



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RENATO MACEDO CORDEIRO

**OBTENÇÃO DE GORDURA DAS SEMENTES DE UCUÚBA (*virola surinamensis*)
POR MEIO DE EXTRAÇÃO COM CO₂ EM ESTADO SUPERCRÍTICO:
RENDIMENTO GLOBAL, DADOS CINÉTICOS, ÁCIDOS GRAXOS TOTAIS E
ATIVIDADE ANTIMICROBIANA**

Belém-PA
2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RENATO MACEDO CORDEIRO

**OBTENÇÃO DE GORDURA DAS SEMENTES DE UCUÚBA (*Viola surinamensis*)
POR MEIO DE EXTRAÇÃO COM CO₂ EM ESTADO SUPERCRÍTICO:
RENDIMENTO GLOBAL, DADOS CINÉTICOS, ÁCIDOS GRAXOS TOTAIS E
ATIVIDADE ANTIMICROBIANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Belém-PA
2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Cordeiro, Renato Macedo, 1990-

Obtenção de gordura das sementes de ucuúba (*virola surinamensis*) por meio de extração com CO₂ em estado supercrítico: rendimento global, dados cinéticos, ácidos graxos totais e atividade antimicrobiana / Renato Macedo Cordeiro. - 2015.

Orientador: Raul Nunes de Carvalho Junior.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2015.

1. Extração com fluido supercrítico. 2. Extração por solventes. 3. Sementes oleaginosas. 4. Ácidos graxos. 5. Ucuúba. I. Título.

CDD 22. ed. 660.284248

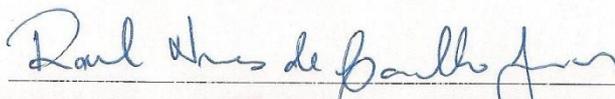
RENATO MACEDO CORDEIRO

**OBTENÇÃO DE GORDURA DAS SEMENTES DE UCUÚBA (*virola surinamensis*)
POR MEIO DE EXTRAÇÃO COM CO₂ EM ESTADO SUPERCRÍTICO:
RENDIMENTO GLOBAL, DADOS CINÉTICOS, ÁCIDOS GRAXOS TOTAIS E
ATIVIDADE ANTIMICROBIANA**

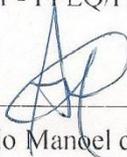
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção de grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos

BANCA EXAMINADORA



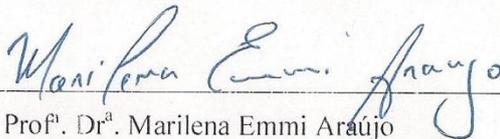
Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior
(Orientador - PPEQ/ITEC/UFPA)



Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues
(Membro Externo - PGCTA/ITEC/UFPA)



Prof.^a. Dr.^a. Sílvia Helena Marques da Silva
(Membro Externo - Instituto Evandro Chagas)



Prof.^a. Dr.^a. Marilena Emmi Araújo
(PPEQ/ITEC/UFPA – Membro Interno)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que em todos os momentos dessa caminhada, me deu forças, coragem e ânimo para prosseguir rumo à conclusão deste curso.

À minha mãe, Maria Dolores, que sempre esteve ao meu lado, me aconselhando, e em conjunto com meu pai, Miguel Oliveira que são os grandes responsáveis pela minha educação, e por esta conquista.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade.

Aos meus colegas de turma e a todos os integrantes do Laboratório de Extração Supercrítica – LABEX pelo apoio, incentivo, ensinamentos, companheirismo e momentos de alegria durante o curso.

Ao Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior pelas orientações e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Antonio Manoel C. Rodrigues pela realização da análise de perfil de ácidos graxos.

À Dr^a. Sílvia Helena Marques da Silva pela realização dos ensaios de atividade antimicrobiana.

É com enorme gratidão e estima que expresso aqui o meu muito obrigado a todos àqueles que de alguma forma estiveram envolvidos neste trabalho.

“Não é o mais forte que sobrevive, nem o mais inteligente, mas o que melhor se adapta as mudanças”.

(Darwin)

RESUMO

A *Virola surinamensis*, popularmente conhecida como ucuúba, é uma árvore típica encontrada em várzeas e margens de rios da região Amazônica. A gordura extraída das sementes possui alto ponto de fusão e é um produto apreciado pelas indústrias de cosméticos. O objetivo deste trabalho foi estudar a extração de gordura das sementes de ucuúba utilizando fluido supercrítico e comparar, em termos de rendimento de processo e composição dos extratos, com os obtidos a partir da técnica de extração por solvente orgânico (via soxhlet). A técnica de Extração por Fluido Supercrítico (Supercritical Fluid Extraction - SFE) foi utilizada por ser considerada uma tecnologia limpa, ambientalmente segura e economicamente atrativa, evitando o consumo de grandes quantidades de solventes orgânicos, que são muitas vezes caros e potencialmente prejudiciais. Os extratos supercríticos de sementes de ucuúba foram obtidos utilizando temperaturas de 40, 60 e 80 °C, combinado com uma pressão de 350 bar, a densidade do solvente variou de 789,2 a 935,6 kg/m³ e uma vazão de 2,7 L/min. O maior rendimento obtido utilizando CO₂ supercrítico foi de 64,39% para a condição de extração de 350 bar e 80 °C. O rendimento para a extração via soxhlet foi de 61,38%. Os modelos de transferência de massa de Goto et al. (1993), Esquível et al. (1999), Tan e Lio (1989), Barton (1991) e Martinez et al. (2003) foram utilizados para descrever as cinéticas de extração utilizando fluido supercrítico. Os modelos que melhor descreveram as cinéticas de extração, apresentando baixos desvios relativos médios, foram os modelos de Martinez et al. (2003) e Goto et al. (1991). A análise de perfil de ácidos graxos mostrou que a composição da gordura de ucuúba é predominante por ácidos graxos saturados, principalmente dos ácidos mirístico e láurico. A atividade antimicrobiana das gorduras obtidas foi testada nos seguintes microorganismos: *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Somente a bactéria *Staphylococcus aureus* apresentou halo de inibição, que variou de 10 a 11 mm.

Palavras-chaves: *Virola surinamensis*, CO₂ Supercrítico, Atividade antimicrobiana.

ABSTRACT

The *Virola surinamensis*, popularly known as ucuúba, is a typical tree found in floodplain habitats and along rivers in the Amazon region. The fat extracted from the seeds has a high melting point and is a product appreciated by the cosmetic industry. The objective of this work was to study the extraction of ucuúba seed fat using supercritical fluid and compare, in terms of process yield and composition of the extracts, with those obtained from the organic solvent extraction technique (via soxhlet). The extraction technique Supercritical Fluid Extraction (SFE) was used because it is regarded as a clean technology, economically attractive, and environmentally safe, avoiding the consumption of large amounts of organic solvents, which are often expensive and potentially harmful. The supercritical extracts of ucuúba seeds were obtained at temperatures of 40, 60 and 80 °C, combined with a pressure of 350 bar, the solvent density varied between 789.2 and 935.6 kg / m³, and a flow of 2.7 L / min. The highest yield obtained using supercritical CO₂ was 64.39% for the extraction condition of 350 bar and 80 °C. The yield for the extraction via soxhlet was 61.38%. The mass transfer models of Goto et al. (1993), Esquivel et al. (1999), Tan and Lio (1989), Barton (1991) and Martinez et al. (2003) were employed to describe the extraction kinetics using supercritical fluid. The models that best described the extraction kinetics, with low average deviations, were the models of Martinez et al. (2003) and Goto et al. (1991). The fatty acid profile analysis showed that the ucuúba fat is composed predominantly of saturated fatty acids, mainly of myristic and lauric acids. The antimicrobial activity of the fats obtained was tested on the following organisms: *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. Only the bacterium *Staphylococcus aureus* showed zone of inhibition, ranging from 10 to 11 mm.

Keywords: *Virola surinamensis*, CO₂ Supercritical, Antimicrobial activity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Diagrama de fases de uma substância pura (P_c = pressão crítica; T_c = temperatura crítica).....	23
Figura 3.2 – Curva de extração separada em três períodos.....	26
Figura 4.1 – Frutos e sementes da ucuúba utilizada nesse trabalho.....	32
Figura 4.2 – Analisador de umidade IV 2000 Gehaka do LAPOA/FEA/UFPA.....	33
Figura 4.3 – Aparelho Soxhlet.....	35
Figura 4.4 – Unidade de Extração Supercrítica do LABEX/FEA/UFPA.....	36
Figura 4.5 – Representação Esquemática da Unidade de Extração Supercrítica.....	36
Figura 4.6 – refratômetro de Abbé do LAOS/FEA/UFPA.....	41
Figura 5.1 – Variações nos rendimentos na condição isobárica de 350 bar utilizando as temperaturas de 40, 60 e 80 °C.....	44
Figura 5.2 – Curvas de extração da gordura das sementes ucuúba utilizando CO ₂ supercrítico.....	45
Figura 5.3 – Curvas de extração experimental e modeladas da semente de ucuúba a 40 °C /350 bar....	48
Figura 5.4 – Curvas de extração experimental e modeladas da semente de ucuúba a 60 °C /350 bar....	48
Figura 5.5 – Curvas de extração experimental e modeladas da semente de ucuúba a 80 °C /350 bar....	49
Figura 5.6 – Ação da gordura de ucuúba obtida por SFE e soxhlet, sobre os patógenos <i>Candida albicans</i> , <i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i> . 1 , SFE 80°C /350 bar; 2 , SFE 60°C/350 bar; 3 , SFE 40°C /350bar; 4 , Soxhlet.....	53
Figura A.1 – Cromatograma da gordura de ucuúba obtida por SFE na condição de 40°C /350 bar.....	62
Figura A.2 – Cromatograma da gordura de ucuúba obtida por SFE na condição de 60°C /350 bar.....	62
Figura A.3 – Cromatograma da gordura de ucuúba obtida por SFE na condição de 80°C /350 bar.....	63
Figura A.4 – Cromatograma da gordura de ucuúba obtida por soxhlet.....	63
Figura C.1 – Ajuste de duas retas para cinética de 40°C /350 bar.....	66
Figura C.2 – Ajuste de duas retas para cinética de 60°C /350 bar.....	67
Figura C.3 – Ajuste de duas retas para cinética de 80°C /350 bar.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição centesimal da semente de ucuúba.....	20
Tabela 3.2 – Características físico-químicas da gordura de ucuúba.....	20
Tabela 3.3 – Propriedades críticas de algumas substâncias puras.....	23
Tabela 5.1 – Rendimento global das extrações de gordura da ucuúba.....	43
Tabela 5.2 – Parâmetros de transferência de massa.....	46
Tabela 5.3 – Parâmetros ajustáveis dos modelos de transferência de massa.....	47
Tabela 5.4 – Perfil de ácidos graxos de gordura das sementes de ucuúba extraída por CO ₂ supercrítico e soxhlet.....	50
Tabela 5.5 – Caracterização físico-química da gordura de ucuúba.....	51
Tabela 5.6 – Ação da gordura de ucuúba, obtida por SFE e soxhlet, sobre os patógenos <i>Candida albicans</i> , <i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>	52
Tabela B.1 – Dados experimentais para curva de extração de 40°C /350 bar.....	64
Tabela B.2 – Dados experimentais para curva de extração de 60°C /350 bar.....	64
Tabela B.3 – Dados experimentais para curva de extração de 80°C /350 bar.....	65

LISTAS DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AARD	Average Absolute Relative Deviation
AOCS	American Oil Chemist's Society
a1	Parâmetro pertencente ao modelo de Goto et al. (1993)
a2	Parâmetro pertencente ao modelo de Goto et al. (1993)
b	Parâmetro ajustável ao modelo de Esquível et al. (1999)
bi	Parâmetro ajustável no modelo de Martinez et al. (T^{-1})
β	Porosidade das partículas do modelo de Goto et al.
CER	Índice referente à etapa de taxa constante de extração
<i>da</i>	Densidade aparente (ML^{-3})
dc	Diâmetro do leito (L)
<i>dr</i>	Densidade real (ML^{-3})
<i>e_{im}</i>	Rendimento em um tempo infinito de extração
FEA	Faculdade de Engenharia de Engenharia de Alimentos
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
F0	Massa de alimentação do leito (M)
H	Altura do leito (L)
h	Coordenada axial (L)
kd	Coefficiente de dessorção (T^{-1})
K	Constante de equilíbrio de dessorção do modelo de Goto et al.
MCER	Taxa de transferência de massa no período CER (M/T)
M	Massa extraída (M)
mesh	Abertura de peneira da série Tyler
P	Pressão de Operação ($ML^{-1}T^{-2}$);
<i>P_c</i>	Pressão no ponto crítico (<i>bar</i>)

QCO_2	Vazão de solvente (M/T)
T_c	Temperatura no ponto crítico ($^{\circ}C$)
S	Área transversal de transferência de massa (L^2)
SFE	Supercritical Fluid Extraction
t	Tempo (T)
tCER	Período de taxa constante de extração (T)
tFER	Período de taxa decrescente de extração (T)
tmi	Parâmetro ajustável no modelo de Martinez et al.
u	Velocidade do solvente, em (LT^{-1});
UFPA	Universidade Federal do Pará
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
X_0	Rendimento global (-)
YCER	Razão mássica de soluto na fase fluida na saída do extrator (M/M)
y_{exp}	Valor do rendimento obtido experimentalmente
y_{cal}	Valor do rendimento calculado através do modelo matemático
φ	Parâmetro adimensional do modelo de Goto et al. (adimensional)
ε	Porosidade do leito (adimensional)
$\rho_{sólido}$	Densidade do sólido (ML^{-3})
ρ	Densidade do solvente (ML^{-3})
τ	Tempo de residência da partícula para o modelo de Goto et al. (T)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	19
3.1	UCUÚBA.....	19
3.2	EXTRAÇÃO SUPERCRTICA.....	21
3.2.1	Fluido Supercrítico	22
3.2.2	Processo de extração supercrítica	25
3.2.3	Curva de extração	25
3.3	MODELOS MATEMÁTICOS.....	27
3.3.1	Modelo de Tan e Liou (1989)	27
3.3.2	Modelo de Barton (1991)	28
3.3.3	Modelo de Goto <i>et al.</i> (1993)	29
3.3.4	Modelo de Esquivel <i>et al.</i> (1999)	30
3.3.5	Modelo de Martínez <i>et al.</i> (2003)	31
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	MATERIA PRIMA.....	32
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA MATERIA PRIMA.....	32
4.2.1	Determinação da granulometria	32
4.2.2	Determinação da umidade	33
4.2.3	Determinação da densidade real das partículas	33
4.2.4	Cálculo da densidade aparente e porosidade do leito	34
4.3	EXTRAÇÃO.....	34
4.3.1	Extração por soxhlet	34

4.3.2	Extração supercrítica	35
4.3.2.1	Procedimento experimental.....	36
4.3.2.2	Determinação do Rendimento Global.....	37
4.4	ESTUDO DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO SUPERCRTICA.....	38
4.5	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	38
4.6	MODELAGEM DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO SUPERCRTICA.....	38
4.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO AJUSTE DOS MODELOS.....	39
4.8	PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS.....	39
4.9	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	40
4.9.1	Índice de acidez	40
4.9.2	Índice de refração	40
4.9.3	Índice de saponificação	41
4.9.4	Índice de peróxido	41
4.10	ENSAIO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATERIA PRIMA.....	43
5.2	EXTRAÇÃO.....	43
5.3	CINÉTICA DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO SUPERCRTICA.....	44
5.4	MODELAGEM DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO SUPERCRTICA.....	46
5.5	PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS.....	49
5.6	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	50
5.7	ENSAIO DE ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	51
6	CONCLUSÕES	54
	REFERÊNCIAS	55
	APÊNDICES	61

APÊNDICE A – CROMATOGRAMA DA GORDURA DE SEMENTES DE UCUÚBA.....	62
APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO.....	64
APÊNDICE C – AJUSTE DE DUAS RETAS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO.....	66

1 INTRODUÇÃO

A região amazônica possui uma vasta diversidade de plantas e animais, e com isso, vem recebendo atenção especial pelas indústrias, principalmente por conta de suas plantas, que sevem de matéria prima para diversas aplicações.

Dentre as espécies florestais da região amazônica, podemos citar a *Virola surinamensis*, popularmente chamada de ucuúba. Das sementes do fruto da ucuúba pode ser extraído de maneira simples uma gordura que possui alto teor de ácido mirístico, portanto trata-se de uma matéria prima com composição predominante de ácidos graxos saturados e consistência muito dura, sendo excelente para aplicações na indústria de cosméticos.

A ucuúba está na lista de espécies que corre o risco de extinção pela exploração madeireira, que perpetua um mercado informal de confecção de materiais como estacas e cabos de vassouras. Atualmente essa situação tem mudado devido ao fato de suas sementes serem fontes de uma gordura com propriedades hidratante. Esse fato atraiu a atenção de indústrias de cosméticos e passou a ser base de produtos (sabonetes e cremes hidratantes). Além da preservação ambiental, a exploração das sementes traz benefícios econômicos e sociais para a comunidade local.

A gordura das sementes é utilizada na indústria como matéria prima para fabricação de cremes hidratantes e é obtido por métodos de extração convencionais, principalmente a prensagem. Esse método é simples, de baixo custo e fácil operação. Entretanto, os rendimentos obtidos por prensagem são geralmente mais baixos que os extraídos por solventes (DAUKŠAS; VENSKUTONIS; SIVIK, 2012), pois grande parte do óleo fica na torta residual. Além disso, o óleo obtido deve passar por processos de filtração e refinação, aumentando custo e tempo de processo (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

A extração com fluido supercrítico (SFE) possibilita a obtenção de extratos com alto grau de pureza, isentos de solventes e a utilização de temperaturas relativamente baixas de extração, considerados importantes para a qualidade do produto e segurança ambiental. Outras vantagens incluem menor consumo de solventes perigosos, maior rendimento de amostra e uma separação completa entre extrato e solvente (KITZBERGER et al., 2009).

A extração com fluido supercrítico pode ser operada sob uma ampla faixa de condições (temperatura, pressão de operação e conseqüentemente densidade do solvente) para

extrair seletivamente os produtos desejados com melhores características funcionais e nutricionais (MELO; SILVESTRE; SILVA, 2014).

Entre os diversos solventes que podem ser utilizados na extração supercrítica, o CO₂ é o solvente mais utilizado devido ser inerte, não explosivo, atóxico, possuir temperatura e pressão crítica baixa e polaridade similar ao do pentano e hexano (HUANG et al.,2011).

O objetivo desse trabalho foi extrair gordura das sementes de ucuúba utilizando CO₂ supercrítico em diferentes temperaturas (40, 60 e 80°C) e densidades (789,2, 863,6 e 935,6 kg/m³) para obter um produto sem resíduos de solventes com diferentes composições e rendimentos elevados. Soxhlet utilizando éter de petróleo como solvente foi usado com a finalidade de comparar os resultados. As curvas de extração supercrítica foram ajustadas com modelos matemáticos de transferência de massa descritos na literatura. O perfil de ácidos graxos foi determinado por cromatografia gasosa (CG). Os últimos estágios desse trabalho foram à caracterização físico-química e o teste de atividade antimicrobiana da gordura de ucuúba extraído por SFE e soxhlet.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi estudar os processos de extração com fluido (CO_2) no estado supercrítico e soxhlet (Éter de petróleo) da gordura das sementes de ucuúba, avaliando o rendimento global dos processos, perfil de ácidos graxos e a atividade Antimicrobiana.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Obter a gordura das sementes de ucuúba (*Virola surinamensis*) via extração supercrítica em diferentes condições operacionais (temperatura e densidade do solvente) e Soxhlet;
- Estudar a cinética do processo de extração com CO_2 supercrítico;
- Avaliar diferentes modelos matemáticos da literatura para a descrição das curvas de extração;
- Determinar o perfil de ácidos graxos da gordura das sementes de ucuúba;
- Realizar análises físico-químicas na gordura das sementes de ucuúba;
- Determinar a ação antimicrobiana da gordura das sementes de ucuúba.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 UCUÚBA

A *Virola surinamensis* é uma árvore típica da região Amazônica, popularmente conhecida como: ucuúba, ucuúba-branca, ucuúba-cheirosa, ucuúba-de-igapó, ucuúba-da-várzea, ucuúba-verdadeira, bicuíba, bicuíba-branca, árvore-de-sebo, virola, entre outros (CESARINO, 2006).

A ucuúba é uma árvore grande e atinge 30 m em altura e 1 m de diâmetro à altura do peito, geralmente com um tronco cilíndrico, reto, sobre raízes de contraforte. A coroa é pequena, com alguns galhos densamente folhados horizontalmente orientados (RODRIGUES, 1972). É encontrada nos estados brasileiros do Amapá, Amazonas, Maranhão, Pará, Pernambuco e Roraima (ELEOTÉRIO; SILVA, 2014), principalmente na várzea e margens de rios da Amazônia (LOPES; KADO; YOSHIDA, 1999). A safra se estende de fevereiro a julho (PESCE, 1941). As sementes são compostas por uma massa branca com alto ponto de fusão, denominada, manteiga ou gordura de ucuúba, possuem um formato arredondado, pesam de 1 a 3 gramas e são revestidas por uma casca frágil, não aderente, e relativamente fina (PINTO, 1963; MOTA e FRANÇA, 2007).

A gordura extraída das sementes é rica em trimiristina, pode ser usado na fabricação de velas, sabões, cosméticos e perfumes. O elevado conteúdo de gordura das sementes (60 a 73%) deu origem ao nome “ucuúba”, que significa árvore que produz substância gordurosa. A gordura e a seiva têm diversas aplicações na medicina caseira, principalmente no tratamento de reumatismo, artrite, cólicas, aftas e hemorroidas (CESARINO, 2006).

Nas Tabelas 3.1 e 3.2 são mostradas respectivamente a composição centesimal, e a caracterização físico-química da gordura das sementes de ucuúba.

Tabela 3.1 - Composição centesimal da semente de ucuúba.

Análise	Valor
Umidade	18,30%
Lipídeos	58,52%
Proteínas	16,24%
Cinzas	3,62%

Fonte: Mota e França (2007).

Tabela 3.2 - Características físico-químicas da gordura de ucuúba.

Análise	Valor
Índice de Saponificação (mgKOH/g)	224,24
Índice de Iodo (mgI/100g)	27,49
Índice de Peróxido	3,76
Índice de Acidez (mgKOH/g)	30,26
Insaponificáveis (%)	5,48

Fonte: Cursino et al. (2006)

A ucuúba tem motivado várias pesquisas científicas por seu potencial terapêutico. Na medicina popular a resina da casca desta árvore é usada no tratamento de erisipelas e o chá de sua folha é usado para cólicas, dispepsia e no tratamento de malária (LOPES et al., 1999). Suas folhas possuem substâncias que apresentam atividades tripanocida contra as formas tripomastigotas sanguíneos de *Trypanosoma cruzi*, o agente etiológico da doença de Chagas (LOPES et al., 1996). Índios da Amazônia inalam o vapor a partir de folhas para tratar a malária, e o principal constituinte (nerolidol) demonstrou efeito inibitório na biossíntese glicoproteína no trofozoíto do protozoário *Plasmodium falciparum* (LOPES et al., 1999). O extrato etanólico da resina da ucuúba demonstrou ter ação antiulcerogênica (HIRUMA-LIMA et al., 2009).

Lopes et al. (1999) estudou a atividade antifúngica de extratos da raiz da árvore de ucuúba e obteve bons resultados de inibição do fungo *Cladosporium cladosporioides*.

Costa et al. (2008) estudou o efeito do extrato etanoico da casca da árvore de ucuúba em diferentes bactérias e fungos e obteve inibição contra as bactérias *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *S. epidermidis* e o fungo *A. flavus*.

Trabalhos anteriores realizados em folhas e sementes coletadas em diferentes localidades descrevem a ocorrência de arilpropanóides, Propiofenonas, lignanas, neolignanas, γ -lactona, polyketides e flavonóides (BLUMENTHAL; SILVA; YOSHIDA, 1997).

Estudos realizados demonstram que isolados de grandisina, bem como outras lignanas e neolignanas extraídos da ucuúba, têm atividades antinociceptivo e inflamatória (CARVALHO et al., 2010).

Recentemente a gordura de ucuúba tem sido estudada como matéria prima para o revestimento de nanopartículas de óxido de ferro com a finalidade de torná-las biocompatíveis, para aplicações biomédicas, tais como, confecção de biosensores, tratamento via hipertermia magnética, imobilização e separação de enzimas (CORREA et al., 2015).

3.2 EXTRAÇÃO SUPERCRTICA

A utilização de solventes orgânicos para obtenção de extratos de plantas, além das dificuldades associadas com a restrição dos solventes a serem utilizados pela indústria de processamento de alimentos, tem a desvantagem da transformação oxidativa durante a remoção do solvente (CARVALHO Jr. et al., 2005). Na maioria das situações, tanto para fins sensoriais, quanto farmacológicos, o solvente residual pode ser indesejável devido à sua toxicidade, à sua capacidade reagente ou mesmo pela interferência no sabor e aroma do extrato obtido (MAUL, 1999).

Extração com fluido supercrítico (SFE), uma forma "natural e verde" da extração do produto, tem recebido cada vez mais atenção pelo fato de ser simples, rápido, mais eficiente e evita o consumo de quantidades elevadas de solventes orgânicos, que são muitas vezes caros e potencialmente prejudiciais (NISHA et al., 2012). Uma das principais vantagens da SFE é a possibilidade de fácil recuperação do solvente supercrítico após o processo de extração, apenas pelo ajuste de pressão e/ou temperatura, podendo o mesmo ser continuamente reciclado. Isto elimina uma das etapas mais dispendiosas dos processos de extração que é a

separação entre produto extraído e solvente orgânico. Outras vantagens da SFE em relação a outras técnicas de separação são: Compostos termicamente sensíveis podem ser separados em baixas temperaturas; o calor utilizado é muito menor do que num processo de destilação; a extração é rápida, devido à baixa viscosidade do solvente, alta difusividade e poder de solvatação (MAZZUTTI et al., 2012).

A extração com fluido supercrítico é reconhecida como um procedimento promissor para aplicações em alimentos, na área farmacêutica e cosmética, pois proporciona maior seletividade, menores tempos de extração e não utiliza solventes orgânicos tóxicos (SERRA et al., 2010).

3.2.1 Fluido Supercrítico

A curva definida pelos limites gás-líquido, denominada de pressão de vapor, termina num ponto, isto é, no ponto crítico. Na Figura 3.1 tem-se a representação gráfica de todos os estados de equilíbrio possíveis para uma substância pura, na qual o ponto crítico é representado pela letra C. As coordenadas que o definem são chamadas de Temperatura Crítica – T_c , Pressão Crítica – P_c .

A T_c é definida como a mais alta temperatura na qual um gás pode ser convertido em líquido com o aumento da pressão e a P_c é a mais alta pressão em que um líquido pode ser convertido em gás, por meio do aumento da temperatura.

Fluido supercrítico é qualquer substância em uma temperatura e pressão acima do seu ponto crítico, no qual não existe mais distinção entre as fases líquida e gasosa, ou seja, o sistema apresenta uma condição homogênea de fases.

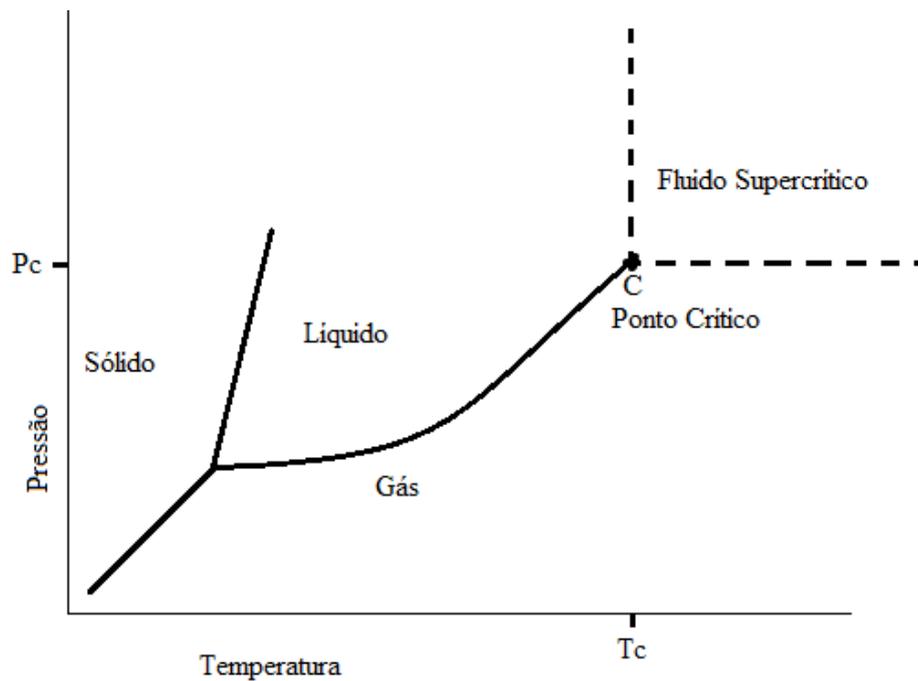


Figura 3.1 - Diagrama de fases de uma substância pura (P_c = pressão crítica; T_c = temperatura crítica).

A Tabela 3.3 apresenta as propriedades críticas de algumas substâncias que são utilizadas como solvente na extração com fluido supercrítico. Podemos perceber o CO_2 e o propano apresentam uma baixa temperatura crítica.

Tabela 3.3 - Propriedades críticas de algumas substâncias puras.

Composto	T_c (°C)	P_c (bar)
Água	374,1	217,6
Amônia	132,8	112,8
CO_2	31,0	72,9
Etanol	243,0	63,8
Metanol	239,4	81,0
Propano	96,8	42,4

Fonte: Martinez (2007)

Propriedades importantes do fluido supercrítico são suas tensões superficiais muito baixas, densidade facilmente ajustado para necessidade do processo (com mudanças na temperatura/ pressão), baixas viscosidades e elevados coeficientes de difusão (MARTINEZ, 2007).

A tecnologia com fluidos supercríticos tem se desenvolvido consideravelmente em um grande número de setores industriais. Fluidos supercríticos são empregados para extração de

várias substâncias tais como a cafeína do café, nicotina do tabaco, óleos de alimentos, extração de compostos bioativos, extração de antioxidantes, extração de corantes ou como fase móvel em cromatografia de fluidos supercríticos (MELO; SILVESTRE; SILVA, 2014).

O dióxido de carbono é o fluido supercrítico utilizado como solvente com maior frequência. As substâncias extraídas por CO₂ são substâncias não polares e de baixa polaridade como, por exemplo, óleos essenciais e ceras na extração a partir de folhas e flores e óleos e gorduras vegetais na extração a partir de sementes (SOVOVÁ, 2012). O baixo ponto crítico do CO₂ permite a preservação dos compostos presentes no óleo essencial durante o processo de extração. O CO₂ é geralmente reconhecido como um solvente seguro, assim, os produtos extraídos com CO₂ em grau alimentício são seguros no que diz respeito à saúde humana (ZEKOVIC et al., 2014).

De acordo com Pereira e Meireles (2010) o CO₂ apresenta as seguintes vantagens como solvente na SFE:

- Temperatura crítica de 31°C: as extrações podem ser conduzidas a uma temperatura suficientemente baixa para não alterar propriedades físicas e químicas dos extratos;
- Pressão crítica de 72,9 bar: é fácil de obter e trabalhar em um processo de produção industrial com baixo custo de compressão;
- Inerte: Não oferece riscos de reações secundárias, como oxidações, reduções, hidrólises e degradações químicas;
- Seguro: O dióxido de carbono é um material inofensivo, não explosivo, não poluente, e não tóxico;
- A polaridade do gás carbônico está próxima àquela do pentano e do hexano, solvente apolares comumente usados em extrações tradicionais por solventes;
- Versátil: Os parâmetros de extração do CO₂ supercrítico podem ser modificados facilmente pela adição de pequenas quantidades de outros produtos, chamados de cossolventes, polares ou apolares, como a água e o etanol, e também pela seleção das condições de temperatura e pressão específicas. Essas opções adicionam flexibilidade e permitem a adequação de condições de extração para as necessidades específicas dos produtos a serem extraídos e ao produto final desejado.

3.2.2 Processo de extração supercrítica

Durante o processo de extração de matrizes sólidas com fluido supercrítico é utilizado um extrator em leito fixo, onde o leito é formado pela matriz vegetal. O processo consiste em duas etapas: a extração, e a separação do extrato do solvente.

No momento da extração o solvente supercrítico escoar através de um leito fixo, constituído de partículas sólidas e dissolve os componentes solúveis. O esgotamento do soluto ocorre na direção do escoamento, enquanto a massa de extrato na fase fluida aumenta na mesma direção. O solvente, alimentado no extrator, atravessa uniformemente o leito fixo e carrega consigo o soluto. A mistura soluto e solvente deixa o extrator e, através da depressurização, ocorre a separação do extrato do solvente (BRUNNER, 1994).

Os fatores determinantes do processo de extração são o poder de solubilização e seletividade do solvente com relação aos componentes de interesse, e a capacidade de difusão destes no fluido. Outro fator determinante do processo é a distribuição das substâncias extraíveis no substrato sólido. As substâncias podem estar adsorvidas no material inerte, dentro dos poros ou nas células da matéria-prima. Cada uma destas diferentes distribuições tem alguma influência sobre o curso da extração. Além disso, o material sólido pode consistir de partículas de diferentes tamanhos e forma, formando uma matéria-prima heterogênea (BRUNNER, 1994; MICHIELIN, 2002).

Segundo BRUNNER (1994) a resistência à transferência de massa no interior das partículas sólidas muitas vezes é dominante no processo. Para reduzi-la e, conseqüentemente, aumentar o rendimento de extração, o tamanho das partículas é reduzido para aumentar a área de contato sólido/solvente e diminuir a distância que o soluto deve percorrer no interior da partícula porosa. A redução da granulometria do sólido não pode ser realizada indefinidamente, pois partículas muito pequenas podem formar aglomerados e interromper a passagem do solvente pelo leito.

3.2.3 Curva de extração

As curvas de extração supercrítica são determinadas pela massa de extrato ou pelo rendimento em função do tempo ou da massa de solvente utilizada (BRUNNER, 1994). O estudo das curvas de extração supercrítica permite a determinação dos parâmetros de processo como: tempo total de extração, caracterização das diferentes etapas da extração que serão

posteriormente empregadas para a determinação do rendimento global de extração (X_0), determinação da solubilidade e modelagem da transferência de massa do sistema.

As curvas de extração podem ser divididas em três etapas, controlados por diferentes mecanismos de transferência de massa (MEZZOMO et al., 2009; SOVOVÁ, 1994; ACOSTA, 2013):

1. No primeiro período é predominantemente extraído o soluto de fácil acesso, que se encontra na superfície externa das partículas. Neste período, a taxa de extração é constante (CER) e a convecção é o mecanismo de transferência de massa dominante;
2. No segundo período ocorre à taxa de extração decrescente (FER), nesta etapa as falhas do soluto na camada externa da superfície da matriz aparecem e então se inicia o mecanismo de difusão, fenômeno que atua combinado com a convecção;
3. No último período, ocorre o período de difusão controlada, onde a camada de soluto na superfície externa praticamente desapareceu e a transferência de massa ocorre principalmente por difusão do interior das partículas da matriz sólida. A taxa de extração é praticamente nula e comporta-se quase que linearmente.

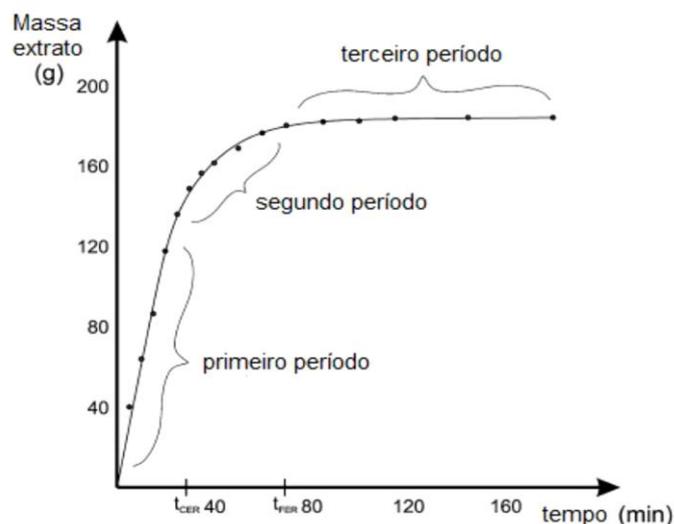


Figura 3.2 – Curva de extração separada em três períodos.

Fonte: Acosta (2013)

3.3 MODELOS MATEMÁTICOS

De acordo com MARTÍNEZ et al. (2003), a modelagem matemática e a análise das curvas de extração permitem a determinação de parâmetros do processo de extração supercrítica, como as dimensões requeridas para a coluna de extração, a vazão de solvente necessária para a obtenção da taxa de extração desejada, o tamanho das partículas de sólidos e possivelmente a predição da viabilidade do processo de SFE em escala industrial, a partir de simulações das curvas de extração .

Os modelos matemáticos permitem também generalizar os resultados experimentais, que posteriormente poderão ser aplicados a novas condições de trabalho.

Existem diversos modelos de transferência de massa na literatura que foram propostos para descrever o comportamento das curvas de extração experimentais.

3.3.1 Modelo de Tan e Liou (1989)

Este modelo descreve a transferência de massa interfacial como uma cinética de primeira ordem. A extração é considerada pelos autores como um processo dominado pela dessorção de analítos. A difusão não influencia a cinética de extração (CARVALHO Jr., 2004). O balanço de massa deste modelo é descrito pelas seguintes equações:

$$\varepsilon\rho \frac{\partial Y}{\partial t} + u\rho \frac{\partial Y}{\partial h} = -(1 - \varepsilon)\rho_s \frac{\partial X}{\partial t} \quad \text{Eq. (3.1)}$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -K_d X \quad \text{Eq. (3.2)}$$

A Eq.(3.1) descreve o balanço de massa na fase fluida e a Eq.(3.2) é usada para a fase sólida. Para resolução destas equações as condições iniciais e de contorno são as seguintes:

$$Y(h, t = 0) = 0 \quad \text{Eq. (3.3)}$$

$$Y(h = 0, t) = 0 \quad \text{Eq. (3.4)}$$

$$X(h, t = 0) = X_0 \quad \text{Eq. (3.5)}$$

Utilizando as condições de contorno (3.3, 3.4 e 3.5) para resolver as equações (3.1 e 3.2) obtemos a equação que representa a razão mássica do extrato no solvente na saída do extrator, em função do tempo do processo:

$$Y(h = H, t) = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \left[\exp\left(\frac{K_d \varepsilon H}{u}\right) - 1 \right] \exp(-K_d t) \quad \text{Eq. (3.6)}$$

Resolvendo a integral:

$$m(h = H, t) = \int_0^t Y(h = H, t) Q_{CO_2} dt \quad \text{Eq. (3.7)}$$

Obtemos a equação que representa a massa de óleo na saída do extrator em função do tempo do processo, dada por:

$$m(h = H, t) = \frac{A}{K_d} [1 - \exp(K_d B)] [\exp(-K_d t) - 1] \quad \text{Eq. (3.8)}$$

Onde:

$$A = Q_{CO_2} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \quad \text{Eq. (3.9)}$$

$$B = \frac{\varepsilon H}{u} = \frac{\varepsilon H S \rho}{Q_{CO_2}} \quad \text{Eq. (3.10)}$$

H: Altura do leito (L);

S: Superfície de transferência (L²).

$\rho_{\text{sólido}}$ - Densidade do sólido (ML⁻³)

ρ - Densidade do solvente (ML⁻³);

u - Velocidade do solvente, em (LT⁻¹);

X₀ - Rendimento global (-);

t - Tempo de extração (T);

m - Massa extraída (M);

k_d - Constante de dessorção (T⁻¹)

3.3.2 Modelo de Barton (1991)

Em 1991, Nguyen, Barton e Spencer propuseram o processo de extração com fluido supercrítico de oleoresina de baunilha como uma reação química de primeira ordem . Portanto, levou-se em consideração que a taxa de extração deve ser proporcional a

concentração de extrato restante na matéria-prima, C_s , expressa em g/L de matéria-prima. Ou seja:

$$\frac{dC_s}{dt} = -kC_s \quad \text{Eq. (3.11)}$$

$$k = \frac{SD}{Vd} \quad \text{Eq. (3.12)}$$

Na Equação (3.11), k é uma constante de extração e pode ser expresso a partir da difusividade e dimensões de partícula pela Equação 3.12 (HUANG et al., 2011).

Onde S/V é a razão da superfície pelo volume das partículas e pode ser calculada aproximadamente conforme a relação abaixo (3.13):

$$\frac{S}{V} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{dp} \quad \text{Eq. (3.13)}$$

Na qual, d é o comprimento do caminho de difusão de soluto, aproximado pelo raio da partícula (m) e D é o coeficiente de difusão de soluto (m^2/s). Considerando C_{s0} como a concentração inicial (C_s) no tempo $t=0$, integrando a Equação 3.11, obtém-se o modelo de Barton:

$$C_s = C_{s0} \exp(-kt) \quad \text{Eq. (3.14)}$$

Desta maneira, o rendimento global da extração pode ser expresso como na equação 3.15:

$$y = y_0[1 - \exp(-kt)] \quad \text{Eq. (3.15)}$$

Onde:

y = Rendimento da extração;

y_0 = Concentração inicial de extrato presente na matéria prima antes da extração;

k = Parâmetro ajustável do modelo;

t = tempo.

3.3.3 Modelo de Goto et al. (1993)

O modelo apresentado por Goto et al. (1993) considera que o leito de extração é formado por partículas com geometria de uma placa plana. A partícula sólida é tratada como um meio poroso, que tem espessura desprezível em relação às demais dimensões, de forma

que a transferência de massa ocorre apenas entre as duas maiores superfícies da placa. O processo de transferência de massa é controlado pelo mecanismo de dessorção (da partícula para os poros, seguido de difusão do soluto nos poros da partícula) com dois parâmetros ajustáveis: ϕ , relativo ao coeficiente global de transferência de massa e K , constante de equilíbrio de dessorção. A equação de transferência de massa é dada por:

$$\beta \frac{\partial X_{poros}}{\partial t} + (1 - \beta) \frac{\partial X_{partículas}}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 X_{poros}}{\partial h^2} \quad Eq. (3.16)$$

$$\frac{\partial X_{partícula}}{\partial t} = K_d \left(X_{poros} \frac{\partial X_{partículas}}{K} \right) \quad Eq. (3.17)$$

Onde:

β = porosidade da partícula;

h = coordenada da partícula.

Resolvendo as equações 3.16 e 3.17 obtém-se a equação 3.18, que é a equação da massa de extrato em função do tempo do modelo de Goto et al. (1993).

$$m(h = H, t) = \frac{A \left[\frac{\beta}{K} + (1 - \beta) \right] X_0 \rho_s Q_{CO_2}}{\rho} \left\{ \frac{\tau}{a_1} \left[\exp \left(a_1 \frac{t}{\tau} \right) - 1 \right] + \frac{\tau}{a_2} \left[1 - \exp \left(a_2 \frac{t}{\tau} \right) \right] \right\} \quad Eq. (3.18)$$

Onde:

$$a_1 = \frac{1}{2} \left(-b + \sqrt{b^2 - 4c} \right) \quad Eq. (3.19)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \left(-b - \sqrt{b^2 - 4c} \right) \quad Eq. (3.20)$$

$$A = \frac{(1 - \varepsilon)\phi}{[\beta + (1 - \beta)K]\varepsilon(a_1 - a_2)} \quad Eq. (3.21)$$

$$b = \frac{\phi}{[\beta + (1 - \beta)K]} + \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\phi(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad Eq. (3.22)$$

$$\phi = k_p a_p \tau \quad Eq. (3.23)$$

3.3.4 Modelo de Esquivel et al. (1999)

Esquivel et al. (1999) avaliaram um modelo matemático empírico baseado na equação da cinética de crescimento microbiano para a simulação das curvas de extração de casca de azeitonas. Esse modelo tem a curva de extração descrita pela equação 3.24.

$$e = e_{lim} \left(\frac{t}{t + b} \right) \quad Eq. (3.24)$$

Onde:

e = rendimento da extração;

e_{lim} = rendimento em um tempo infinito de extração;

t = tempo;

b = parâmetro ajustável.

O parâmetro e_{lim} deve presumivelmente depender apenas do material a ser extraído, uma vez que é igual ao teor de óleo inicial deste material. Em termos do modelo a razão “ e_{lim}/b ” é a inclinação inicial da curva de extração (ESQUÍVEL et al., 1999).

3.3.5 Modelo de Martínez et al. (2003)

O modelo de Martínez et al. (2003) trata de sistemas multicomponentes, considerando que o extrato é um pseudocomponente, uma mistura de substâncias ou grupos de componentes com estrutura química similar. Fundamenta-se no balanço de massa no leito de extração, considerando um leito cilíndrico. A temperatura e a pressão são mantidas constantes no decorrer da extração e a matéria-prima está distribuída uniformemente ao longo do leito. Este modelo foi aplicado para descrever os resultados experimentais do extrato de gengibre.

A curva de extração é dada conforme a equação 3.25:

$$m = \frac{X_0 F_0}{\exp(b_i t_{mi})} \left\{ \frac{1 + \exp(b_i t_{mi})}{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]} - 1 \right\} \quad Eq. (3.25)$$

Em que:

X_0 - Rendimento global;

F_0 - Massa de alimentação do leito;

b_i - Parâmetro ajustável do modelo;

t_{mi} - Parâmetro ajustável do modelo .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIA PRIMA

As sementes de ucuúba foram obtidas no município de Abaetetuba (Pará, Brasil). Aproximadamente 5 kg de amostra foram processadas. O processamento consistiu no descascamento manual das sementes, em seguida liofilização (JJ Científica, modelo LJI015, Brasil). Em seguida as sementes foram trituradas em um moinho de facas (Arno Magiclean Dueto LN507311, Brasil).



Figura 4.1 – Frutos e sementes da ucuúba utilizada nesse trabalho.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

4.2.1 Determinação da granulometria

O material moído foi peneirado em peneiras da série padrão Tyler de tamanhos -16 + 48 mesh, e colocadas num agitador de peneiras magnético (BERTEL N° 1713, Brasil), com seu reostato na posição 8 durante 10 minutos, até completa separação das partículas. A granulométrica das sementes de ucuúba utilizada para o empacotamento da célula extratora foi de 20,24, 32 e 42 mesh. A quantidade de massa retida em cada peneira foi pesada numa balança semi-analítica (QUIMIS Modelo Q520, Brasil). As partículas trituradas foram acondicionadas em saco plásticas e armazenadas em freezer domestico (BRASTEMP Modelo BRU49, Brasil). O diâmetro médio geométrico das partículas foi determinado de acordo com o método recomendado pela ASAE (1998) utilizando a equação 4.1.

$$d_{mg} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (w_i \log \bar{d}_i)}{\sum_{i=1}^n w} \right] \quad \text{Eq. (4.1)}$$

Onde: $\bar{d}_i = (d_i \cdot d_{i+1})^{0,5}$

d_{mg} : diâmetro médio geométrico das partículas (mm);

d_i : abertura nominal da i-ésima peneira (mm);

d_{i+1} : abertura nominal da peneira maior que a i-ésima peneira (mm);

w_i : massa do material retida na i-ésima peneira.

4.2.2 Determinação da umidade

O teor de umidade das partículas foi determinado utilizando um analisador de umidade por Infra-Vermelho (GEHAKA, Modelo IV 2000, Brasil) do laboratório de Engenharia de Alimentos da UFPA.

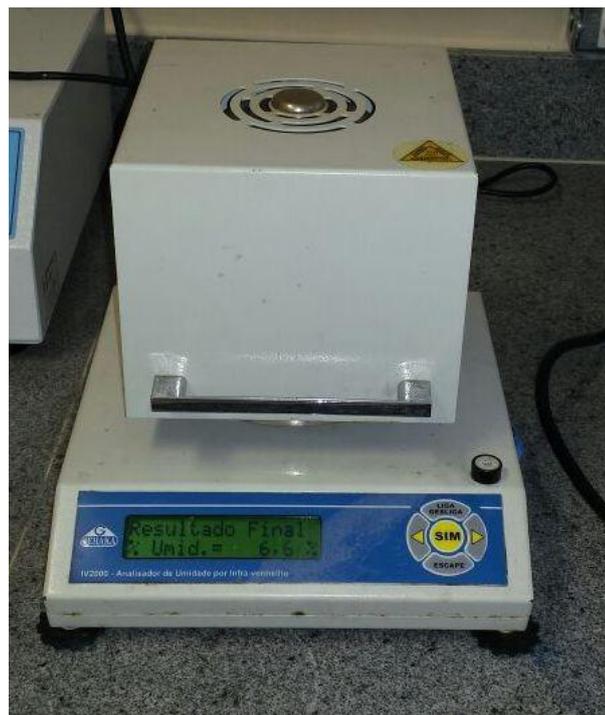


Figura 4.2 - Analisador de umidade IV 2000 Gehaka do LAPOA/FEA/UFPA.

4.2.3 Determinação da densidade real das partículas

A densidade real (ρ_r) foi determinada pela Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp, utilizando picnômetro de gás hélio (Picnômetro automático Quantachrome Ultrapyc 1200e, EUA).

4.2.4 Cálculo da densidade aparente e porosidade do leito

A densidade aparente (ρ_a) é a relação entre a massa de amostra e o volume do leito. A densidade aparente foi determinada a partir da equação (4.2).

$$\rho_a = \text{massa ucuúba} / \text{volume do leito} \quad \text{Eq.(4.2)}$$

A porosidade (ε) do leito foi determinada através da equação (4.3) que relaciona a densidade real e a densidade aparente. Tal parâmetro é necessário para a modelagem do processo.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad \text{Eq.(4.3)}$$

4.3 EXTRAÇÃO

A gordura da semente de ucuúba foi obtida por dois diferentes métodos: extração com soxhlet e fluido supercrítico.

4.3.1 Extração por soxhlet

O aparelho Soxhlet do laboratório de análises físico-químicas da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UFPA foi utilizado para extrair a gordura das sementes de ucuúba, usando éter de petróleo P. A (ISO FAR, 99,999 %, lote 141564, Brasil) como solvente, durante 4 h a uma temperatura de 40 °C (em duplicata). No final, o solvente foi evaporado em estufa a 55°C por 24 horas. Os óleos extraídos foram armazenados em frascos de vidro e mantidos refrigerados a fim de minimizar qualquer possível oxidação ou degradação.



Figura 4.3 - Aparelho Soxhlet.

4.3.2 Extração supercrítica

As extrações via SFE foram realizadas no laboratório de extração da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UFPA (LABEX) utilizando o Spe-ed™ SFE (Allentown, PA, EUA) modelo 7071 da Applied Separations (Figura 4.2), acoplado com compressor Schulz modelo CSA 78, volume interno de 19,7 l da Schulz S/A (Joinville, SC, Brasil), cilindro com CO₂ com 99.9% de pureza da Linde Gases (Belém, PA, Brasil), recirculador Polyscience F08400796 (Nilles, Illinois, EUA) e medidor de vazão de CO₂ na saída do sistema Alicat Scientific M 5SLPM (Tucson, AZ, EUA). Sendo que as extrações foram realizadas em duplicata.



Figura 4.4 - Unidade de Extração Supercrítica do LABEX/FEA/UFPA.

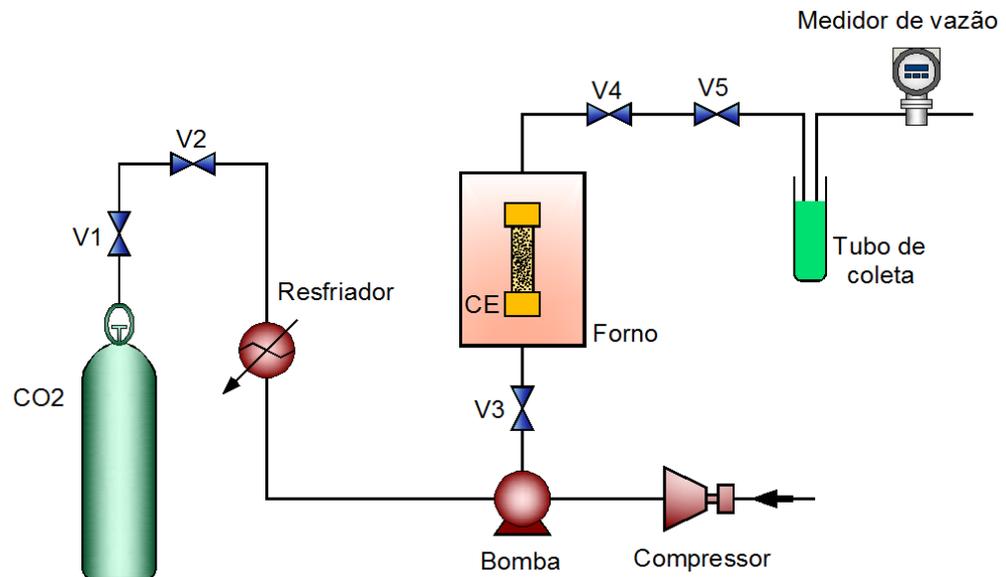


Figura 4.5 - Representação Esquemática da Unidade de Extração Supercrítica.

4.3.2.1 Procedimento experimental

As extrações foram realizadas nas condições operacionais de temperaturas de 40, 60 e 80 °C combinado com uma pressão de 350 bar. O procedimento experimental utilizado para as extrações está descrito abaixo.

- I. Inicialmente deve ser verificado se todas as válvulas estão fechadas. Em seguida o equipamento é ligado e a celular de extração contendo a amostra é inserida;
- II. Após, verificam-se possíveis vazamentos nos pontos de conexões entre coluna e dutos do equipamento por meio da liberação de CO₂ para o sistema com as válvulas V1, V2 e V3 abertas e as válvulas V4 e V5 fechadas. Se não for verificado nenhum vazamento, inicia-se a programação da temperatura para o valor desejado e em seguida a compressão do sistema pela rotação manual do controlador de pressão do ar até atingir o valor da pressão de operação observada no monitor do sistema.
- III. Depois de alcançados os valores de temperatura e pressão desejados, inicia-se a extração por meio da contagem do tempo dividido em duas etapas: a) etapa estática desempenhada em 30 minutos em que as válvulas V4 e V5 estão fechadas e as demais abertas; b) etapa semi-contínua desempenhada em 3 horas (marcadas a partir do fim da etapa estática) em que todas as válvulas estão abertas. Um frasco coletor é acoplado na saída da válvula para armazenar o extrato.
- IV. Completando o tempo de extração, segue-se para a despressurização em que as válvulas (V1 e V2) de fornecimento de CO₂ para o equipamento são fechadas e o controlador de pressão é rotacionado gradativamente no sentido anti-horário até atingir o limite para despressurizar o sistema. Com o sistema completamente despressurizado, retira-se o frasco coletor e armazena-se o extrato em refrigerador;
- V. Realiza-se a limpeza do equipamento utilizando os materiais adequados como álcool etílico, a seringa que acompanha o Spe-ed™ SFE e CO₂ gasoso para limpar os capilares na linha de extração, assim como detergente neutro e escova para limpar a coluna de extração, observando os cuidados de preservação do equipamento.

4.3.2.2 Determinação do Rendimento Global

O rendimento global de óleo (X_o) é a quantidade de óleo extraível presente na matriz sólida referente a uma dada temperatura e pressão de extração.

Para determinação do rendimento global, os frascos com os extratos obtidos foram pesados em balança analítica (QUIMIS, Modelo Q520, Brasil), em seguida calculou-se a razão entre a massa de extrato obtida e a massa de alimentação utilizada para formar o leite, conforme a Equação 4.4:

$$X_o = \frac{m_{extrato}}{m_{alimentação}} \cdot 100 \quad Eq. (4.4)$$

Onde:

X_0 = Rendimento global de óleo (%);

$m_{extrato}$ = massa do extrato;

$m_{alimentação}$ = massa de alimentação

4.4 ESTUDO DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Para determinação das curvas globais de extração (OECs) foram utilizadas 11,02g de amostra por experimento, formando um leito de 0,12 m de altura (H) e 0,014 m de diâmetro (dc). O experimento foi realizado usando um período estático de 30 min e um período dinâmico de 210 min, onde as amostras eram coletadas em dois intervalos de 5 min, cinco intervalos de 10 min, três intervalos de 20 min e três intervalos de 30 min. A vazão mássica de CO₂ foi mantida a $7,9 \times 10^{-5}$ kg/s.

4.5 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Os dados experimentais das curvas globais de extração (OECs) foram usados para ajustar um spline de duas retas de acordo com a metodologia descrita por Rodrigues et al. (2003). Este método foi utilizado para calcular os parâmetros do período de taxa de extração constante (CER), que são: a taxa de transferência de massa do período CER (MCER) e a duração do período CER (tCER). O aplicativo desenvolvido por Santos (2007) foi empregado para estimar estes parâmetros. A taxa de transferência de massa do soluto na fase supercrítica na saída do extrator (YCER) foi obtida pela razão entre MCER e vazão mássica média (QCO₂) para o período CER.

4.6 MODELAGEM DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Os dados experimentais (massa de extrato versus tempo de extração) foram utilizados para determinar os parâmetros de transferência de massa dos modelos matemáticos de Goto et

al. (1993), Esquível et al.(1999) , Tan e Lio (1989), Barton (1991) e Martinez et al. (2003). Os ajuste dos parâmetros foram realizados através do programa computacional Origin 8.0. Os parâmetros ajustados para cada modelo são os seguintes:

- Modelo de Goto et al. (1993): ϕ e k , onde k é a constante de equilíbrio de dessorção e ϕ é um parâmetro adimensional relativo ao coeficiente global de transferência de massa;
- Modelo de Tan e Liou (1989): k_d , onde k_d é o coeficiente de dessorção;
- Modelo de Martinez et al. (2003), b_i e t_{mi} , são parâmetros ajustáveis do modelo;
- Modelo de Esquivel et al. (1991): b e e_{lim} , onde b é um parâmetro ajustável do modelo empírico e o e_{lim} é o rendimento em um tempo infinito de extração ;
- Modelo de Barton (1991): k , parâmetro ajustável do modelo empírico;

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO AJUSTE DOS MODELOS

O ajuste dos modelos com os dados experimentais foram avaliados através do Desvio Relativo Absoluto Médio ou Average Absolute Relative Deviation (AARD), conforme equação abaixo:

$$AARD = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{|y_{exp} - y_{cal}|}{y_{exp}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Onde:

N = número de pontos experimentais;

y_{exp} = valor do rendimento obtido experimentalmente;

y_{cal} = valor do rendimento calculado através do modelo matemático.

4.8 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

A composição de ácidos graxos foi determinada por conversão dos ésteres metílicos de ácidos graxos, baseado na metodologia de Rodrigues, Darnet e Silva (2010), sendo analisado em cromatógrafo gasoso CP3380 (Varian Inc., EUA) associado a uma coluna capilar Varian

CP-Sil 88 (60m x 0,25mm), acoplado ao detector de ionização em chama. Os picos foram identificados por comparação do tempo de retenção. A curva de calibração foi realizada com uma mistura de ácidos graxos padrão (Nucheck 74x). A área de cada pico de retenção foi calculada usando o software Varian Star 3.4.1 e os resultados expressos em porcentagem. As análises foram realizadas em duplicata.

4.9 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.9.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi realizado segundo as normas da AOCS-Cd 3d-63, através da dissolução da amostra de 2,5 g de óleo em uma solução de tolueno:álcool isopropílico e em seguida titulação com hidróxido de potássio na presença do indicador fenolftaleína até a mudança da coloração. O volume gasto indicou o índice de acidez determinado através da fórmula:

$$IA = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 56,1}{P} \quad Eq. (4.5)$$

Onde:

IA= índice de acidez (mg KOH/g);

A= volume da solução de base padronizada gasto na titulação da amostra (ml);

B= volume da solução de base padronizada gasto na titulação do branco (ml);

N= normalidade da solução da base padronizada;

P= peso da amostra (g).

4.9.2 Índice de refração

A determinação do índice de refração seguiu o método AOCS Cc 7-25 em que foi utilizado um refratômetro de Abbé (modelo QUIMIS Q767B) acoplado a um banho mantendo a temperatura em 55°C para as amostras de gordura de Ucuúba.



Figura 4.6 – refratômetro de Abbé do LAOS/FEA/UFPA.

4.9.3 Índice de saponificação

Para sua determinação foi utilizado o método da AOCS Cd 3a-94, onde o índice de saponificação pode ser determinado com base na composição dos ácidos graxos obtidos a partir da cromatografia gasosa. O cálculo foi feito de acordo com a equação (4.6):

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{3.56,1 \cdot 1000}{[(MMM_{\text{ésteres}} \cdot 3) + 92,09] - (3 \cdot 18)} \quad \text{Eq. (4.6)}$$

Onde:

$MMM_{\text{ésteres}}$ = Massa molar média dos ésteres.

4.9.4 Índice de peróxido

A metodologia utilizada foi de acordo com o método AOCS Cd 8-53. Cerca de 5g do óleo foram diluídos em 30mL de uma solução de ácido acético e clorofórmio na proporção 3:2. Logo, em seguida, adicionou-se 0,5mL de solução saturada de iodeto de potássio. A solução foi mantida no escuro, pois o calor e luz provocam o aumento da oxidação, por 1 minuto e sob agitação ocasional. Após esse tempo, adicionou-se 30 ml de água destilada para cessar a reação e 1 ml de solução de amido indicador. Titulou-se a solução com tiosulfato de sódio 0,01M até o desaparecimento da coloração azul. Através do volume gasto de tiosulfato de sódio, o índice de peróxidos (IP) foi determinado pela equação (4.7).

$$\text{Índice de Peroxido} = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 1000}{P} \quad \text{Eq. (4.7)}$$

Onde:

A= volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (ml);

B= volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (ml);

N= normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

P = peso da amostra (g).

4.10 ENSAIO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

A atividade antimicrobiana foi realizada na Seção de Bacteriologia e Micologia do Instituto Evandro Chagas por meio do método de disco-difusão em meio sólido (CLSI, 2004), com modificações.

Os micro-organismos (*Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*) foram suspensos em solução salina (escala de turbidez 1 de McFarland), semeadas em placa de Petri contendo meio de cultura ágar Sabouraud, sendo em seguida adicionados os discos de papel (6mm) impregnados com 30 µL de cada um dos óleos de sementes de ucuúba obtidos por extração com CO₂ supercrítico e Soxhlet. Em seguida, as placas foram incubadas a 30°C por 24h e 48h. Após este período foi realizada a leitura dos halos de inibição.

Como droga antifúngica controle utilizou-se a Nistatina na concentração de 50µg/mL. Os isolados que apresentaram halos de inibição com diâmetro < 8 mm foram considerados resistentes e ≥ 8 mm como sensíveis.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATERIA PRIMA

A amostra de sementes de ucuúba liofilizada e triturada apresentou $2,5 \pm 0,06$ % de umidade, densidade real (ρ_r) de $1130 \pm 0,01$ kg/m³, densidade aparente (ρ_a) de 399 kg/m³ e porosidade do leito (ϵ) de 0,65. O diâmetro médio das partículas foi de $2,4 \times 10^{-4}$ m.

5.2 EXTRAÇÃO

Na Tabela 5.1, estão apresentados os resultados de rendimento global de extração (X_0) da gordura de ucuúba com CO₂ supercrítico, os parâmetros de processo temperatura (T), pressão (P) e densidade do solvente (ρ_{CO_2}) e o rendimento de extrato obtido via soxhlet.

Tabela 5.1 – Rendimento global das extrações de gordura da ucuúba.

Método de extração	Condições operacionais do CO ₂			Rendimento (%)
	Temperatura (°C)	Pressão (Bar)	Densidade (kg/m ³)	
SFE	40	350	935,6	59,21 ± 0,14
SFE	60	350	863,6	61,19 ± 1,11
SFE	80	350	789,2	64,39 ± 1,88
Soxhlet	---	---	---	61,38 ± 0,63

O maior rendimento obtido via extração com fluido supercrítico foi de 64,39% na condição experimental de 80°C/350 bar e o menor 59,21% foi obtido na condição de 40°C/350 bar. No estudo realizado por Moraes, Machado e Bayma (2000) foram obtidos rendimentos de 43,64 e 43,44 % na condição experimental de 50°C/200 bar e 50°C/250 bar, respectivamente. Além disso, o tempo de extração utilizado pelos autores foi de 60 minutos. A extração via soxhlet apresentou um rendimento de 61,38%.

A figura 5.1 mostra o efeito da temperatura sobre o rendimento para a isobárica de 350 bar, onde pode ser observado que os rendimentos mais elevados foram observados para a temperatura mais elevada (80 °C) e rendimentos mais baixos foram observados para a

temperatura mais baixa (40 °C). Esse mesmo comportamento foi relatado por Huang et al. (2011) para a extração de Baizhu. Huang e colaboradores (2011) investigaram o efeito da temperatura no rendimento, realizando extrações na faixa de temperatura de 40, 50 e 60 °C, combinado com uma pressão de 45 MPa e observaram que o rendimento aumentou com o aumento da temperatura.

Segundo Carvalho Jr. et al. (2005), para o estudo do efeito da temperatura e da pressão na solubilidade do CO₂ é necessário levar em consideração dois efeitos: a pressão de vapor do soluto e densidade do solvente. À pressão constante, a densidade do solvente diminui com o aumento da temperatura e a pressão de vapor do soluto aumenta com o aumento da temperatura. Para extração da gordura das sementes de ucuúba na pressão de 350 bar o efeito da pressão de vapor do soluto mostrou-se mais importante no rendimento que o efeito da densidade solvente.

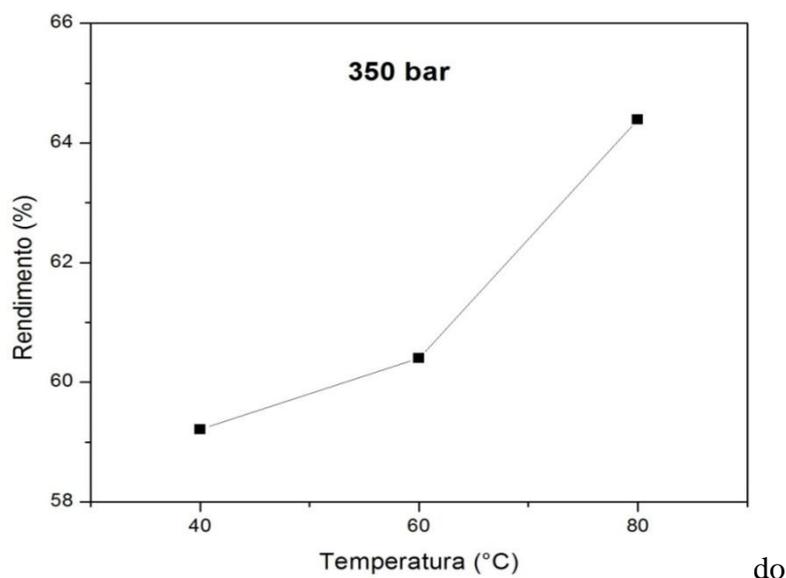


Figura 5.1 – Variações nos rendimentos na condição isobárica de 350 bar utilizando as temperaturas de 40, 60 e 80 °C.

5.3 CINÉTICA DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Na Figura 5.2 estão apresentadas as curvas globais do processo de extração supercrítica da gordura de sementes de ucuúba utilizando CO₂ supercrítico em diferentes condições operacionais.

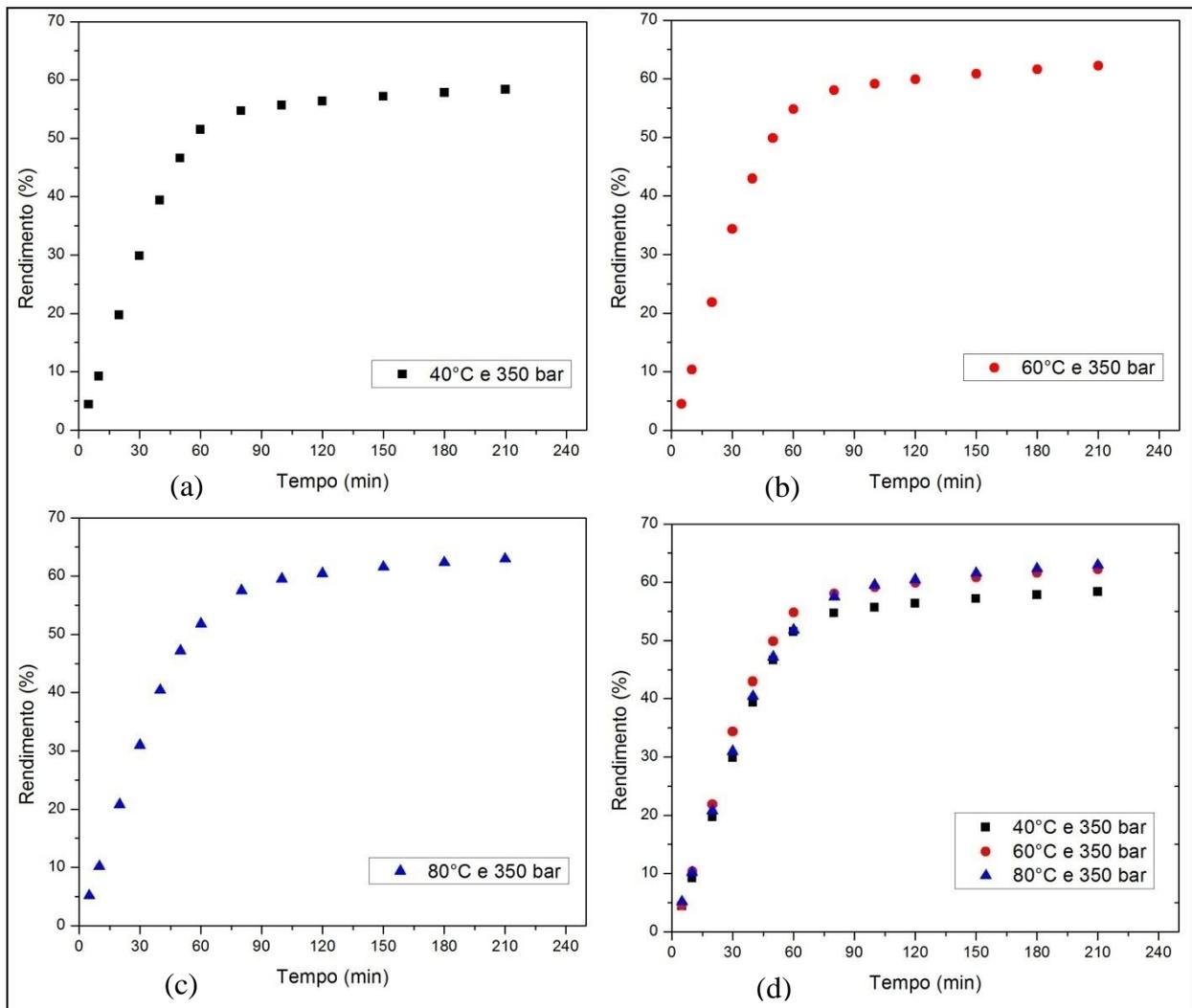


Figura 5.2 – Curvas de extração da gordura de ucuúba utilizando CO₂ supercrítico.

O comportamento das curvas de extração da gordura de ucuúba em todas as condições estudadas apresentaram comportamentos similares às curvas determinadas por Brunner (1994) e Sovová (1994). O processo consiste em três etapas principais: a primeira etapa conhecida como etapa de taxa constante de extração (CER), nesta etapa o extrato facilmente acessível das células abertas pela moagem é extraído pelo solvente com facilidade. No segundo período ocorre a taxa de extração decrescente (FER). E por fim, ocorre o período de difusão controlada, nesta etapa, a inclinação da curva diminui e o traçado se aproxima do valor que representa o conteúdo teórico de soluto extraível.

Podemos observar que o tempo ideal de extração para a gordura de ucuúba é de 100 minutos, tendo em vista que nesse tempo foi extraído aproximadamente 96% da gordura total extraída em cada cinética estudada, conforme pode ser observado no Apêndice A.

Na Tabela 5.2 estão apresentados os resultados dos parâmetros de transferência de massa para as cinéticas de extração da gordura de ucuúba: duração do período CER (t_{CER}), a taxa de transferência de massa do período CER (M_{CER}) e a razão mássica de soluto na fase supercrítica na saída do extrator (Y_{CER}).

Tabela 5.2 – Parâmetros de transferência de massa.

Condições	Parâmetros		
	M_{CER} (g/min)	t_{CER} (min)	Y_{CER} (g ext/g CO_2)
40°C /350 bar	0,106	55	0,022
60°C /350 bar	0,114	54	0,024
80°C/350 bar	0,107	56	0,022

A cinética na condição de 60°C/350 bar possui uma maior taxa de transferência de massa no período CER que as outras duas cinéticas estudadas, isso pode ser visto graficamente através da figura 5.2 (d). A cinética na condição de 80°C/350 bar possui um maior tempo de duração do período de taxa constante de extração - t_{CER} (56 min) e a cinética de 60°C e 350 possui um menor tempo (54 min).

As figuras geradas pelo ajuste de duas retas aos dados experimentais utilizadas para determinar os parâmetros cinéticos estão no Apêndice B desse trabalho.

5.4 MODELAGEM DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

A Tabela 5.3 apresenta as condições de temperatura e pressão dos experimentos, assim como os parâmetros ajustáveis dos modelos e AARD entre os dados de rendimento experimentais e modelados.

Os modelos de Martinez et al. (2003) e Goto et al. (1993) foram os que melhor ajustaram as curvas de extração, apresentando baixos desvios. O modelo de Esquivel et al. (1991) teve o maior AARD nas três cinéticas estudadas. O modelo de Barton (2011) e Tan e Liu (1989) apresentaram valores de AARD parecidos. O menor AARD (1,22%) foi obtido pelo modelo de Martinez et al. (2003) na cinética de 40°C/350 bar e o maior (15,62%) pelo Modelo de Esquivel et al. (1991) na cinética de 60°C/ 350 bar.

Tabela 5.3 – Parâmetros ajustáveis dos modelos de transferência de massa.

Modelos Matemáticos	Parâmetros	Condições operacionais do CO ₂		
		40°C /350 bar	60°C /350 bar	80°C /350 bar
Tan e Liou	Kd (s ⁻¹)	3,64E-4	4,49E-4	3,52E-4
	AARD (%)	11,17	13,23	8,17
Martinez	b _i (s ⁻¹)	9,16E-4	8,74E-4	7,28E-4
	t _{mi} (s)	1168,80	940,17	799,26
	AARD (%)	1,22	3,11	1,28
	b (s)	3288,51	3121,54	3365,47
Esquivel	e _{lim} (%)	81,91	86,15	87,73
	AARD (%)	14,93	15,62	11,89
Barton	K (s ⁻¹)	4,00E-4	4,12E-4	3,84E-4
	AARD (%)	11,65	11,94	8,87
Goto	φ	9,41	20,07	19,20
	k	14,75	34,57	31,01
	AARD (%)	5,01	3,77	4,44

As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam as curvas com os dados experimentais e os modelos obtidos para cada experimento.

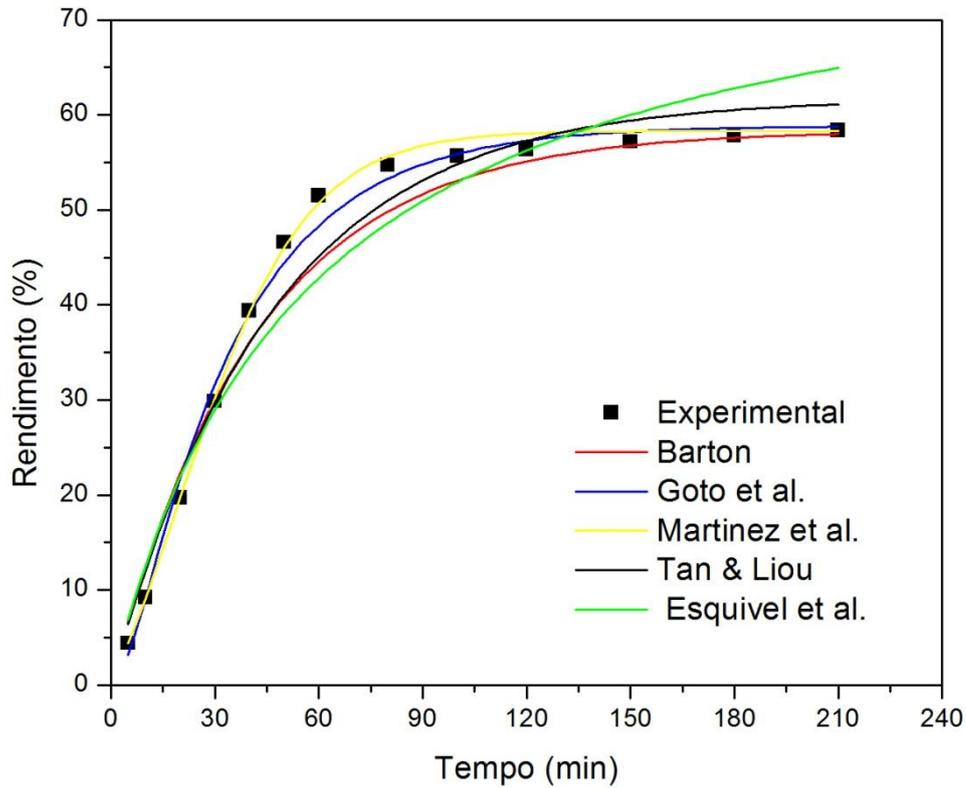


Figura 5.3 – Curvas de extração experimental e modeladas da semente de ucuúba a 40 °C /350 bar.

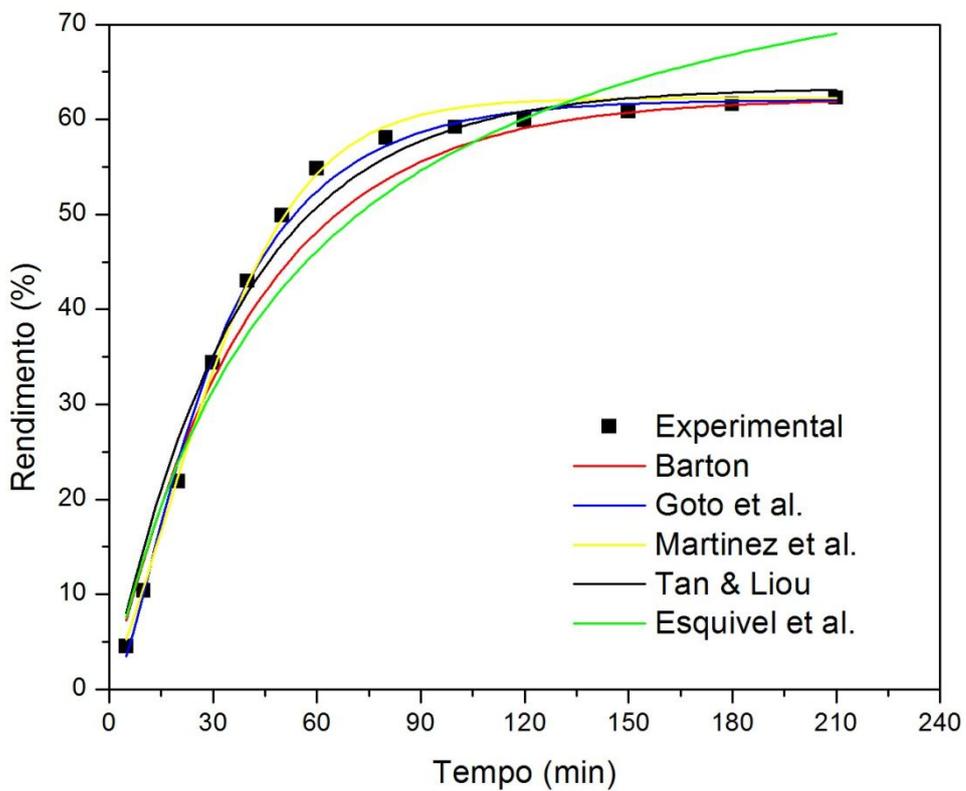


Figura 5.4 – Curvas de extração experimental e modeladas da semente de ucuúba a 60 °C/ 350 bar.

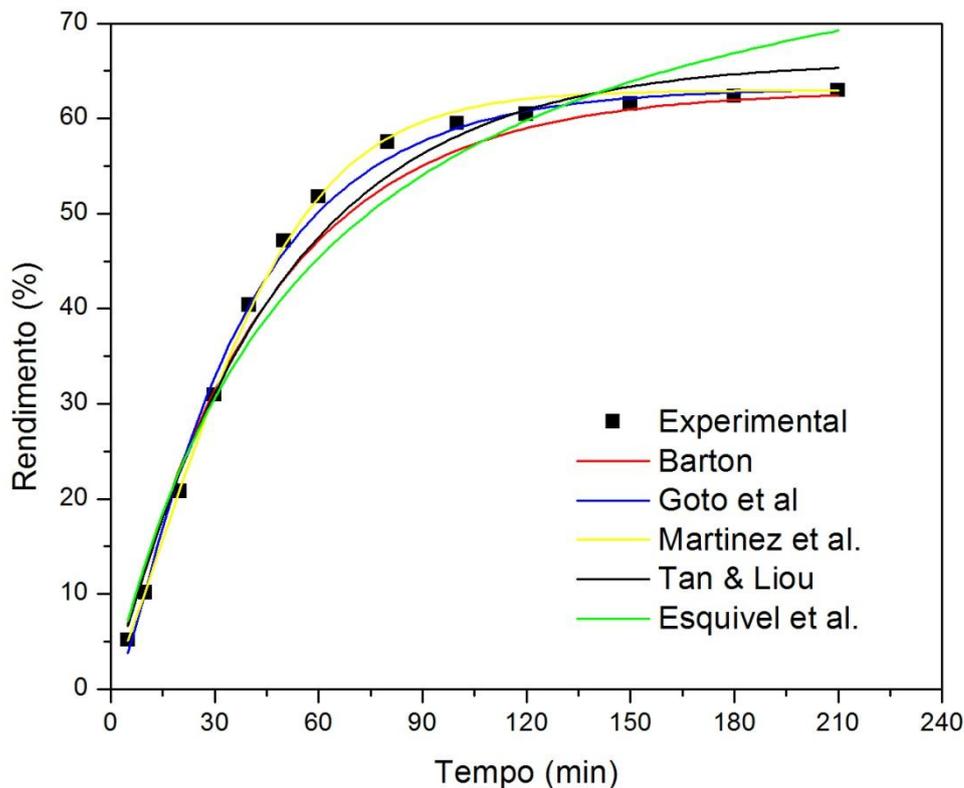


Figura 5.5 – Curvas de extração experimental e modeladas da semente de ucuúba a 80 °C /350 bar.

5.5 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

A composição de ácidos graxos da gordura das sementes de ucuúba obtido por SFE e soxhlet é apresentada na tabela 5.4. É evidente que a composição da gordura de ucuúba é predominante por ácidos graxos saturados, principalmente do ácido láurico (C12:0), ácido mirístico (14:0), ácido pentadecanóico (C15:0) e ácido palmítico (16:0).

A gordura de ucuúba obtida através da extração com fluido supercrítico em diferentes temperaturas apresentou uma variação no perfil de ácidos graxos. Traços de ácido margárico (17:0) foram obtidos somente na condição de 80°C/350 da SFE e traços de ácido behênico (C22:0) foram obtidos apenas em extração por Soxhlet. Foi observada uma maior concentração de ácido mirístico (14:0) e ácido palmítico (16:0) na extração por Soxhlet comparado com a gordura extraída por SFE. A maior concentração (23,48%) de ácido láurico (12:0) foi observado na SFE na condição de 80°C/350 bar e a menor concentração (14,08%) foi obtido por Soxhlet. Na tabela 5.4 é possível perceber que a composição da gordura de ucuúba foi afetada pelo método e condições de extração utilizada.

Tabela 5.4 - Perfil de ácidos graxos de gordura das sementes de ucuúba extraída por CO₂ supercrítico e soxhlet.

Ácidos Graxos	Extração Supercrítica 350 bar			Soxhlet
	40°C	60°C	80°C	
C8:0	--	0,04	0,05	0,01
C10:0	0,44	0,84	1,03	0,40
C12:0	17,30	21,83	23,48	14,08
C13:0	0,17	0,19	0,19	0,15
C14:0	77,61	73,83	71,66	80,29
C15:0	1,26	1,40	1,44	1,08
C16:0	2,67	1,70	1,86	3,80
C16:1	0,31	0,06	0,06	0,08
C17:0	--	--	0,06	--
C18:0	0,20	0,09	0,15	--
C18:1	0,05	0,03	0,03	0,08
C22:0	--	--	--	0,03
Total Saturado	99,64	99,91	99,91	99,84
Total insaturado	0,36	0,09	0,09	0,16

C8:0 (ácido caprílico); C10:0 (ácido cáprico); C12:0 (ácido láurico); C13:0 (Ácido Tridecanóico); C14:0 (ácido mirístico); C15:0(ácido pentadecanóico); C16:0 (ácido palmítico); C16:1 (ácido palmitoleico); C17:0 (ácido margárico);C18:0 (ácido esteárico); C18:1 (ácido oleico); C22:0 (ácido behênico).

A concentração dos ácidos mirístico, láurico e palmítico encontradas nesse trabalho foram superiores ao apresentado por Moraes, Machado e Bayma (2000), que obtiveram na extração da gordura das sementes de ucuúba por CO₂ supercrítico na condição de 50°C/200 bar, 75,28, 14,88 e 0,80% de concentração dos ácidos mirístico, láurico e palmítico respectivamente, porem a quantidade de ácido esteárico foi superior (4,34%) a este trabalho.

5.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A tabela 5.5 apresenta uma comparação da caracterização físico-química da gordura das sementes de ucuúba extraído por CO₂ supercrítico e pelo aparelho soxhlet usando éter de petróleo como solvente. Há algumas variações entre a gordura obtida por SFE e soxhlet em relação aos índices analisados, exceto para o índice refração.

O índice de acidez proporciona informações sobre a deterioração hidrolítica que pode ter ocorrido no óleo ou gordura. A gordura extraída com CO₂ apresentou um menor índice de

acidez comparada com a extraída por soxhlet, devido o CO₂ ter extraído uma menor quantidade de ácidos graxos livres. Estes resultados confirmam a maior seletividade de SFE.

O índice de peróxidos avalia o estado de oxidação e qualidade de óleos e gorduras. Os baixos valores de índice de peróxido mostram que a gordura das sementes de ucuúba apresenta um grau mínimo de oxidação, sendo muito inferior em comparação com outros óleos e gorduras vegetais, como por exemplo, a gordura de cupuaçu, óleo de açaí e maracujá, que apresentam 4,0 , 177,1 e 8,0 mEq O₂/kg (PANTOJA et al., 2013) . No entanto, a gordura obtida com extração com fluido supercrítico apresenta um valor mais elevado que a obtida via soxhlet.

O índice de saponificação é definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para saponificar um grama de amostra, sendo inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos. Os resultados obtidos são similares para ambas as gorduras obtidas por SFE e soxhlet.

Tabela 5.5 Caracterização físico-química da gordura de ucuúba.

Propriedade (unidade)	SFE 80°C/350 bar	Extração por soxhlet
Índice de acidez (mg KOH/g)	10,86±0,28	22,74±0,47
Índice de Peróxido (mEq O ₂ /kg)	2,08±0,10	1,00±0,005
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	239,03	235,54
Índice de refração	1,452±0,001	1,457±0,001

5.7 ENSAIO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

A ação antifúngica e antibacteriana da gordura de ucuúba, obtida por meio de extração com CO₂ supercrítico em diferentes condições operacionais e soxhlet foi avaliada sobre os patógenos *Candida albicans* (levedura), *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* (bactérias). Os resultados estão apresentados na tabela 5.6 e figura 5.6.

Tabela 5.6 - Ação da gordura de ucuúba, obtida por SFE e soxhlet, sobre os patógenos *Candida albicans*, *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Extratos	<i>Candida albicans</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
	INCQS - 40175	ATCC - 25911	INCQS - 00015
	Diâmetro do halo (mm)	Diâmetro do halo (mm)	Diâmetro do halo (mm)
1 – SFE 80°C / 350 bar	Ausência de halo	Ausência de halo	10
2 – SFE 60°C / 350 bar	Ausência de halo	Ausência de halo	10
3 - SFE 40°C / 350 bar	Ausência de halo	Ausência de halo	11
4 - Soxhlet	Ausência de halo	Ausência de halo	Ausência de halo

Coleção de Microrganismos de Referência em Vigilância Sanitária-CRMVS, FIOCRUZ-INCQS, Rio de Janeiro, RJ.
 Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS)
 American Type Culture Collection (EUA) (ATCC)

Todas as amostras de gordura de ucuúba avaliada não demonstraram ação inibidora sobre a levedura de *Candida albicans* e a bactéria *Escherichia coli*.

A bactéria *Staphylococcus aureus* apresentou sensibilidade para as amostras de gordura de ucuúba obtida por tecnologia supercrítica, porém não apresentou nenhum halo de inibição para a gordura obtida por soxhlet. Foram observados halos de inibição que variou de 10 a 11 mm (Tabela 5.6 e figura 5.6). A maior ação inibidora foi observada para a gordura de ucuúba obtida por Extração com Fluido Supercrítico na condição operacional do CO₂ de 40°C/350 bar.

Costa et al. (2008) estudou o efeito antimicrobiano do extrato etanoico da casca da árvore de ucuúba, obtendo resultados similares a esse trabalho: não foram observados halos de inibição sobre a bactéria *Escherichia coli* e a levedura de *Candida albicans* ; a bactéria *Staphylococcus aureus* apresentou halo de inibição de 10 mm.

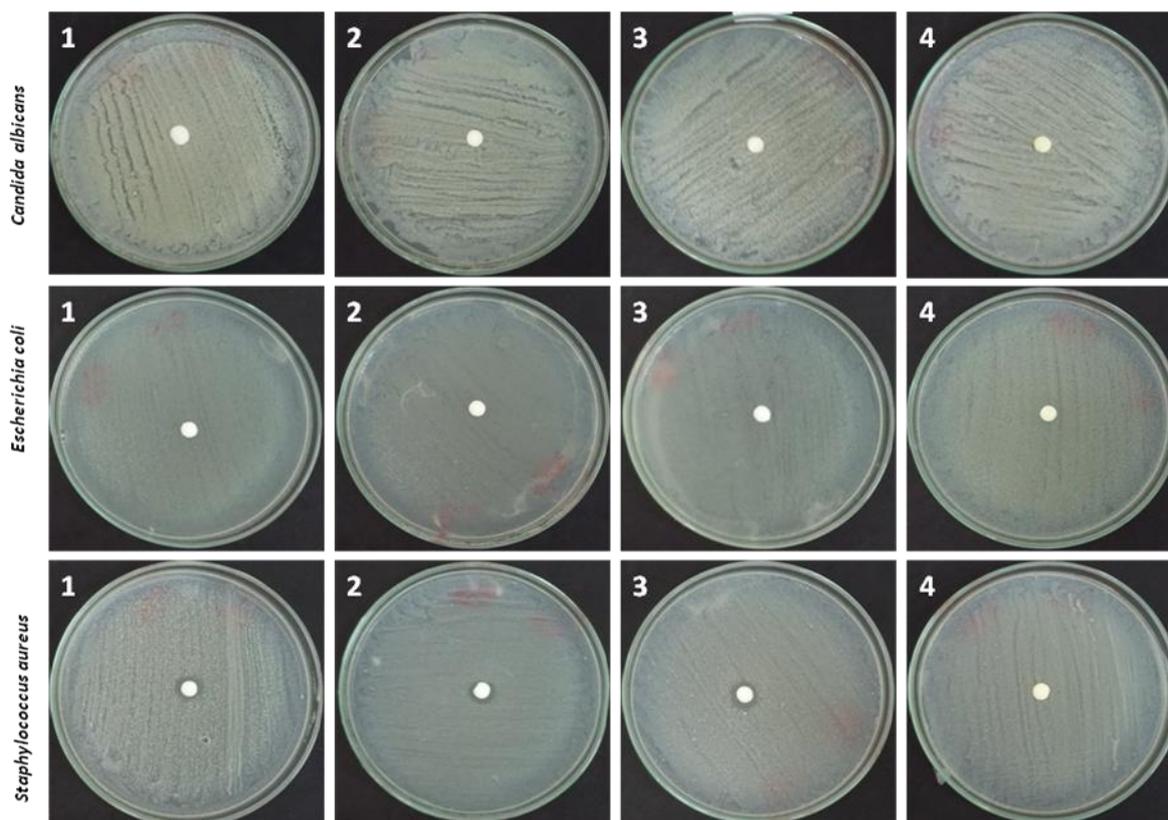


Figura 5.6 – Ação da gordura de ucuúba obtida por SFE e soxhlet, sobre os patógenos *Candida albicans*, *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. 1, SFE 80°C / 350 bar; 2, SFE 60°C/350 bar; 3, SFE 40°C /350bar; 4, soxhlet.

6 CONCLUSÕES

O processo de extração utilizando dióxido de carbono supercrítico foi mais eficaz que o soxhlet na extração da gordura de sementes de ucuúba, principalmente, em termos de rendimento, onde na condição operacional de 80°C/350bar obteve-se um rendimento superior ao obtido pelo processo de extração com solvente orgânico. Através das curvas globais de extração foi possível determinar o tempo ideal de 100 minutos para a extração supercrítica da gordura das sementes de ucuúba onde foi obtido um rendimento de 96% da gordura total extraível, este parâmetro é muito importante para avaliação econômica do processo. Os modelos de Goto et al. (1993) e Martinez et al. (2003) apresentaram os melhores ajustes nas três curvas globais de extração avaliadas. O perfil de ácidos graxos da gordura de ucuúba apresentou uma pequena variação em função das condições operacionais de extração e o ácido graxo predominante da gordura de ucuúba foi o mirístico. Em relação à atividade antimicrobiana, a gordura extraída por CO₂ supercrítico na condição operacional de 40°C/350 bar apresentou uma maior atividade inibidora no teste de disco-difusão em meio sólido para a bactéria *Staphylococcus aureus*.

REFERÊNCIAS

ACOSTA, D. E. **Reaproveitamento de resíduos de itaúba (*Mezilaurus itauba*) por meio de extração com CO₂ em estado supercrítico**. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, UFSC, Florianópolis.

ASAE Standards. Method of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving. ASAE, S319.3, 547, 1998.

Association of Official Analytical Chemists (AOAC), Official Methods of Analysis of AOAC International. 16 th , 3 rd rev; edited by Cuniff P, AOAC International, Gaithersburg, Maryland, 1997.

BLUMENTHAL, E.E.A.; SILVA, M.S.; YOSHIDA, M. Lignoids, flavonoids and polyketides of *Virola surinamensis*. **Phytochemistry**, n.46, p.745-749, 1997.

BRUNNER, G. **Gas extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. 1 st. Ed. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 387p., 1994.

CARVALHO, A. A. V.; GALDINO, P. M.; NASCIMENTO, M. V. M.; KATO, M. J.; VALADARES, M. C.; CUNHA L. C.; COSTA, E. A. Antinociceptive and Antiinflammatory Activities of Grandisin extracted from *Virola surinamensis*. **Phytother. Res.** n.24, p.113–118, 2010.

CARVALHO Jr., R. N.; MOURA, L. S.; ROSA, P. T.V.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. **J. of Supercritical Fluids**. n. 35, p. 197–204, 2005.

CARVALHO Jr., R. N. **Obtenção de extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo**. 2004. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, São Paulo.

CLSI – Clinical Laboratory Standards Institute Method for Antifungal Disk Diffusion Susceptibility Testing of Yeasts Proposed Guideline – M. 44A.2004 23(6).

CESARINO, F. Ucuúba-branco - *Virola Surinamensis*. **Informativo Técnico Rede de Sementes da Amazônia**, n.14, p.2, 2006.

COSTA, E.S.; HIRUMA-LIMA, C.A.; LIMA, E.O.; SUCUPIRA, G.C.; BERTOLIN, A.O.; LOLIS, S.F.; ANDRADE, F.D.; VILEGAS, W.; SOUZA-BRITO, A.R. Antimicrobial activity of some medicinal plants of the Cerrado, Brazil. **Phytotherapy Research**, n. 22, p.705–707, 2008.

CORREA, B. S.; SILVA, A. P. S.; CORDEIRO, R. M.; MATOS, I. T.; CORRÊA, E. L.; EFFENBERG, F. B.; SENA, C ; CARVALHO JUNIOR, R.N. ; SAIK, M.; CARBONARI, A. W. Síntese de Nanopartículas de Óxido de Ferro Utilizando Óleo de Ucuúba. In: **International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2015**, 2015, São Paulo.

CURSINO, A. R.; CASTRO, L. K.; BIAGGIO, R. M.; BELTRAME, M. Características Físico-Químicas da *Virola surinamensis*. In: **X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação da Universidade do Vale do Paraíba**, 2006.

DAUKŠAS, E.; VENSKUTONIS, P. R.; SIVIK, B. Comparison of Oil from *Nigella damascena* Seed Recovered by Pressing, conventional solvent extraction and carbon dioxide extraction. **J. Food Science**, n. 67, p.1021-1024, 2012.

ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G.; KING, M. B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil. **J. of Supercritical Fluids**, n.16, p. 43–58, 1999.

ELEOTÉRIO, J. R.; DA SILVA, C. M. K. PROGRAMAS DE SECAGEM PARA MARUPÁ (*Simarouba amara*), PARÁ-PARÁ (*Jacaranda copaia*) E VIROLA (*Virola surinamensis*). **FLORESTA**, [S.l.], v. 44, n. 2, p. 313-322, 2014.

GOTO, M.; SATO, M.; HIROSE, T. Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, n.26, p. 401 – 407, 1993.

HIRUMA-LIMA, C.A.; BATISTA, L.M; ALMEIDA, A.B.A.; MAGRI, L.P; SANTOS, L.C; VILEGAS, W.; BRITO, A.R.M.S. ,Antiulcerogenic action of ethanolic extract of the resin from *Virola surinamensis* Warb. (Myristicaceae), **J. of Ethnopharmacology**, n. 122 ,p. 406-409, 2009.

HUANG, Z.; YANG, M. J.; LIU, S. F.; MAA, Q. Supercritical carbon dioxide extraction of Baizhu: Experiments and modeling. The **Journal of Supercritical Fluids**, n.58, p. 31–39. 2011.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físico-químicos para análises de alimentos**. 4º edição, São Paulo: IMESP, p. 589-625, 2008.

- KITZBERGER, C. S. G.; 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**, n. 90, p.35–43, 2009.
- LOPES, N. P.; KATO, M. J.; YOSHIDA, M. Antifungal constituents from roots of *Virola surinamensis*. **Phytochemistry**, n. 51, p.29 – 33, 1999.
- LOPES N.P.; BLUMENTHAL, E.E.A.; CAVALHEIRO A. J; KATO M. J.; YOSHIDA M. Lignans, γ -lactones and propiophenones of *Virola surinamensis*. **Phytochemistry** 43: 1089–1092, 1996.
- LOPES N.P., AJ; KATO, M. J.; ANDRADE, E. H. A.; MAIA, J. G. S.; YOSHIDA M.; KATZIN, A. M. Antimalarial use of volatile oil from leaves of *Virola surinamensis* (Rol.) Warb. by Waiãpi Amazon Indians. **Phytochemistry**,n.43, p.1089–1092, 1999.
- MARTINEZ, J. L. **Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds**, Taylor & Francis, 2007.
- MARTÍNEZ, J. **Estudo de modelos de transferência de massa na interface sólido-fluido durante processos de extração supercrítica**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.
- MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A. R.; ROSA, P. T. V.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Multicomponent Model to Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide. **Industrial and Engineering Chemical Research**. n.42, p. 1057-1063, 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**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.
- MAZZUTTI, S; FERREIRA, S. R. S.; RIEHL, C. A. S.; SMANIA Jr., A; SMANIA, F. A.; MARTÍNEZ, J. Supercritical fluid extraction of *Agaricus brasiliensis*: Antioxidant and antimicrobial activities. **J. of Supercritical Fluids**, n.70,p.48– 56, 2012.
- MAUL, A. A. Fluidos Supercríticos, situação atual e futuro da extração supercrítica. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**. n.11, p.42-46, 1999.

- MELO, M. M. R.; SILVESTRE, A. J. D.; SILVA, C.M. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. **J. of Supercritical Fluids**. n.92, p.115–176, 2014.
- MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. Supercritical fluid extraction of peach (*prunus persica*) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, n. 1, p. 10 – 16, 2009.
- MORAES, J. L. C.; BAYMA, J. C.; MACHADO, N. T. Extraction of Trimirystin from Ucuúba (*Virola surinamensis*, Miristicaceae) in Fixed Bed with Supercritical CO₂. In: II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL, Santa Catarina, 1999.
- MOTA, R. V. e De FRANÇA, L. F. Estudo das Características da Ucuuba (*Virola Surinamensis*) e do Inajá (*Maximiliana Regia*) com Vistas à Produção de Biodiesel. **Revista Científica da UFPA**; Vol 06, Nº 01, 2007.
- MICHIELIN, E. M. Z. **Avaliação do Processo de Extração com Fluido Supercrítico da Oleoresina de Cavalinha (*Equisetum arvense*)**. 2002. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- NISHA, A.; SANKAR, K. U.; VENKATESWRAN, G. Supercritical CO₂ extraction of *Mortierella alpina* single cell oil: Comparison with organic solvent extraction. **Food Chemistry**. N. 133 p. 220–226, 2012.
- NGUYEN, K.; BARTON, P.; SPENCER, J. Supercritical carbon dioxide extraction of Vanilla. **J. Supercritical Fluids**, n.4, p. 40–46, 1991.
- PANTOJA, S. S.; CONCEIÇÃO, L. R. V. C.; COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA, G. N. Oxidative stability of biodiesels produced from vegetable oils having different degrees of unsaturation. **Energy Conversion and Management**, n.74, p. 293–298, 2013.
- PESCE, C. **Oleaginosas da amazônia**. Oficinas Gráficas da Revista Veterinária, Belém. p.60-64, 1941.
- PEREIRA, C.; MEIRELES, M. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives. **Food and Bioprocess Technology**, n.3, p. 340–372, 2010.
- PINTO, P.G. Contribuição ao estudo químico do sebo da ucuúba. **Bol. Tec. Inst. Agron. Norte**. n. 18. Belém, Pará, 1951.

PINTO, G. P. Características físico-químicas e outras informações sobre as principais oleaginosas do Brasil. Recife, Pernambuco, 1963.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, n.1, p. 2-15, 2013.

RODRIGUES, W.A. **A ucuúba da várzea e suas aplicações**. Dept. Botânica, INPA, Manaus, 1972.

RODRIGUES, A. M. C; DARNET, S. H.; SILVA, L. H. M. Fatty acid profiles and tocopherol contents of buruti (*Mauritia flexuosa*), patawa (*Oenocarpus bataua*), tucumã (*Astrocaryum vulgare*), mari (*Poraqueiba paraensis*) and inajá (*Maximiliana maripa*) fruits. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 2000-2004, 2010.

RODRIGUES, V. M., ROSA, P. T. V., MARQUES, M. O. M., PETENATE, A. J., MEIRELES, M. A. M. Supercritical extraction of essential oil from aniseed (*Pimpinella anisium* L) using CO₂: solubility, kinetics, and composition data. **J. Agric. Food Chem.** Vol 1. 2003.

SANTOS, J. L. **Projeto de uma unidade de extração supercrítica empregando simulador de processos**. Dissertação. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal do Pará. 2007.

SERRA, A. T.; SEABRA, I. J.; BRAGA, M. E. M.; BRONZE, M. R.; SOUZA, H. C.; DUARTE, C. M. M. Processing cherries (*prunus avium*) using supercritical fluid technology. part 1: Recovery of extract fractions rich in bioactive compounds. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 1, p. 184 – 191, 2010.

SOARES, B. M. C.; GAMARRA, F. M. C.; PAVIANI, L. C.; GONÇALVES, L. A. G.; CABRAL, F. A. A. Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, n.43, p. 25-31, 2007.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. Modelling of extraction curves, **Chemical Engineering Science**, n.49, p. 409–414, 1994.

SOVOVÁ, H. Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times, **The Journal of Supercritical Fluids**, n.66, p.73–79, 2012.

TAN, C.; LIOU, D. Modeling of Desorption at Supercritical Conditions. **American Institute of Chemical Engineers Journal**. Vol 6, n.35, p. 1029 – 1031, 1989.

ZEKOVIC, Z.; Filip, S.; VIDOVIC, S.; JOKIC, S.; SVILOVIC, S. Mathematical Modeling of *Ocimum basilicum* L. Supercritical CO₂ Extraction. **Chemical Engineering Technology**. n. 12, p. 2123–2128, 2014.

APÊNDICES

APÊNDICE A – CROMATOGRAMA DA GORDURA DE SEMENTES DE UCUÚBA.

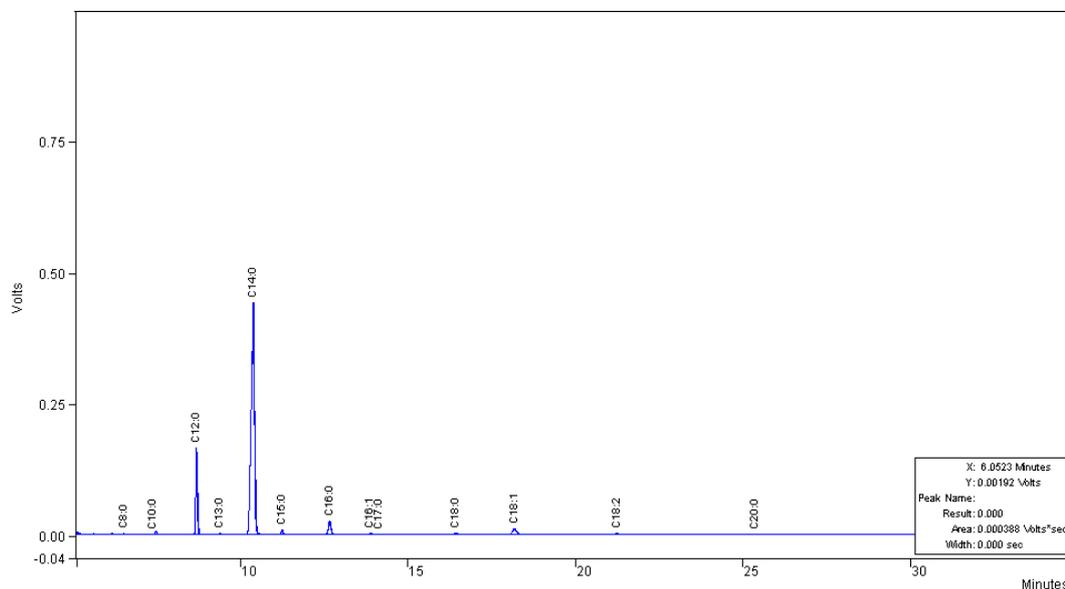


Figura A.1 – Cromatograma da gordura de ucuúba obtida por SFE na condição de 40°C / 350 bar.

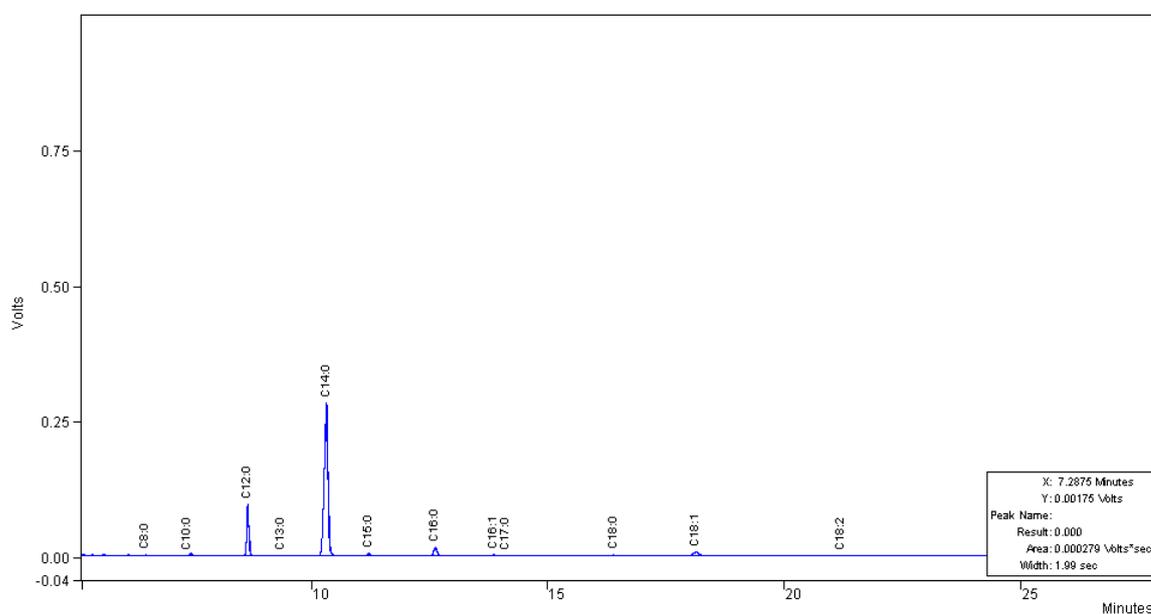


Figura A.2 – Cromatograma da gordura de ucuúba obtida por SFE na condição de 60°C / 350 bar.

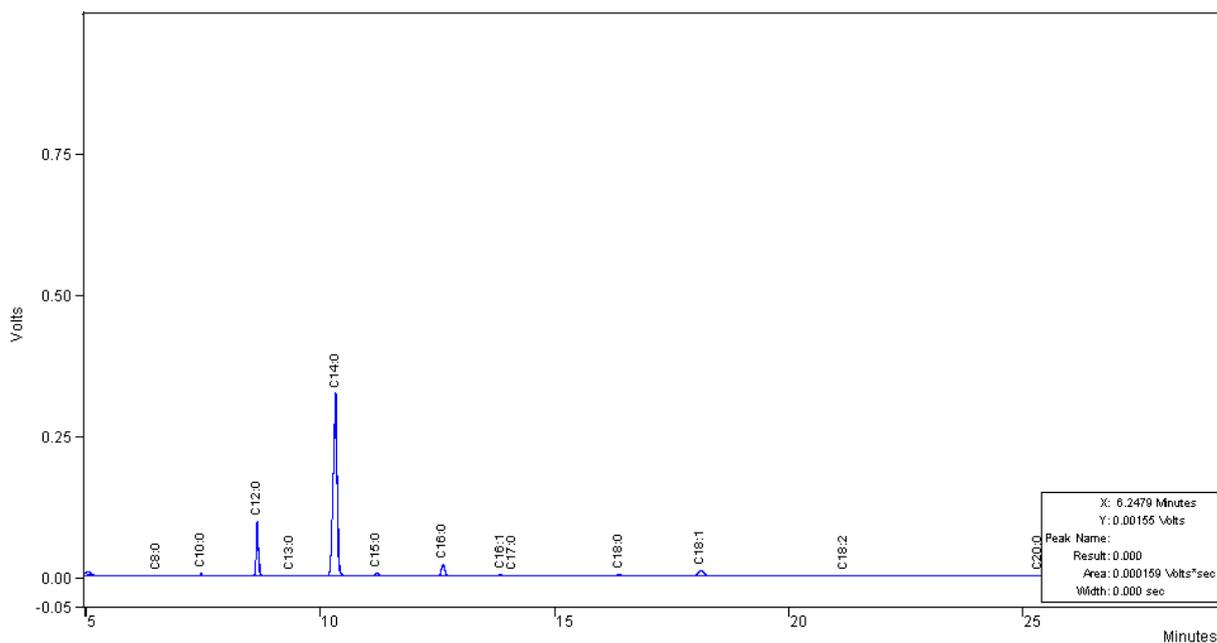


Figura A.3 – Cromatograma da gordura de ucuúba obtida por SFE na condição de 80°C/350 bar.

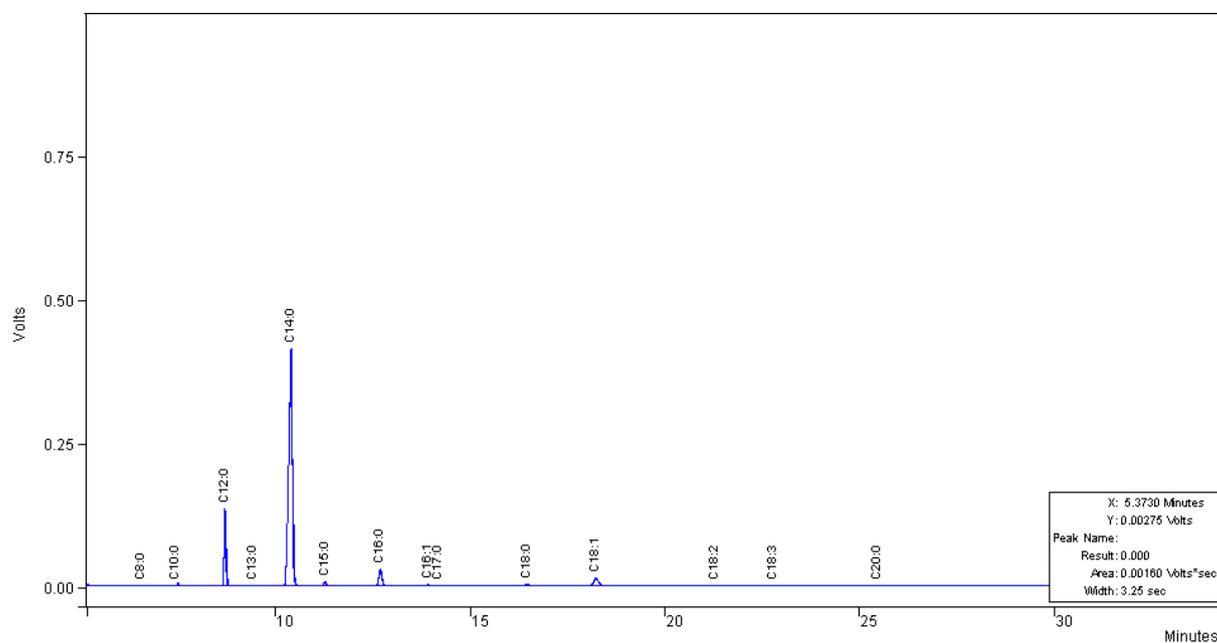


Figura A.4 – Cromatograma da gordura de ucuúba obtida soxhlet.

APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO

Tabela B.1 – Dados experimentais para curva de extração de 40°C/350 bar.

Tempo (min)	Massa (g)	Massa acumulada (g)	Rendimento (%)
5	0,4829	0,4829	4,3812
10	0,5317	1,0146	9,2051
20	1,1549	2,1695	19,6832
30	1,1196	3,2891	29,8409
40	1,0516	4,3407	39,3818
50	0,7932	5,1339	46,5782
60	0,5425	5,6764	51,5002
80	0,3532	6,0296	54,7046
100	0,1056	6,1352	55,6627
120	0,0778	6,213	56,3686
150	0,0871	6,3001	57,1588
180	0,0743	6,3744	57,8329
210	0,059	6,4334	58,3682

Tabela B.2 – Dados experimentais para curva de extração de 60°C / 350 bar.

Tempo (min)	Massa (g)	Massa acumulada (g)	Rendimento (%)
5	0,4963	0,4963	4,5020
10	0,6441	1,1404	10,3448
20	1,2689	2,4093	21,8552
30	1,381	3,7903	34,3826
40	0,9465	4,7368	42,9684
50	0,763	5,4998	49,8898
60	0,5429	6,0427	54,8145
80	0,3583	6,401	58,0647
100	0,121	6,522	59,1624
120	0,0828	6,6048	59,9135
150	0,0987	6,7035	60,8088
180	0,0866	6,7901	61,5943
210	0,0718	6,8619	62,2457

Tabela B.3 – Dados experimentais para curva de extração de 80°C / 350 bar.

Tempo (min)	Massa (g)	Massa acumulada (g)	Rendimento (%)
5	0,5678	0,5678	5,1484
10	0,5516	1,1194	10,15
20	1,1727	2,2921	20,7832
30	1,1191	3,4112	30,9305
40	1,0443	4,4555	40,3995
50	0,7449	5,2004	47,1538
60	0,5092	5,7096	51,7708
80	0,6327	6,3423	57,5077
100	0,2189	6,5612	59,4926
120	0,103	6,6642	60,4265
150	0,1241	6,7883	61,5518
180	0,0859	6,8742	62,3307
210	0,0674	6,9416	62,9418

APÊNDICE C – AJUSTE DE DUAS RETAS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO

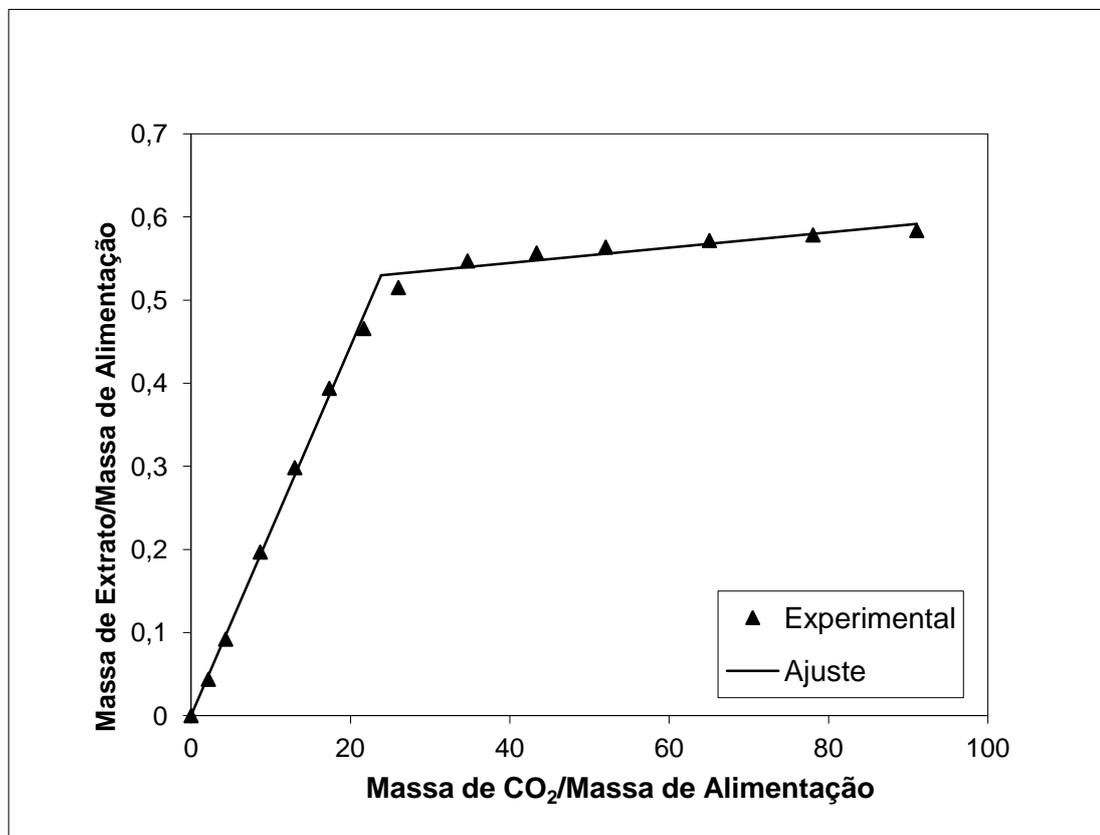


Figura C.1 – Ajuste de duas retas para cinética de 40°C / 350 bar.

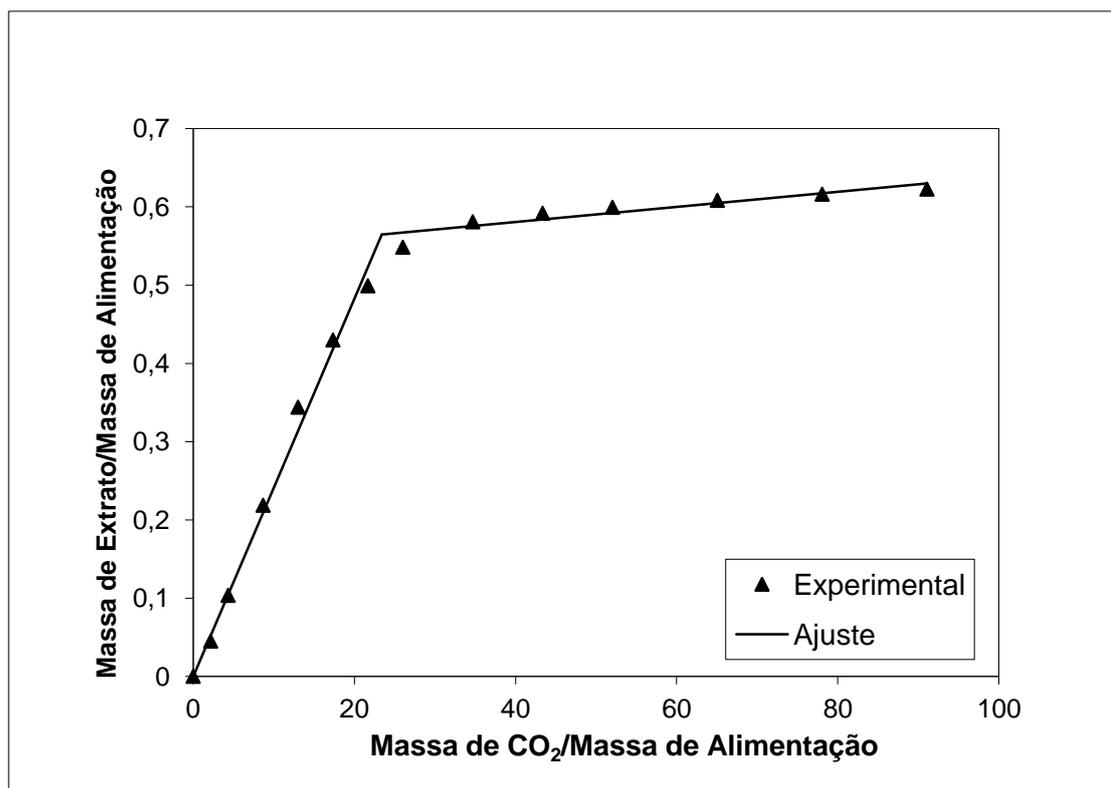


Figura C.2 – Ajuste de duas retas para cinética de 60°C / 350 bar.

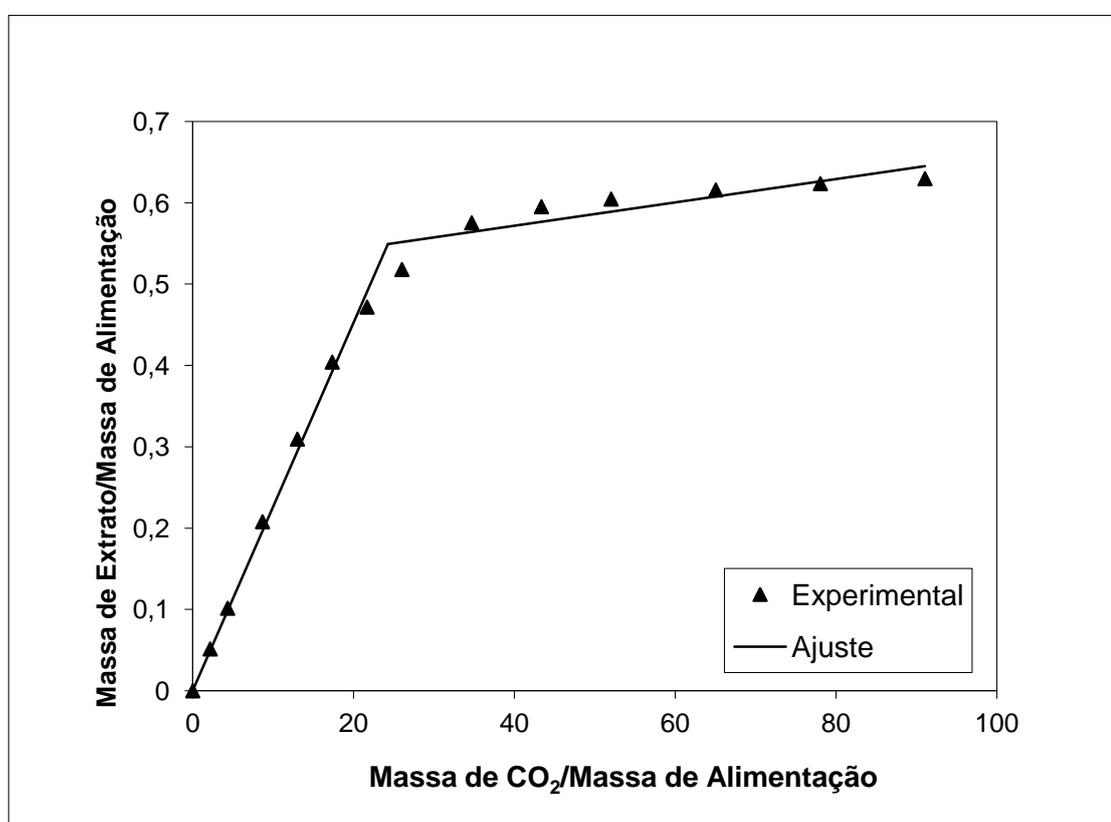


Figura C.3 – Ajuste de duas retas para cinética de 80°C / 350 bar.