) obtida por média ponderada é 346,06 K maior que a temperatura de fusão do ácido palmítico (335 K- Anexo D). Assim, este sistema segue o comportamento do primeiro grupo descrito na seção 3.5.3 e a curva de equilíbrio SLV para o sistema ternário em questão, apresentada na Figura 5.27, é contínua. Para melhor entendimento da Figura 5.27 deve-se observar a sua similaridade com relação à Figura 3.6 da seção 3.5.3 que apresenta o comportamento se sistemas do primeiro grupo (McHUGH; KRUKONIS, 1994). A diferença no formato da curva deve-se provavelmente á pequenas variações associadas aos erros experimentais.

5.3.3.7 Modelagem do Equilíbrio de Fases L-V dos Ácidos Graxos Linoléico e α -linolênico

Para a modelagem do equilíbrio de fases dos sistemas ternários compostos por CO₂ (1) + etanol (2) + ácido linoléico (3) e dióxido de carbono (1) + etanol(2) + ácido linoléico(3) os parâmetros de interação (k_{ij} e l_{ij}) para o binário CO₂ (1)+ etanol(2) foram obtidos da literatura e os parâmetros de interação para os binários CO₂ (1) + ácido graxo (3) e etanol (2) + ácido graxo (3) foram obtidos a partir do ajuste à curva. As propriedades dos compostos, utilizadas na modelagem, estão listadas no Anexo C.

Os parâmetros de interação binária modelagem do equilíbrio de fases do sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol(2) + ácido linoléico(3) para a temperatura de 343 K são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 Parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} para os binários CO₂ (1)+ etanol(2) e CO₂ (1) + ácido linoléico (3) a 343 K.

Sistema Binário	k_{ij}	l_{ij}
CO ₂ (1)+ etanol (2) ¹	0,0703	-0,0262
CO ₂ (1)+ ácido linoléico (3) ²	0,0307	-0.00351
etanol (1)+ ácido linoléico (3) ²	-0,0268	0,1437

¹ Borges et al. (2007)

² Obtidos a partir do ajuste ao dados experimentais deste trabalho.

A Figura 5.28 apresenta a tentativa de descrever o equilíbrio de fases do sistema ternário utilizando-se o modelo de Peng Robinson. Nesta Figura,

pode-se observar que o modelo de Peng Robinson descreveu satisfatoriamente o equilíbrio de fases do sistema ternário até alcançar o ponto de máximo da curva de equilíbrio. A partir deste ponto observa-se uma inconsistência na descrição do sistema pelo modelo, o que pode ser observado pela descontinuidade na curva. Esse resultado pode ser decorrente da dificuldade de se obter dados precisos com relação às propriedades das substâncias devido à ausência de dados experimentais na literatura ou de limitações inerentes ao modelo.

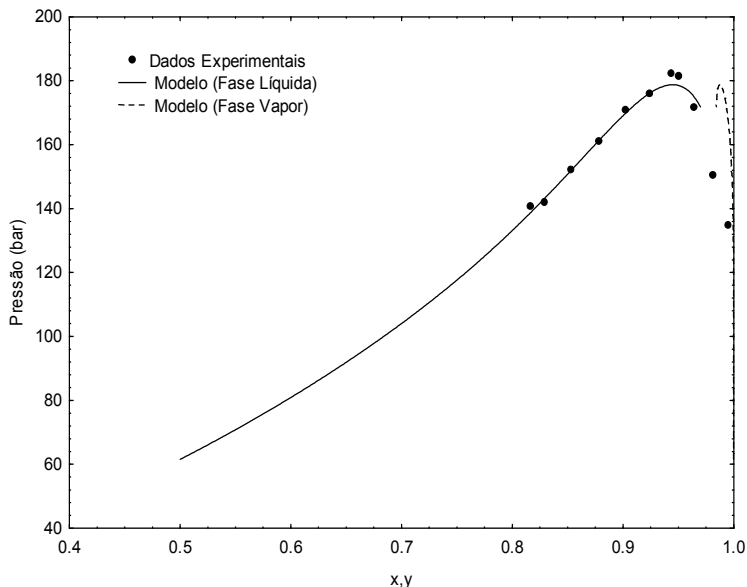


Figura 5.28 Diagrama Pxy para o sistema CO₂(1)+Etanol(2)+Ácido α -linolênico(3) a 343K.

Segundo Tochigi et al. (1998), para o cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões, as equações cúbicas de estado, tais como a de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong com regras de mistura convencionais, tem sido largamente utilizadas. No entanto, a precisão deste método é limitada aos sistemas contendo substâncias não-polares e/ou substâncias fracamente polar. Ainda, segundo Jaubert e Coniglio (1999) as equações de estado cúbicas não são capazes de correlacionar apropriadamente propriedades de misturas polares e associativas. Assim, sugere-se que outras estratégias de cálculo para equilíbrio de fases a altas pressões sejam utilizadas como a utilização da equação de Peng-Robinson com termo de associação ou ainda, modelos de perturbação como o SAFT (*Statistical*

Associating Fluid Theory) apresentado por Chapman *et al.* (1989 e 1990) e Huang e Radosz (1990 e 1991) que tem como base a Teoria da Perturbação Termodinâmica de Primeira ordem (TPT1) de Wertheim (1987). A essência desta teoria de Wertheim é que a energia livre de Helmholtz residual é dada a partir de expressões que não consideram apenas os efeitos das forças de repulsão e dispersão, mas também levam em consideração outros dois efeitos: agregação por ligações químicas (formação de cadeias estáveis) e a associação e/ou solvatação (pontes de hidrogênio). Essa consideração é extremamente útil no caso dos sistemas estudados neste trabalho já que o etanol, uma vez empregado como co-solvente, interage fortemente com a cabeça polar dos ácidos graxos, especialmente através de pontes de hidrogênio (ZHONG *et al.*, 1997).

O equilíbrio de fases do sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol(2) + ácido linoléico(3) apresentou resultados similares que, por isso, não são apresentados.

5.3.4 Conclusões

Neste trabalho estudou-se o comportamento de fases em sistemas ternários contendo ácidos graxos (palmitico, linoléico e α -linolênico) e óleo de casca de banana em dióxido de carbono e etanol. Nestes sistemas foram verificados diversos tipos de equilíbrio, a citar: líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-líquido-vapor, sólido-fluido e sólido-líquido-vapor.

Verificou-se também o perfil de ácidos graxos obtidos para a extração supercrítica da casca de banana e observou-se quantidades significativas de ácidos graxos insaturados, principalmente linoleico e α -linolênico que juntos representam cerca de 49% do total de ácidos graxos caracterizando a casca de banana como fonte destes compostos, o que justifica o estudo do equilíbrio de fases visando o fracionamento dos seus compostos.

No comportamento de fases do sistema ternário do óleo de casca de banana observou-se a existência de um *crossover* na região entre 96,61% e 96,98% de solvente para as curvas de transição líquido-líquido entre as pressões de 200 e 220 bar.

O comportamento de fases LV dos sistemas ternários de ácidos graxos estudado neste trabalho apresentou analogia. Esta analogia deve-se muito provavelmente ao fato de que a estrutura molecular dos compostos é semelhante. Entretanto, pode-se observar que as pressões de transição para o sistema CO₂+ etanol + ácido palmítico são menores, quando comparadas com as medidas dos outros dois ácidos graxos, provavelmente devido ao seu menor peso molecular.

Todos os sistemas estudados apresentaram um comportamento de LCST (*lower critical solution temperature*).

Para o sistema ternário do ácido palmítico foi observada a ocorrência do ESLV (equilíbrio sólido-líquido-vapor), com transições LV do tipo ponto de bolha (PB) e ponto de orvalho (PO).

Ainda, salienta-se a importância do equilíbrio de fases dos sistemas aqui estudados para a descrição do sistema multicomponente que é o óleo de casca de banana bem como da descrição de outros óleos que contenham tais compostos. No entanto, sabe-se que este é um estudo inicial que abrange uma classe de compostos presentes na casca de banana. Estudos de equilíbrio de fases complementares que incluam outros compostos como triglicerídeos, fenólicos, ceras, dentre outros, são necessários para que o fracionamento seja possível.

Além disso, os dados de equilíbrio de fases do ácido palmítico, ácido linoléico e ácido α -linolênico podem auxiliar na descrição do sistema multicomponente representado por qualquer óleo que os contenha.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos para a casca de banana *in natura* para as extrações convencionais como a maceração e extração aquosa apresentaram maiores resultados no que se refere ao rendimento, à atividade antioxidante e ao teor de fenólicos. No entanto, as características físicas do extrato obtido pelo método de secagem ao sol e a praticidade da sua utilização na indústria juntamente com os baixos custos envolvidos qualificam a secagem ao sol como o pré-tratamento mais adequado para a obtenção do extrato da casca de banana. No que diz respeito ao método de extração, as características de operação da extração supercrítica que permite a obtenção de um extrato livre de resíduos num tempo de operação adequado e com baixas temperaturas de operação fizeram com que este fosse o método escolhido para obtenção do extrato para ser usado nos estudos subsequentes.

Após a avaliação do rendimento da extração supercrítica observou-se que os maiores rendimentos que se apresentaram significativamente iguais foram obtidos para as pressões de 200 bar e 300 bar e temperaturas de 40°C e 50°C. Utilizando-se o extrato obtido a 200 bar e 40°C para a determinação do equilíbrio de fases do óleo da casca de banana e de alguns de seus componentes. A modelagem das curvas de extração supercrítica cujo objetivo é determinar os parâmetros ajustáveis dos modelos a fim de que estes sejam mantidos constantes na transposição de escala para, então, se desenvolver o projeto do processo em maior escala, mostrou que o modelo que melhor se ajustou às curvas de ESC de óleo de casca de banana foi o modelo de Sovová (1994) enquanto o modelo LM de Martínez et al. (2003) também apresentou bons resultados. Os modelos de Crank (1975) e Empírico apresentaram os piores resultados, provavelmente devido à sua menor versatilidade já que só possuem um parâmetro ajustável.

A análise do perfil de ácidos graxos, por sua vez, demonstrou que os ácidos graxos palmítico, linoléico e α -linolênico são os ácidos graxos majoritários presentes no óleo da casca de banana. Estes foram os componentes da casca de banana selecionados para determinação do equilíbrio de fases objetivando-se o seu fracionamento.

No que diz respeito a modelagem matemática, observou-se que a EDE de Peng Robinson com regra de mistura quadrática de van der Waals descreveu bem o equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário composto pelo CO₂+ etanol+ ácido palmítico enquanto observaram-se desvios na descrição do equilíbrio sólido-fluido. Para os sistemas ternários CO₂+ etanol+ ácido linoléico e CO₂+ etanol+ ácido α -linolênico observou-se a necessidade de se utilizar outros tipos de estratégias de cálculo para a

representação do equilíbrio de fases, a citar o modelo de perturbação SAFT, a equação de Peng-Robinson com termo de associação, dentre outros.

De forma geral, salienta-se que os resultados de equilíbrio de fases apresentados neste trabalho são importantes para a separação de compostos biologicamente ativos tais como os ácidos graxos polinsaturados linoléico e α -linolênico, presentes no extrato da casca de banana já que o equilíbrio de fases termodinâmico pode apontar os limites para a transferência de massa entre diferentes fases. É na diferença na composição das fases em equilíbrio (dado de solubilidade) ou na taxa de transferência de massa dos constituintes da mistura que se baseiam muitas operações unitárias a extração supercrítica e operações unitárias de fracionamento. Além disso, este parece ser o primeiro trabalho a reportar dados de equilíbrio de fases de tais compostos em dióxido de carbono supercrítico utilizando um co-solvente. No entanto, o extrato de casca de banana possui uma grande variedade de constituintes tais como carotenóides, flavonóides, ceras, triglicerídeos e compostos esteroidais. Por isso, estudos mais aprofundados que contemplem o equilíbrio de fases de tais compostos são necessários para que sejam obtidos os parâmetros que permitam o fracionamento do extrato de casca de banana.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGHEL, N.; YAMINI, Y.; HADJIAKHOONDI, A.; POURMORTAZAVI, S.M. Supercritical carbon dioxide extraction of *Mentha pulegium* L. essential oil. **Talanta**. v. 62, p. 407-411, 2004.
- AGRIANUAL. **Anuário da Agricultura Brasileira**. São Paulo: FNP. p. 378 – 386, 2008.
- ALMEIDA, P. P. de. **Extração de Óleo Essencial de Hortelã (*Mentha spicata* L.) com Misturas de Solventes a alta Pressão**. 2006. 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- ANDRADE, C., A.; COSTA, C., K.; BORA, K.; MIGUEL, M., D.; MIGUEL, O., G.; KERBERI, V. A. Determinação do conteúdo fenólico e avaliação da atividade antioxidante de *Acacia podalyriifolia* A. Cunn. ex G. Don, Leguminosae-mimosoideae. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. v. 17, n. 2, p 231-235, 2007.
- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; DE REUCK, K. M. **International thermodynamic tables of the fluid state: Carbon dioxide**. Oxford: Pergamon Press, 1976.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science and Technology**. v. 47, p 185–190, 2004.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 2. ed., Viçosa: UFV, 1999.
- ARAÚJO, M. E.; MEIRELES, M. A. A. Improving phase equilibrium calculation with the Peng–Robinson EOS for fats and oils related compounds/supercritical CO₂ systems. **Fluid Phase Equilibria**. v. 169, p. 49-64, 2000.

- A.O.A.C. – Association of Official Agricultural Chemists. **Official methods of analysis**. 11 ed. Washington. D>C> 1141, 1990.
- AWAD, A. B.; FINK, C. S. Phytosterols as anticancer dietary components: evidence and mechanism of action. **Journal of Nutrition**. 130, p. 2127-2130. 2000.
- BALBACH, A.; BOARIM, D. S. F. **As frutas na medicina natural**. São Paulo: Vida Plena, 1992.
- BAKRY, F.; CARREL, F.; CARUANA, M. L.; COTE, F. X.; JENNY, C.; TEZENAS, D. H. **Les bananiers. Amélioration des plantes tropicales**, CIRAD-ORSTOM, p. 109– 139, 1997.
- BARDIYA, N.; SOMAYAJI, K. Biomethanation of banana peel and pineapple waste. **Bioresource Technology**. v. 58, p. 73–76, 1996.
- BELLO-PEREZ, L. A.; PANO DE LEON, Y.; AGAMA-ACEVO, E.,; PAREDES-LOPEZ, O. Isolation and partial characterization of amaranth and banana starches. **Starch/Staerke**. v. 50, p 409–413, 1998.
- BENDER, J. P. **Equilíbrio de Fases de Polímeros Biocompatíveis e Monômeros: Dados Experimentais e Modelagem**. Dissertação de mestrado, Departamento de Ciências Agrárias, Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos, URI- Campus de Erechim, 2008.
- BERTAKIS, E.; LEMONIS, I.; KATSOUFIS, S.; VOUSAS, E.; DOHRN, R.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Measurement and thermodynamic modeling of solid–liquid–gas equilibrium of some organic compounds in the presence of CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 41, p 238-245, 2007.
- BISCAIA, D. **Comparação Entre tecnologia supercrítica e técnicas convencionais de extração para obtenção de extratos de própolis avaliados através de suas propriedades biológicas**. 2007. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

- BHARATH, R.; INOMATA, H.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Phase Equilibrium Study for the Separation and Fractionation of Fatty Oil Components Using Supercritical Carbon Dioxide **Fluid Phase Equilibria**, v. 81, p 307–320, 1992.
- BHARATH, R.; YAMANE, S.; INOMATA, H.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Phase equilibria of supercritical CO₂ - fatty oil component binary systems. **Fluid Phase Equilibria**. v. 83, p 183-192, 1993.
- BORGES, G. R.; JUNGES, A.; FRANCESCHI, E.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J.V.; DARIVA, C. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data for Systems Involving Carbon Dioxide + Organic Solvent + β -Carotene. **Journal of chemical and engineering data**. v., 52, p 1437-1441, 2007
- BRUNNER, G. **Gas Extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation process**. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, Springer, p. 387, 1994.
- BYERS, J. A. Catálogo Phenomenex. Disponível em: <http://www.phenomenex.com/phen/Doc/z366.pdf>. Acesso em 15.mai.2008.
- CAMPESTRE. Indústria e comércio de óleos vegetais Ltda. Disponível em: www.campestre.com.br. Acesso em: 26.dez.2008.
- CAMPOS, L. M. A. S.; MICHIELIN, E. M. Z., DANIELSKI, L.; FERREIRA, S. R.S. Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (*Calendula officinalis*) oleoresin. **J. of Supercritical Fluids**. v.34, p.163–170, 2005.
- CAMPOS, L. M. A. S. **Obtenção de Extratos de Bagaço de Uva Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera*): Parâmetros de Processo e Modelagem Matemática**. 2005. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

- CARVALHO Jr, R. N. de. **Obtenção de extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo**. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, Campinas, Brasil, 2000.
- CASTRO, F.A. **Banana Chips**. Fortaleza: NUTEC, Stylus 1985.
- CEPA, Instituto. **Perspectivas para a Agricultura Familiar. Horizonte 2010**. Secretaria de Estado do desenvolvimento Rural e da Agricultura. Maio, 2004.
- CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K.E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. New reference equation of state for associating liquids. **Industrial & Chemistry Engineering Research**. v. 29, p. 1709 – 1721, 1990.
- CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K.E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. **Fluid phase Equilibria**. v. 52, p. 31 - 38, 1989.
- CHEN, C.; CHANG, C.J; YANG, P. Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with linoleic acid, α -tocoferol, and triolein at elevated pressures. **Fluid Phase Equilibria**. v. 175, p. 107-115, 2000.
- CONNOR, W.E.; NEURINGER, M.; REISBICK, S. Essential fatty acids: the importance of n-3 fatty acids in the retina and brain. **Nutrition Review**. v. 50, p 21–29, 1992.
- CORAZZA, M. L., **Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional para a Oxidação do Limoneno em CO₂-SC**. Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM), Maringá - PR, 2002.
- CORAZZA, M. L. **Um estudo sobre o Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido-Vapor a altas Pressões**. Dissertação de Doutorado (Doutor em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Mestrado em

Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM), Maringá - PR, 2004.

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

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

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

CYGNAROWICZ, M.L.; SEIDER, W.D. IN: BRUNO, T.J.; ELY, J.F. **Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications**. 1^a ed. Boca Raton, Florida : CRC Press. Inc, 11, 1991, p 383-403.

DANIELSKI, L.; MICHIELIN, E.M.Z.; FERREIRA, S.R.S. Horsetail (*Equisetum giganteum* L.) oleoresin and supercritical CO₂: Experimental solubility and empirical data correlation. **Journal of Food Engineering**. v.78, p. 1054-1059, 2007.

DARIVA, C., **Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Prolipropenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT**. Tese de Doutorado (Doutor em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química PEQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro - RJ, 2000.

DAVEY, M.W.; KEULEMANS, J.; SWENNEN, R. Methods for the efficient quantification of fruit provitamin A contents. **Journal of Chromatography A**. v. 1136, p. 176-184, 2006.

- DE LA FUENTE, J. C. B.; MABE, G. D.; BRIGNOLE, E. A.; BOTTINI, S. B., Phase Equilibria In Binary Mixtures of Ethane and Propane with Sunflower Oil. **Fluid Phase Equilibria**. v. 101, p. 247 – 257, 1994.
- DEMIRBAS, A. Thermal Degradation of Fatty Acids in Biodiesel Production by Supercritical Methanol. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 25, n. 1, p 63-70, 2007.
- DÍAZ-REINOSO, B.; MOURE, A.; DOMÍNGUES, H.; PARAJÓ, J.C. Supercritical CO₂ Extration and Purification of Compounds with Antioxidant Activity. **Journal of Agricultural Food Chemistry**. v.54, p. 2441-2469, 2006.
- DIEFENBACHER, A; TURK, M. Phase Equilibria of Organic Solid Solutes and Supercritical Fluids With Respect to the RESS Process. **Journal of Supercritical fluids**. v. 22, p 175-184, 2002.
- DJERIDANE, A.; YOUSFI, M.; NADJEMI, B.; BOUTASSOUNA, D.; STOCKER, P.; VIDAL, N. Antioxidant activity of some Algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. **Food Chemistry**. v.97, p.654-660, 2006.
- DOHRN, R. **Berechnung von Phasengleichgewichten**; Vieweg Verlag: Braunschweig / Wiesbaden, Germany, 1994.
- DOHRN, R.; BRUNNER, G., High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**. v. 106, n. 1-2, p. 213-282, 1995.
- EMAGA, T, H; ANDRIANAIVO, R, H; WATHELET, B; TCHANGO, J, T; PAQUOT, M. Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical composition of banana and plaintais peels. **Food Chemistry**. v.103, p. 590-600, 2007.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia40/AG01/Abertura.htm>
l e
<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Banana/BananaRondonia/importancia.htm>. Acesso: 19.jul.2008.

- ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G.; KING, M. B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil. **Journal of Supercritical Fluids**. v.16, p. 43-58, 1999.
- ESSIEN, J.P.; AKPAN, E.J.; ESSIEN, E.P. Studies on mould growth and biomass production using waste banana peel. **Bioresource Technology**. v. 96, p. 1451-1456, 2005.
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). **Statistic Series 52. Yearbook Production**. Agriculture Rome, Italy, v. 117, p. 254, 1999.
- FERNANDES, P.; CABRAL, J. M. S. Phytosterols: Applications and recovery methods. **Bioresource Technology**. v. 98, n. 12, p 2335-2350, 2007.
- FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum L.*) essential oil. **Journal of Food Engineering**. v. 54, p. 263-269, 2002.
- FERREIRA, S. R. S.; NIKOLOV, Z. L.; DORAISWAMY, L. K.; MEIRELES, M. A. A.; PETENATE, A. J. Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum L.*) essential oil. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 14, p. 235-245, 1999.
- FOSTER, N. R.; GURDIAL, G. S.; YUN, J. S. L.; LIONG, K. K.; TILLY, K. D.; TING, S. S. T.; SINGH, H.; LEE, J. H. Significance of the crossover pressure in solid-supercritical fluid phase equilibria. **Industrial Engineering Chemical Research**. v. 30, n. 8, p 1955-1964, 1991.
- FRANÇA, L.F.; REBER, G.; MEIRELES, M.A.A; MACHADO, N.T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti, a fruit from Amazon region. **Journal of Supercritical Fluids**, v.14, p 247-256, 1999.
- FUENTES, J.A.G. Que alimentos convêm ao coração? **Higiene Alimentar**. São Paulo, v.12, n.53, p.7-11, 1998.

- GENEMA, A. K. **Extração e caracterização do extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.): estudo de sua atividade antioxidante.** 2005. 179 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- GOMIDE, R. **Operações com sistemas sólidos granulares.** v. 1, São Paulo: Catalogação na Publicação Câmara Brasileira do Livro, 1983.
- GOODRUM, J. W.; KILGO, M. B. Peanut oil extraction with SCCO₂: Solubility and kinetic functions. **Transactions of the ASAE.** v. 30, n.6, p. 1865-1868, 1987.
- GORDILLO, D.; PEREYRA, C.; MARTÍNEZ DE LA OSSA, H.J. Supercritical Fluid-Solid Phase Equilibria Calculations by Cubic Equations of State and Empirical Equations: Application to the Palmitic Acid + Carbon Dioxide System. **Journal of Chemical Engineering Data.** v. 49, p. 435-438, 2004.
- GUNASEELAN, V., N. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. **Biomass and Bioenergy,** v. 26, p 389–399, 2004.
- GUO, M.; ZHAO, E.; LU, B. C-Y. Correlation of Phase Equilibria of Liquid Fatty Acids and Their Esters in Supercritical Carbon Dioxide **Industrial & Engineering Chemistry Research.** v. 37, n 5, p 1586–1590, 1998.
- HERTLOG, M. G. L., FESKENS, E. J. M., HOLLMAN, P. C. H., KATAN, M. B., & KROMHOUT, D. Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen elderly study. **Lancet.** v. 342, p 1007–1011, 1993.
- HRAS, A. R.; HADOLIN, M.; KNEZ, Z.; BAUMAN, D. Comparison of antioxidative and - α synergistic effects of rosemary extract with tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. **Food Chemistry.** v. 71, n. 2, p. 229-233, 2000.

- HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, p. 2284 – 2294, 1990.
- HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: Extension to fluid mixtures. **Industrial & Chemistry Engineering Research**. v. 30, p. 1994 – 2005, 1991.
- HU, F.B.; STAMPFER, M.J.; MANSON, J.E. Dietary intake of α -linolenic acid and risk of fatal ischemic heart disease among women. **American Journal of Clinical Nutrition**. v. 69, p 890–897, 1999.
- INIBAP (International Network For The Improvement Of Banana And Plantain). **Net Working Banana and Plantain: INIBAP Annual Report 2001**. Montpellier, France, 2002.
- IUPAC. **IUPAC: Standard Methods for Analysis of Oils, Fats and Derivatives**. Blackwell Scientific Publications, 7th ed., 1987, IUPAC Method 2.301, Report of IUPAC Working Group WG 2/87; 1987.
- JAUBERT, J.-N. ; CONIGLIO, L. The group contribution concept : A useful tool to correlate binary systems and to predict the phase behavior of multicomponent systems involving supercritical CO₂ and fatty acids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 38, n 12, p. 5011-5018, 1999.
- KANAZAWA, K.; SAKAKIBARA, H. High content of dopamine, a strong antioxidant, in Cavendish banana. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. V. 48, p 844-848, 2000.
- KAYISU, K.; HOOD, L. F. Characterization of starch and fiber of banana fruit. **Journal of food Science**. v. 46, p 1885–1890, 1981.
- KHAJEH, M., YAMINI, Y., SEFIDKON, F., BAHRAMIFAR, N. Comparision of essential oil composition of *Carum copticum* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydro-distillation methods. **Food Chemistry**. v. 86, p 587-591, 2004.

- KING, M. B.; BOTT, T. R. Compressed and liquefied gases as solvents: the commercial applications. In M. B. KING; T. R. BOTT. **Extraction of natural products using near-critical solvents**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995.
- KITZBERGER, S. C.; LOMONACO, R.H.; MICHIELIN, E. M. Z.; DANIELSKI, L.; CORREIA, J.; FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid extraction of shiitake oil: Curve modeling and extract composition. **Journal of Food Engineering**. v. 90, p. 35–43, 2009.
- KITZBERGER, C. S. G. **Obtenção de extrato de cogumelo shiitake (*Lentinula edodes*) com CO₂ a alta pressão**. 2005. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- KITZBERGER, C. S. G.; SMÂNICA JÚNIOR, A.; PEDROSA, R. C.; FERREIRA, S. R. S. Antioxidant and antimicrobial activities of shiitake (*Lentinula edodes*) extracts obtained by organic solvents and supercritical fluids. **Journal of Food Engineering**. v. 80, p. 631-638, 2007.
- KNAPP, F.F.; NICHOLAS, H.J. The sterols and triterpenes of banana peel. **Phytochemistry**. v. 8, n. 1, p.207-214, 1969.
- KONDO, K., KURIHARA, M., MIYATA, N., SUZUKI, T., & TOYODA, M. Mechanistic studies of catechins as antioxidants against radical oxidation. **Archives of Biochemistry and Biophysics**. v. 362, p 79–86, 1999.
- LANZA, M. **Comportamento de fases dos óleos de oliva, soja e mamona em n-butano e propano a alta pressão**. Dissertação de mestrado, Departamento de Ciências Agrárias, Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos, URI- Campus de Erechim, 2004.
- LAUFENBERG, G.; KUNZ, B.; NYSTROEM, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept;

(B) practical implementations. **Bioresource Technology**. v. 87, p. 167-198, 2003.

MARTÍNEZ, J. **Extração de Óleos Voláteis e Outros Compostos com CO₂ Supercrítico: Desenvolvimento de uma Metodologia de Aumento de Escala a partir da Modelagem Matemática do Processo e Avaliação dos Extratos Obtidos**. 2005. 190 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A. R.; ROSA, P. T. V.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Multicomponent Model To Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide. **Industrial Engineering of Chemistry Research**. v. 42, p. 1057-1063, 2003.

McHUGH, M.A.; KRUKONIS, V.J., **Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice**. Butterworth-Heinemann, second edition, 1994.

MENSOR, L. L.; MENEZES, F. S.; LEITÃO G. G.; REIS A. S.; SANTOS T. C.; COUBE C. S.; LEITÃO, S. G. Screening of Brazilian Plant Extracts for Antioxidant Activity by the Use of DPPH Free Radical Method. **Phytoterapy Research**. v.15, p.27-130, 2001.

MEZZOMO, N. **Óleo de Amêndoa de Pêssego: Avaliação da Técnica de Extração, da Qualidade dos Extratos e de Parâmetros para Ampliação de Escala**. 2008. 151 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MICHIELIN, E. M. Z. **Avaliação do Processo de Extração com Fluido Supercrítico da Oleoresina de Cavalinha (*Equisetum Arvense*)**. 2002. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

- MICHIELIN, E. M. Z **Avaliação do potencial antioxidante de extratos de erva baleeira (*Cordia verbenacea* DC.) obtidos por extração supercrítica e técnicas convencionais, modelagem matemática e determinação do equilíbrio de fases.** 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- MIDDETON, E.; KONDASMAMI, C. Effects of flavonoids on immune and inflammatory cell functions. **Biochemical Pharmacology.** v. 43, p 1167–1179, 1992.
- MOKBEL, M. S.; HASHINAG, F. Antibacterial and Antioxidant Activities of Banana (*Musa*, AAA cv. Cavendish) Fruits Peel. **American Journal of Biochemistry and Biotechnology.** v. 1, n. 3, p 125-131, 2005.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo: Livraria Varela, 1998.
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica.** 7 ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1981.
- NEURINGER, M.; CONNOR, W.E.; VAN PETTEN. C.; BARSTAD, L. Dietary omega-3 fatty acid deficiency and visual loss in infant rhesus monkeys. **Journal of Clinical Investigation.** v. 73, p. 272–276, 1984.
- NGUYEN, T. B. T.; KETSA, S.; VAN DOORN, W. G. Relationship between browning and the activities of polyphenoloxidase and phenylalanine ammonia lyase in banana peel during low temperature storage. **Postharvest Biology and Technology.** v. 30, n. 2, p 187-193, 2003.
- NILSSON, W. B.; GAUGLITZ JR., E. J.; HUDSON, J. K.; STOUT V. F.; SPINELLI J. Fractionation of menhaden oil ethyl esters using supercritical fluid CO₂. **Journal of the American Oil Chemists' Society.** v. 65, n 1, p 109-117, 1988.

- ONWUKA, C. F. I., ADETILOYE, P. O., & AFOLAMI, C. A. Use of household wastes and crop residues in small ruminant feeding in Nigeria. **Small Ruminant Research**. v. 24, p 233–237, 1997.
- ÖZKAL, S. G.; SALGIN, U. A.; YENER, M. E. Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil. **Journal of Food Engineering**. v. 69, p. 217–223, 2005.
- PALAZOGLU, T. K.; BALABAN, M. O. Supercritical CO₂ extractions of lipids from roasted pistachio nuts. **Transactions of the ASAE**. v. 41, n. 3, p. 679–684, 1998.
- PASQUEL, A.; MEIRELES, M.A.; MARQUES, M.M., PETENATE, A. Extraction of Stévia glycosides with CO₂ + ethanol and CO₂+water+ethanol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 17, n.3, p 271-282. 2000.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. New two – Constant Equation of State. **Industrial Engineering Chemical Fundamentals**. v.15, p. 59-64, 1976.
- PERRUT, M. Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues. **Industrial Engineering Chemical Research**. v. 39, p. 4531, 2000.
- PESCHEL, W.; SÁNCHEZ-RABANEDA, F.; DIEKMANN, W.; PLESCHER, A.; GARTZIA, I.; JIMÉNEZ, D.; LAMUELA-RAVENTÓS, R.; BRUXADERAS, S.; CODINA, C. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. **Food Chemistry**. v. 97, p. 137-150, 2005.
- POWELL, M. J. D. **Subroutine BOBYQA**, Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics, Cambridge University, 2009.
- PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, T. F.; GRENS, E. A., ECKERT, C.A.; HSIEH, R.; O’CONNELL, J. P. **Computer Calculation for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria**. Prentice-Hall, New Jersey, p.353, 1980.

- PRAUSNITZ, J. M.; LINCHTENTHALER, R. N. AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid – Phase equilibria**. 2^a ed. Prentice Hall, Inc. 1986.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. de. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase equilibria**. 2^a ed. Prentice Hall, New Jersey, p.860, 1999.
- QUISPE-CONDORI, S.; S'ANCHEZ.D.; FOGLIO, M. A.; ROSA, P. T. V.; ZETZL, C.; BRUNNER, G.; MEIRELES, M. A. A. Global yield isotherms and kinetic of artemisinin extraction from *Artemisia annua* L leaves using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**. v.36, p.40–48, 2005.
- RAMADAN, M. F.; MÖRSEL, J. F.. Neutral lipids classes of blackcumin (*Nigella sativa* L.) seed oils. **European Food Research and Technology**. v. 214, p 202–206, 2002.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. **The Properties of Gases and Liquids**. Mcgraw-Hill, Fourth edition, 1988.
- RENAUD, S.; DE LORGERIL, M. HIV infection and immune system in genesis of coronary lesions. **Lancet**. v. 339, p 1523–1526, 1992.
- REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 10, p. 1-37, 1997.
- REVERCHON, E., DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 38, p.146-166, 2006.
- RIBEIRO, E. T. **Emprego de técnicas de extração a alta e baixa pressão para obtenção de polifenóis antioxidantes do subproduto agroindustrial de maçã**. 2007. 133 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

- ROBINSON, J. C. **Distribution and importance; taxonomic classification cultivars and breeding.** In: J. C. Robinson (Ed.), *Banana and plantains*. Wallingford: CAB International, p. 1–33, 1996.
- ROBINSON, T. **The Organic Constituents of Higher Plants.** 6 ed. Massachusetts: Cordus Press. p. 151-153. 1991.
- RODRIGUES, V. M. **Efeito da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do óleo de Cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtido com CO₂ Liquefeito.** 1996. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- ROGINSKY, V.; LISSI, E.A. Review of Methods to Determine Chain-breaking Antioxidant Activity in Food. **Food Chemistry.** v. 92, p.235-254, 2005.
- SANDLER, S. I.; ORBEY, H.; LEE, b-i. **Equations of State.** In: SANDLER, I. S. *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations.* Marcel Dekker, New York, p. 87-186, 1994.
- SANDLER, S. I. The generalized van der waals partition-function as a basis for deriving equations of state and their mixing rules. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society.** v. 67, p. 189, 1985.
- SANT'ANA. H. B. **Desenvolvimento de uma metodologia para determinação da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado.** Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, Campinas, Brasil, 1996.
- SARI, A. Eutectic mixtures of some fatty acids for latent heat storage: Thermal properties and thermal reliability with respect to thermal cycling. **Energy Conversion and Management.** v. 47, p 1207–1221, 2006.
- SIGMA-ALDRICH. Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=G6657|SI>

GMA&N5=Product%20No.|BRAND_KEY&F=SPEC. Acesso em 19.Jan.2009.

- SILVA, D.C.M.N. **Determinação experimental de parâmetros de processo na extração supercrítica de óleo essencial de carqueja (*Bacharis trimera* Less)**. Florianópolis, 2004. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, A. L.; PETROVICK, P. R.; **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 2 ed. rev. – Porto Alegre/Florianópolis: Ed. Universidade/UFRGS/ Ed. UFSC, p. 21, 2001.
- SIMOPOULOS, A. P. (a). Essential fatty acids in health and chronic disease. **American Journal of Clinical Nutrition**. v. 70, n. 3, p 560–569, 1999.
- SIMOPOULOS, A. P. (b). New products from the agri-food industry: the return of n _ 3 fatty acids into the food supply. **Lipids**. v. 34, p 297, 1999.
- SMITH, J.M., VAN NESS H.C., ABBOTT, M.M., **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 5th Ed., McGraw-Hill, New York, 1996.
- SOMAYAJULU, G. R. Estimation procedures for critical constants. **Journal of Chemical and Engineering Data**. v. 34 , p 106-120, 1989.
- SOMEYA, S; YOCHIKI, Y; OKUBO, K Antioxidant compounds from bananas (*Musa Cavendish*). **Food Chemistry**. v. 79, p. 351-354, 2002.
- SOUSA, E. M. B. D.; MARTÍNEZ, J.; CHIAVONE-FILHO, O.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of volatile oil from *Croton zehntneri* Pax et Hoff with pressurized CO₂: solubility, composition and kinetics. **Journal of Food Engineering**. v. 69, n. 3, p. 325-333, 2005.

- SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - modeling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, p. 409-414, 1994.
- STAHL, E. **Thin-Layer Chromatography**. 2 ed. Berlin: Springer-Verlag. p. 311-357; 855-905, 1969
- STOVER, R. H., SIMMONDS, N. W. **Classification of banana cultivars**. In R. H. Stover & N. W. Simmonds (Eds.), *Bananas*. 3 ed.. New york: wiley, p. 97–103, 1987.
- STUART, G. R., **Estudo do Fracionamento do Óleo de Laranja por Destilação à Vácuo e Dióxido de Carbono Supercrítico**. Tese de Doutorado, (Doutor em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química PEQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro - RJ, 1999.
- TANGO, J. S.; CARVALHO, C. R. L.; SOARES, N. B. Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu Potencial para extração de óleo. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 26, n. 1, p. 17-23, 2004.
- TEWARI, H. K.; MARWAHA, S. S.; RUPAL, K. Ethanol from bananas peels. **Agricultural Wastes**. v. 16, n.2, p135–146, 1986.
- TOCHIGI, K.; IIZUMI, T.; SEKIKAWA, H.; KURIHARA, K.; KOJIMA, K. High-Pressure Vapor–Liquid and Solid–Gas Equilibria Using a Peng–Robinson Group Contribution Method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v 37 , p 3731–3740, 1998.
- TONTHUBTHIMTHONG, P; DOUGLAS, P.L.; DOUGLAS, S.; LUEWISUTTHICHAT, W.; TEPPAITOON, W. PENG SOPA, L. Extraction of Nimbim from Neem Seeds Using Supercritical CO₂ and a supercritical CO₂- methanol mixture. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 30, p 287-301, 2004.
- TSAO, R.; DENG, Z. Separation procedures for naturally occurring antioxidant phytochemicals. **Journal of Chromatography B**. v. 812, p. 85-99, 2004.

- VAN KONYNENBURG, P.H., SCOTT, R.L. Critical lines and phase equilibria in binary Van der Waals mixtures, **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. v. 298, p 495-540, 1980.
- VIEIRA DE MELO, S.A.B, **Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja Usando CO₂ Supercrítico**. Tese de Doutorado, (Doutor em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química PEQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro - RJ, 1997.
- WERTHEIN, M. S. **Thermodynamic perturbation-theory of polymerization**. Journal of Chemical Physic. v. 87, p. 7323 – 7331, 1987.
- WINDHOLZ, M.; BUDAVARI, S.; BLUMETTI, R.F.; OTTERBEIN, E.S. **The Merck Index**. Merck & Co. Inc., Rahway, NJ, 1983
- WINTERBONE, D.E. **Advanced Thermodynamics for Engineers**. Arnold, Londres, Grã Breatanha, 1997.
- WIKIPÉDIA. Disponível em:
<http://pt.wikipedia.org/wiki/Tetrapl%C3%B3ide> Acesso em
 19.Jan.2009.
- YAMINI, Y.; ASGHARI-KHIAVI, M.; BAHRAMIFAR, N. Effects of different parameters on supercritical fluid extraction of steroid drugs, from spiked matrices and tablets. **Talanta**. n. 58, p. 1003-1010, 2002.
- YAU, J-S.; CHIANG, Y-Y.; SHY, D-S.; TSAI, F-N. Solubilities of carbon dioxide in carboxylic acids under high pressures. **Journal of chemical engineering of Japan**. v. 25, p 544-548, 1992.
- YEPEZ, B.; ESPINOSA, M.; LÓPEZ, S.; BOLANOS, G. Producing antioxidant fractions from herbaceous matrices by supercritical fluid extraction. **Fluid Phase Equilibria**. v. 194–197, p. 879–884, 2002.
- ZETZL, C., BRUNNER, G., MEIRELESS, M.A.A. **Standardized low-cost batch SFE Units for University education and comparative**

research. In: Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, v. 1. Versailles, p. 577–581, 2003.

581. ZHANG, P., WHISTLER, R. L., BEMILLER, J. N., & HAMAKER, B. R. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility – a review. **Carbohydrate Polymers.** v. 59, p 443–458, 2005.

ZHONG, M. BUXING HAN A. B. , YAN, H.; PENG, D. Effect of ethanol and n-octane on the solubility of stearic acid in the supercritical CO₂. **Fluid Phase Equilibria.** v. 134, p175 183, 1997.

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

ANEXO A Determinação do tempo de extração para obtenção do rendimento para construção das isotermas de inversão.

A Figura A.1 apresenta a curva de cinética de extração realizada a 200 bar, 40 °C e vazão de 5,0 g/min. O tempo para se alcançar a etapa FER foi obtido através do ajuste das etapas da curva de extração pelo software SAS. Os resultados obtidos no programa para essa determinação estão apresentados a seguir:

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	5
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.000881
Object	0.000364
Objective	0.010074
Observations Read	21
Observations Used	21
Observations Missing	0

Sum of Source	Mean DF	Squares	Approx Square	F Value	Pr > F
Regression	4	10.4954	2.6238	1569.82	<.0001
Residual	17	0.0101	0.000593		
Uncorrected Total	21	10.5055			
Corrected Total	20	2.8008			

The NLIN Procedure

Approx Parameter	Approximate Estimate	95% Confidence Std Error	Limits
b0	-0.0249	0.0127	-0.0517 0.00194
b1	0.0102	0.000359	0.00949 0.0110
b2	-0.00846	0.000391	-0.00929 -0.00764
knot1	77.5380	2.8689	71.4852 83.5908

O tempo para se alcançar a taxa decrescente de extração (etapa FER) foi determinado em 77,53 min (knot 1).

Ensaio casca de banana: 40°C, 200bar, 5.00 g/min

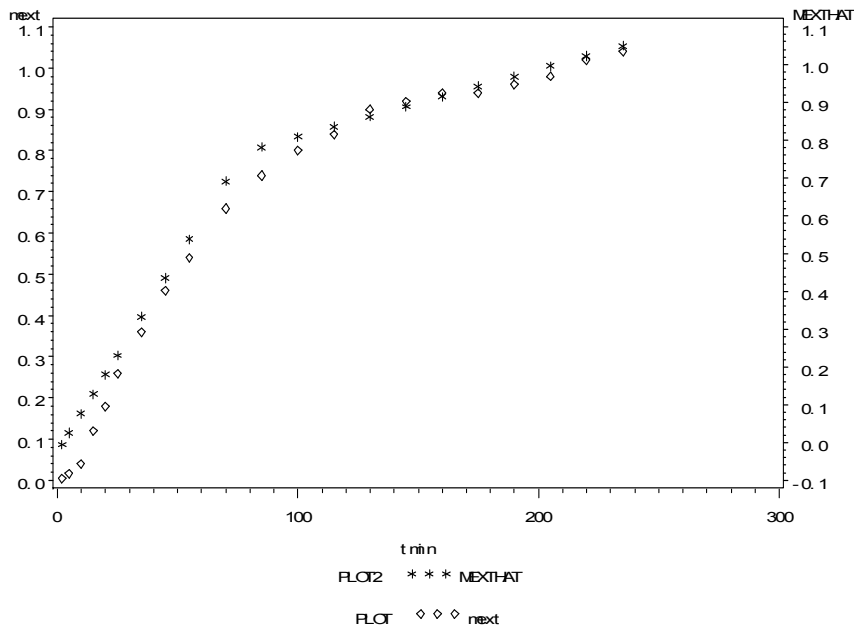


Figura A.1 Gráfico SAS de ajuste para ESC 200 bar, 40 °C e 5,0 gCO₂/min.

Ensaio casca de banana: 40oC, 200bar,5.00 g/min

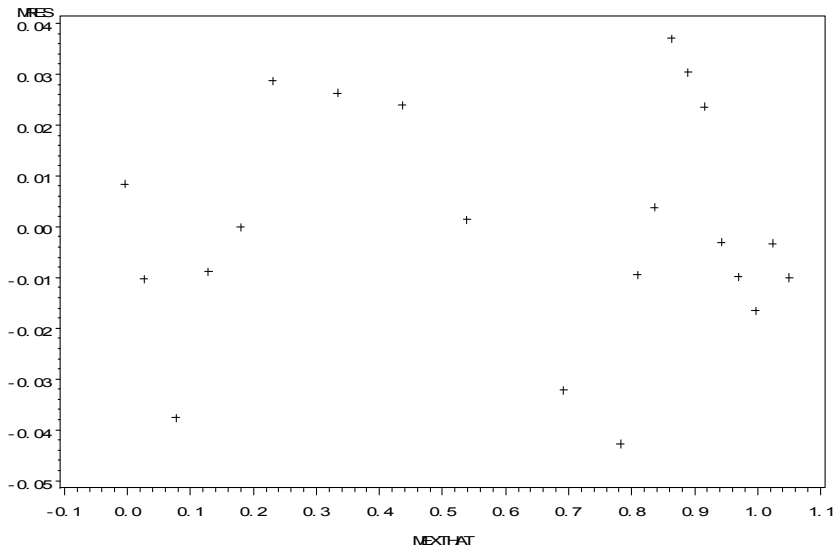


Figura A.2 Gráfico SAS da dispersão para ESC 200 bar, 40 °C e 5,0 gCO₂/min.

ANEXO B Curva Padrão Ácido Gálico

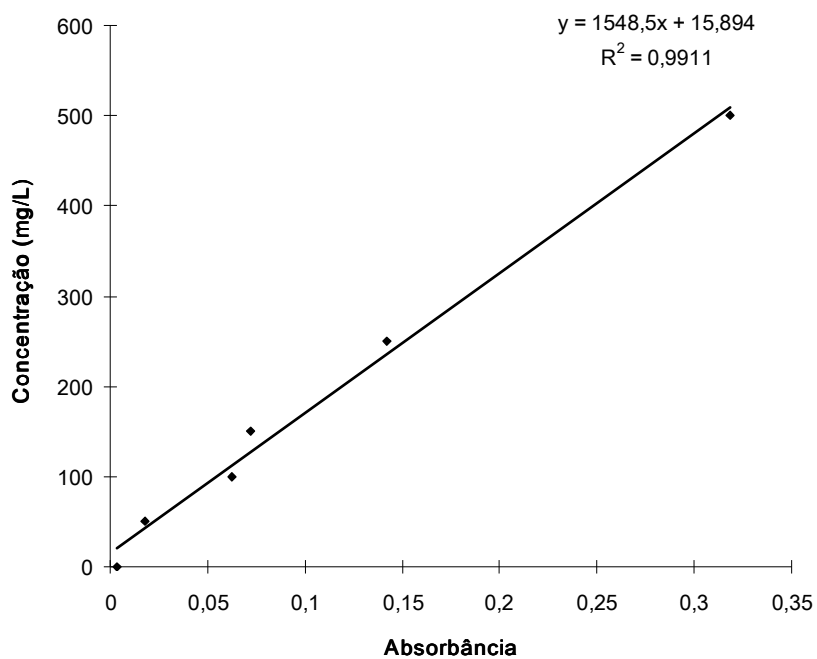


Figura B.1 Curva padrão de ácido gálico utilizada na determinação do teor fenólicos totais (absorbância a 765 nm).

ANEXO C Resultados experimentais das curvas de ESC de óleo de Casca de Banana

Tabela C.1 Massas de óleo e desvio padrão (σ) em função do tempo de ESC das curvas obtidas com diferentes pressões (P) e temperaturas (T)

P (bar)	200		200		300		300	
T (°C)	40		50		40		50	
t (min)	Massa (g)	σ	Massa (g)	σ	Massa (g)	σ	Massa (g)	σ
2	0,02	0,02	0,02	0,04	0,2	0,2		0,3
5	0,08	0,01			0,6	0,2	0,2	0,3
10	0,2	0,4	0,15	0,08	0,9	0,1	0,9	0,1
15	0,6	0,5	0,27	0,07	1,45	0,09	1,20	0,03
20	0,9	0,2	0,4	0,4	2,1	0,1	1,7	0,4
25	1,3	0,3	0,7	0,2	2,47	0,05	2,1	0,5
35	1,8	0,3	1,0	0,3	3,0	0,2	2,5	0,7
45	2,3	0,3	1,4	0,3	3,5	0,3	2,8	0,7
55	2,7	0,5	1,8	0,4	3,9	0,3	3,2	0,7
70	3,3	0,5	2,3	0,4	4,2	0,5	3,7	0,4
85	3,7	0,4	2,8	0,4	4,3	0,5	4,0	0,2
100	4,0	0,3	3,1	0,4	4,4	0,5	4,4	0,3
115	4,2	0,3	3,4	0,2	4,6	0,7	4,6	0,3
130	4,5	0,5	3,7	0,3	4,7	0,7	4,8	0,4
145	4,6	0,5	3,9	0,5	4,8	0,6	5,0	0,4
160	4,7	0,4	4,1	0,4	4,9	0,6	5,2	0,4
175	4,7	0,3	4,3	0,4	5,0	0,6	5,3	0,4
190	4,8	0,2	4,5	0,3	5,1	0,5	5,4	0,3
205	4,9	0,2	4,6	0,3	5,2	0,5	5,5	0,3
220	5,1	0,2	4,8	0,3	5,3	0,5	5,6	0,2
235	5,2	0,1	4,9	0,2	5,4	0,5	5,7	0,3

ANEXO D Dados para a Modelagem Matemática do Equilíbrio de Fases

A Tabela D.1 mostra as propriedades do Ácido palmítico utilizadas no equilíbrio de fases do sistema ternário ácido palmítico + etanol + CO₂ apresentado na seção 5.3.3.6.

Tabela D.1 Propriedades do Ácido palmítico utilizadas no equilíbrio de fases do sistema ternário ácido palmítico + etanol + CO₂.

Propriedade	Valor
Temperatura Crítica T _c (K)	780,38 ¹
Pressão Crítica P _c (bar)	16,63 ²
Fator Acêntrico (ω)	1,0104 ¹
Pressão de Saturação (bar)	$\log P = (18,41-8376,2/T)^3$
Temperatura de fusão (K)	335 ⁴
Entalpia de fusão H (J/mol)	48619,12 ⁵
Massa Molar M _w (g/mol)	256,42

¹ Araújo, Meirelles (2000), ² Bertakis et al. (2007), ³ Tochigi et al. (1998), ⁴ Catálogo Sigma-Aldrich (2009), ⁵ Sari (2006).

A Tabela D.2 mostra as propriedades críticas, fator acêntrico e peso molecular dos compostos de interesse utilizados no equilíbrio de fases do sistema ternário ácido linoléico+ etanol + CO₂ e ácido linolênico+ etanol + CO₂ apresentado na seção 5.2.2.7.

Tabela D.3 Propriedades críticas, fator acêntrico e peso molecular dos compostos de interesse utilizados no equilíbrio de fases do sistema ternário ácido linoléico+ etanol + CO₂ e ácido linolênico+ etanol + CO₂.

Substância	T _c (K)	P _c (bar)	ω	M _w (g/mol)
Ácido α -linolênico	795,72 ¹	12,38 ¹	0,6295 ²	278,44
Ácido linoléico	796,03 ¹	12,4 ¹	0,7767 ²	280,46
Etanol	513,9 ³	61,4 ³	0,6440 ³	46,069
Dióxido de Carbono	304,10 ³	73,80 ³	0,2390 ³	44,01

¹ Araújo, Meirelles (2000), ² Somayajulu (1989) *apud* Araújo, Meirelles(2000), ³ Borges et al. (2007).