

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA PARA OBTENÇÃO E ANÁLISE
DO PRINCÍPIO ATIVO DA GRAVIOLA (*Annona muricata*)**

CAMILA DORIGONI

**Dissertação de Mestrado
Submetida à Universidade
Estadual de Maringá, para
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química, área de
Processos de Separação Não-
Convencional.**

Maringá, Fevereiro de 2006.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA PARA OBTENÇÃO E ANÁLISE
DO PRINCÍPIO ATIVO DA GRAVIOLA (*Annona muricata*)**

Camila Dorigoni

Eng^a Química, UNIOESTE 2004

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Nanci Pinheiro

Co-Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Márcia Ortiz Mayo Marques

Dissertação de Mestrado
submetida à Universidade
Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos
necessários à obtenção do
Grau de Mestre em
Engenharia Química, área de
Processos de Separação Não
Convencional.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2006

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Camila Dorigoni perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 23 de fevereiro de 2006.

COMISSÃO JULGADORA

Prof^ª. Dr^ª. Nanci Pinheiro

Orientadora

Prof^ª. Dr^ª. Marcia Ortiz Mayo Marques

Co-Orientadora

Prof^ª. Dr^ª. Sueli Tereza Davantel de Barros

Membro

Prof^ª. Dr^ª. Vera Maria Rodrigues

Membro

DORIGONI, CAMILA

Processo de Extração Supercrítica para Obtenção e
Análise do Princípio Ativo da Graviola (*Annona muricata*)
[Paraná] 2006

XV, 61 p. 29,7 cm (PEQ/UEM, M.Sc., Engenharia
Química, 2006)

Dissertação – Universidade Estadual de Maringá – PEQ

1. Processo de Extração Supercrítica

I. PEQ/UEM II. Título (série)

*Aos meus pais e irmãs queridas,
Pela confiança e apoio, com todo meu amor,
Às pessoas especiais que de alguma forma incentivaram,
Apoiaram e acreditaram na minha capacidade.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por fazer parte da minha vida e dar a força necessária para suportar as dificuldades;

À minha família, pelo apoio, confiança e amor acima de tudo;

Às tias, tios, avó, primos, primas e cunhado, pelo incentivo, orações e carinho;

Às amigas Déia, Érica, Araceli, Daiane, Roselene, Thais, Cristiane, Gisele, Karina, ao amigo Rodrigo, ao Neimar, pelo apoio, ombro amigo e a companhia em todos os momentos;

À Prof^ª.Dr^ª. Nanci Pinheiro, pela confiança e orientação durante a realização deste trabalho;

À Prof^ª. Dr^ª. Márcia Ortiz Mayo Marques do Instituto Agronômico de Campinas, pela ajuda na identificação das substâncias e co-orientação deste trabalho;

Aos técnicos Lauro, Clarice, Milton, Luiza, Luizinho, Valmir, Délcio e Marilene do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá pela colaboração durante as análises experimentais;

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá por ter me fornecido toda a estrutura disponível para realização deste trabalho;

À CAPES pelo apoio financeiro;

Aos (às) amigos (as) e colegas que acompanham a minha vida e que compartilharam das tristezas e das alegrias. À todos aqueles que de alguma forma, muito ou pouco contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA PARA OBTENÇÃO E ANÁLISE DO PRINCÍPIO ATIVO DA GRAVIOLA (*Annona muricata*)

AUTORA: CAMILA DORIGONI

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. NANCI PINHEIRO

CO-ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. MÁRCIA ORTIZ MAYO MARQUES

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 57900, BL E46-09; CEP: 87020-900 – Maringá –PR, Brasil, defendida em 23 de fevereiro de 2006. 61 p.

RESUMO

A graviola (*Annona muricata*), é uma importante fruta tropical, nativa do norte e nordeste do Brasil. Diferentes propriedades são atribuídas à diferentes partes da árvore. As folhas, sementes da fruta e caules desta planta têm sido estudadas como coadjuvante para o tratamento de câncer. Portanto, o potencial de aplicação do oleoresina na área da saúde, justifica a realização de estudos de diferentes métodos de extração do mesmo das diferentes partes da graviola, em especial, o método de extração com CO₂ supercrítico.

A extração com fluidos supercríticos (EFSC), freqüentemente é chamada de tecnologia limpa, especialmente quando o dióxido de carbono é usado. O processo tem a vantagem de não produzir resíduos líquidos, gasosos ou sólidos que interfiram no meio ambiente, além do que o solvente supercrítico pode ser facilmente separado do produto por redução de pressão ou mudança na temperatura.

O objetivo deste trabalho foi extrair o oleoresina das folhas de graviola, com CO₂SC usando um extrator de leito fixo, cujas condições de operação foram efetuadas de

acordo com um fatorial de três variáveis em diferentes níveis: temperatura (31 e 40°C), pressão (100, 150 e 200 bar) e granulometria A e B.

Após a preparação do material a ser utilizado, determinou-se os valores da umidade, densidade aparente do leito e condutividade térmica para a matéria prima. Com os valores da distribuição do tamanho das partículas, observou-se que o tamanho predominante estava entre 0,13 e 0,18 mm. Calculou-se o diâmetro médio de Sauter e este foi comparado com os valores determinados pelos modelos de distribuição de partícula (GGS, RRB E Log-Normal). O modelo que melhor ajustou os dados foi o Log-Normal ($r^2=0,9877$).

Após a análise cromatográfica das amostras do oleoresina da graviola em diferentes tempos e condições, verificou-se que os principais compostos obtidos foram: octadecano, ácido palmítico, octadecanol, ácido oléico, γ -tocoferol, pentacosano, 17-pentatriaconteno e o acetato de octadecanila.

Determinou-se também a Atividade Antioxidante do oleoresina das folhas de graviola e verificou-se que a percentagem inibição de oxidação diminuiu com o tempo de reação nas condições verificadas, devido provavelmente à pequena porcentagem de substâncias antioxidantes em relação à percentagem de ácidos graxos insaturado (ácido oléico) e saturado (ácido palmítico) contidas no oleoresina das folhas de graviola.

A análise cinética das curvas de extração mostrou que o tamanho das partículas ($p=0,0005$) foi significativo seguido da pressão ($p=0,0035$). No entanto, a variável de processo temperatura ($p=0,1632$) não foi tão significativa quanto as outras.

**SUPERCRITICAL EXTRACTION PROCESS FOR THE OBTAINMENT AND
ANALYSIS OF THE ACTIVE PRINCIPLE OF SOURSOP (*Annona muricata*)**

AUTHOR: CAMILA DORIGONI

SUPERVISOR: PROF^a. DR^a. NANJI PINHEIRO

CO - SUPERVISOR: PROF^a. DR^a. MÁRCIA ORTIZ MAYO MARQUES

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá, Av. Colombo, 57900, BL E-46-09; CEP: 87020-900 – Maringá –PR, Brazil, presented em 23rd February 2006. 61 p.

ABSTRACT

Soursop (*Annona muricata*) is an important tropical fruit, native from the north and northeast regions in Brazil. Different properties are attributed to different parts of the tree. Leaves, seeds and stems have been tested as coadjutants for cancer treatment. Therefore, the potential application of the oleoresin in health care justifies the study of different methods for its extraction from the several parts of the soursop, especially the extraction with supercritical CO₂.

Supercritical fluid extraction (SCFE) is frequently called a clean technology, especially when carbon dioxide is used. The main advantage of this process is the absence of solid, liquid or gaseous wastes which could be harmful to the environment. Besides, the supercritical solvent may be easily separated from the product by reducing the pressure or changing the temperature.

The objective of this work was to extract the oleoresin from soursop leaves with SCCO₂, using a fixed bed extractor whose operating conditions were set according to a factorial of three variables in different levels: temperature (31 and 40°C), pressure (100, 150 and 200 bar) and granulometry A and B.

After the material preparation, the values for the moisture content, apparent density and thermal conductivity were determined for the raw material. From the values of particle size distribution, the predominant size was found to be between 0.13 and 0.18 mm. The Sauter mean diameter was calculated and compared to the values obtained by the particle size distribution models (GGS, RRB and Log-Normal). The best fit was obtained with the Log-Normal model ($r^2=0.9877$).

After the chromatographic analysis of the soursop oleoresin in different conditions, the main detected compounds were: octadecane, palmitic acid, γ -tocopherol, octadecanol, oleic acid, pentacosane, 17-pentatriacontene and octadecanyl acetate.

The antioxidating activity of the soursop leaves oleoresin was also determined and it was verified that the percentage of oxidation inhibition has decreased along reaction time, probably due to the small proportion of antioxidant substances in comparison with the proportion of saturated (palmitic acid) and unsaturated (oleic acid) fat acids present in the soursop leaves oleoresin.

Kinetic analysis of the extraction curves showed that particle diameter ($p=0.0005$) was a significant variable, followed by pressure($p=0.0035$). However, temperature was not as significant as the other variables ($p=0.1632$).

ÍNDICE DO TEXTO

1.INTRODUÇÃO	1
2.REVISÃO IBLIOGRÁFICA	3
2.1.Plantas Medicinais	3
2.2.Graviola	4
2.2.1.Histórico.....	4
2.2.2.Classificação e Constituintes Químicos.....	5
2.2.3.Generalidades.....	5
2.2.4.Propriedades Medicinais.....	7
2.3.Propriedades dos Sólidos Particulados	8
2.3.1.Distribuição Granulométrica.....	9
2.4.Processo de Extração	10
2.4.1.Extração Supercrítica (ESC).....	11
2.4.2.Fluido Supercrítico.....	12
2.4.3.Curva Clássica para Extração Supercrítica de Produtos Naturais.....	16
2.4.4.Aplicação.....	17
2.5.Métodos de Caracterização, Quantificação e Identificação de Princípios Ativos	18
2.5.1.Cromatografia Gasosa.....	18
2.5.2.Espectrometria de Massas.....	18
2.5.3.Atividade Antioxidante.....	19
3.MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1.Preparo da Matéria-Prima	21
3.2.Caracterização da Matéria-Prima	21
3.2.1.Determinação da Granulometria.....	21
3.2.2.Determinação dos Modelos de Distribuição e do Diâmetro Médio de Sauter....	22
3.2.3.Umididade.....	22
3.2.4.Cálculo da Densidade Aparente do Leito.....	23
3.2.5.Determinação da Condutividade Térmica.....	24
3.3.Caracterização do solvente (CO₂)	25
3.3.1.Determinação da Vazão de CO ₂	25
3.3.2.Determinação da Velocidade Superficial do CO ₂ no Leito de Partículas.....	25

3.3.3.Determinação da Massa Específica do CO ₂	25
3.4.Matriz de Experimentos.....	27
3.5.Processo de Extração Supercrítica.....	27
3.5.1.Unidade de Extração Supercrítica.....	27
3.5.2.Procedimento Experimental para a Determinação das Curvas de Extração Global.....	29
3.6.Planejamento Fatorial.....	30
3.7.Análise do Extrato.....	30
3.7.1.Determinação Quantitativa do Oleoresina.....	30
3.7.2.Determinação da Atividade Antioxidante.....	31
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1.Caracterização da Matéria-Prima.....	33
4.1.1.Análise Granulométrica.....	33
4.1.2.Diâmetro Médio de Sauter e Modelos de Distribuição.....	35
4.1.3. Determinação da Umidade e da Densidade Aparente do leite.....	37
4.1.4.Condutividade Térmica.....	38
4.2.Caracterização do Solvente.....	39
4.3.Curvas de Extração Global.....	40
4.3.1.Efeito da Pressão na Cinética de Extração.....	42
4.3.2.Efeito do Tamanho das Partículas na Cinética de Extração.....	43
4.3.3.Efeito da Temperatura na Cinética de Extração.....	43
4.4.Quantificação do Oleoresina.....	44
4.5.Atividade Antioxidante.....	49
5.CONCLUSÃO E SUGESTÕES.....	51
6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
7.APÊNDICES.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Graviola (<i>Annona muricata</i>).....	6
Figura 2.2 - Estrutura química da <i>Acetogenina anonácea</i>	8
Figura 2.3 - Diagrama de Fases para um componente puro	13
Figura 2.4 - Áreas selecionadas para algumas aplicações de extração usando CO ₂ SC em diferentes pressões (variação no poder de solvatação) [BROGLE, 1982].....	16
Figura 2.5 - Exemplo de uma curva clássica para extrações de produtos naturais com fluidos supercríticos [RODRIGUES, 1996].....	16
Figura 3.1 - Aparelho experimental para determinação de umidade.....	23
Figura 3.2 - Aparelho Experimental - Cilindro de CO ₂ , 2- Compressor de Gás, 3- Banho termostaticado, 4- Extrator, 5- Caixa de Isopor com gelo, PI – Indicador de Pressão, TR - termoresistência, TC- Controlador de Temperatura, TI- Indicador de temperatura, ROT- rotâmetro, VM- Válvula micrométrica com fita de aquecimento, Chave Cont. – Chave Conectora.....	29
Figura 4.1 - Relação entre a fração em massa retida (ΔX_i) e o diâmetro médio das partículas (dpi).....	34
Figura 4.2 - Relação entre a fração em massa acumulada (X_i) e fração em massa acumulada com diâmetro < D_i ($1-X_i$) e o diâmetro de abertura das peneiras (D_i).....	35
Figura 4.3 - Modelo de Distribuição Gaudes-Gaudin-Schumann.....	36
Figura 4.4 - Modelo de Distribuição Rosin-Rammler-Bennet.....	36
Figura 4.5 - Modelo de Distribuição Log-Normal (Frare et al., 2000).....	37
Figura 4.6 - Ajuste Linear para Granulometria A.....	38
Figura 4.7 - Ajuste Linear para Granulometria B.....	38
Figura 4.8 - Curva de Extração Global a 31°C.....	42
Figura 4.9 - Curva de Extração Global a 40°C.....	42
Figura 4.10 - Cromatograma do extrato de oleoresina - P=100 bar, T=40°C e granulometria B.....	47

- Figura 4.11** - Cromatograma do extrato de oleoresina - P=150 bar, T=40°C e granulometria B.....48
- Figura 4.12** - Cromatograma do extrato de oleoresina - P=200 bar, T=40°C e granulometria B.....48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Modelos de distribuição, MASSARANI [1986].....	10
Tabela 2.2 - Propriedades termodinâmicas de um fluido.....	14
Tabela 2.3 - Pontos Críticos e Momento Dipolo de Solventes Supercríticos.....	15
Tabela 2.4 - Propriedades Físicas do CO ₂ Supercrítico.....	15
Tabela 3.1 - Matriz Experimental.....	27
Tabela 4.1 - Resultados obtidos com a análise granulométrica das partículas de folha de graviola moída.....	33
Tabela 4.2 - Diâmetro Médio das Partículas.....	37
Tabela 4.3 - Parâmetros para o cálculo da condutividade térmica.....	39
Tabela 4.4 - Massa Específica de CO ₂ em cada condição de operação.....	40
Tabela 4.5 - Condições experimentais e resultados obtidos.....	41
Tabela 4.6 - Composição química do oleoresina - P=100 bar, T=40°C e granulometria B.....	45
Tabela 4.7 - Composição química do oleoresina – P=150 bar, T=40°C e granulometria B.....	45
Tabela 4.8 - Composição química do oleoresina – P=200 bar, T=40°C e granulometria B.....	46
Tabela 4.9 - Atividade Antioxidante do oleoresina das folhas de graviola como função da pressão de operação e do tempo de reação.....	50
Tabela A1 - Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 1.....	58
Tabela A2 - Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 2.....	58
Tabela A3 - Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 3.....	59
Tabela A4 - Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 4.....	59

Tabela A5 - Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 5.....	59
Tabela A6 - Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 6.....	59
Tabela A7 - Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 7.....	59
Tabela A8 - Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 8.....	60
Tabela A9 - Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 9.....	60
Tabela A10 - Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 10.....	60
Tabela A11 - Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 11.....	60
Tabela A12 - Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 12.....	60
Tabela A13 - Resultados do Experimento da Condutividade Térmica.....	61

1.INTRODUÇÃO

O Brasil é grande produtor de plantas aromáticas, condimentares, medicinais, além de frutos tropicais empregados tanto pela indústria da alimentação quanto pelas indústrias farmacêutica e de cosméticos. Por isso, vem se destacando a nível mundial como um importante produtor e consumidor de frutas, especialmente as tropicais e subtropicais.

Entre essas frutas estão as Anonáceas, que no passado não apresentavam importância, mas que atualmente se transformaram em cultivos rentáveis e geradores de empregos. Dentro da família das Anonáceas, destacam-se a graviola (*Annona muricata*), pinha, ata ou fruta-do-conde (*Annona squamosa*), cherimólia (*Annona cherimola*) e atemóia (híbrido entre cherimólia e pinha) [JUNQUEIRA *et al.*,1999].

O cultivo da gravioleira é bastante recente. Com a evolução do mercado muitas áreas comerciais têm surgido em diversos estados brasileiros, destacando a Bahia, Ceará, Pernambuco, Alagoas e Minas Gerais.

Todas as partes da árvore da graviola são utilizadas na medicina natural, ou seja, a casca, raízes, folhas, flores e as sementes da fruta. A planta tem sido estudada como coadjuvante no combate ao câncer (o princípio ativo *Acetogenina anonácea*, encontrado nas folhas, pecíolo e casca possui comprovada ação contra células cancerígenas) [www.rain-tree.com].

A utilização cada vez maior de alimentos processados e a necessidade da sua preservação conduziram à produção de diversos aditivos que possuem, muitas vezes simultaneamente, propriedades aromatizantes, antioxidantes e medicinais. A extração desses compostos, a partir de produtos naturais, é realizada por destilação, extração por solventes, e mais recentemente, também por extração com fluidos supercríticos [BERNARDO-GIL, 2003].

O uso de solventes orgânicos para obtenção de extratos de plantas, além de deixar resíduos freqüentemente proibidos em alimentos, apresenta o problema de transformação oxidativa que o extrato sofre quando o solvente é eliminado. Para resolver este problema, alguns processos baseados na tecnologia de extração com fluido supercrítico (EFSC) foram desenvolvidos [PINHEIRO, 2000].

A EFSC está baseada no princípio pelo qual as solubilidades em um fluido supercrítico aumentam significativamente com o aumento da densidade e em que os diferentes solutos têm diferentes solubilidades nas mesmas condições. Neste processo, uma fase condensada é dissolvida pelo contato com um fluido supercrítico. O produto extraído é

subseqüentemente precipitado, seguindo uma redução da temperatura e pressão. O produto é então separado e o solvente, se desejado, pode ser reciclado no processo [MENDES *et al.*,1999].

Os fluídos supercríticos têm densidades, viscosidades e outras propriedades que são intermediárias entre aquelas da substância em seu estado gasoso e em seu estado líquido. O dióxido de carbono é o fluído supercrítico mais usado por ter uma temperatura crítica baixa (31°C), por ser inerte, de baixa toxicidade, baixa reatividade e alta pureza a baixos custos [PINHEIRO, 2000].

As principais vantagens de usar fluídos supercríticos para as extrações é que são econômicos, livres de contaminantes e as vezes mais baratos do que os solventes orgânicos. Além do que, o produto final é obtido com 100% de pureza.

A extração com fluido supercrítico surgiu como uma alternativa promissora para aplicações no setor agro-alimentar, farmacêutico e de cosméticos, pois permite a minimização dos tratamentos químicos e térmicos utilizados no processamento de uma série de produtos.

Tendo em vista a disponibilidade da graviola no Brasil, as múltiplas aplicações medicinais de partes desta planta no tratamento de várias doenças já conhecidas e as vantagens de se trabalhar com fluido supercrítico, este trabalho teve como objetivo utilizar a técnica de extração com CO₂ supercrítico para se obter o princípio ativo das folhas da graviola, estudar a influencia dos parâmetros pressão, temperatura e granulometria no processo de extração e analisar a composição do extrato através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa.

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.Plantas Medicinais

Os produtos de origem vegetal, denominados fitoterápicos, aqui compreendidos em toda sua abrangência, estão relacionados com qualquer exploração tecnológica e econômica de vegetais empregados na prevenção, no tratamento, na cura de distúrbios, disfunções ou doenças do homem e animais.

Após a série de transformações tecnológicas que faz da planta medicinal uma droga vegetal, esta contém um certo número de substâncias que, na maior parte dos casos, agem sobre o organismo humano. É a fitoquímica (química dos vegetais), que se encarrega de estudar estas substâncias ativas, a sua estrutura, a sua distribuição na planta, as suas modificações e os processos de transformação que se produzem no decurso da vida da planta, durante a preparação do remédio vegetal e no período de armazenagem [www.bdt.fat.org].

As substâncias ativas das plantas medicinais são de dois tipos: os produtos do metabolismo primário (essencialmente sacarídeos), substâncias indispensáveis à vida da planta que se formam em todas as plantas verdes graças à fotossíntese; o segundo tipo de substâncias é composto pelos produtos do metabolismo secundário, ou seja, processos que resultam essencialmente da assimilação do azoto. Estes produtos parecem freqüentemente ser inúteis a planta, mas os seus efeitos terapêuticos, em contrapartida, são notáveis. Trata-se designadamente de óleos essenciais (ou essências naturais), oleoresinas, resinas e alcalóides [www.bdt.fat.org].

Geralmente, estas substâncias não se encontram na planta em estado puro, mas sob a forma de complexos, cujos diferentes componentes se completam e reforçam na sua ação sobre o organismo. No entanto, mesmo quando a planta medicinal só contém uma substância ativa, esta tem sobre o organismo humano um efeito mais benéfico que o produzido pela mesma substância obtida por síntese química. Esta propriedade apresenta um grande interesse para a fitoterapia. A substância ativa não é unicamente um composto químico, mas apresenta também um equilíbrio fisiológico, é mais bem assimilada pelo organismo e não provoca efeitos nocivos. É nisso que reside a grande vantagem da medicina natural [www.bdt.fat.org].

A utilização de plantas como medicamentos pela humanidade é tão antiga quanto a história do homem. O processo de evolução da "arte da cura" se deu de forma empírica, em

processos de descobertas por tentativas, de erros e acertos. Neste processo os povos primitivos propiciaram a identificação de espécies e de gêneros vegetais bem como das partes dos vegetais que se adequavam ao uso medicinal, do reconhecimento do habitat e da época da colheita. Após a identificação, vieram as técnicas de extrair sucos, secar folhas e raízes, triturar sementes e técnicas de conservação que iriam iniciar a configuração de um corpo teórico-prático do conhecimento que constituíram a medicina do homem primitivo [www.bdt.fat.org/publicacoes/padct/bio/capitulo10].

O estudo de plantas medicinais no Brasil ainda é fragmentário e escasso. Cerca de 2/3 das espécies de plantas se encontram nos trópicos. Como consequência, pode-se esperar que as potenciais descobertas de novos produtos naturais biologicamente ativos serão encontrados nas florestas tropicais. Somente o Brasil possui cerca de 60.000 espécies de plantas, o que corresponde a cerca de 20% de toda a flora mundial conhecida, e não menos de 75% de todas as espécies existentes nas grandes florestas [www.bdt.fat.org/publicacoes/padct/bio/capitulo10].

O valor dos produtos naturais das plantas medicinais para a sociedade e para a economia do estado é incalculável. Um em cada quatro produtos vendidos nas farmácias é fabricado a partir de materiais extraídos de plantas das florestas tropicais ou de estruturas químicas derivadas desses vegetais. A venda oficial desses medicamentos no mundo atinge cerca de 20 bilhões de dólares/ano. Se a este valor for incluída a economia informal da utilização popular de plantas medicinais nos países do terceiro mundo e nos países desenvolvidos, este valor alcança a ordem de centenas de bilhões de dólares/ano [www.bdt.fat.org/publicacoes/padct/bio/capitulo10].

2.2.Graviola

Fruta originária das terras baixas da América Central e Vales Peruanos, a graviola é uma das frutas das regiões tropicais da América com grande aceitação, principalmente nos países da América Latina.

2.2.1.Histórico

Diz a história que os conquistadores espanhóis encontraram grandes plantações na América Central e se encarregaram de difundir o cultivo da graviola em outras regiões tropicais do mundo. Por isso, em cada região do planeta a graviola possui um nome diferente: guanábana nos países de língua espanhola, soursop nos países de língua inglesa, corossollerou grand corossol na França, durian belanda, na Malásia, katu-anodo ou seeta, no Sri Lanka, zuurzak, na Holanda e em outras regiões como huanaba, toge-banreisi, benggala de durian, blanda de nangka, épineux de cachiman. Ao Brasil chegou pelas mãos dos colonizadores portugueses no século XVI, e hoje o cultivo e consumo da polpa de graviola em sucos e sorvetes vem crescendo a cada dia. É conhecida aqui como graviola, pata Brasileira, araticum-do-grande, guanabano, coração-da-rainha, condessa, jaca-do-pará, jaca-de-pobre, araticum, fruta-do-conde, pinha, cabeça-de-negro, ata, etc [www.rain-tree.com/graviola.htm].

2.2.2. Classificação e Constituintes Químicos

A graviola pertence a família Annonaceae, gênero *Annona* e espécie *muricata*. Os sinônimos botânicos atribuídos a ela são *Annona bonplandiana* Kunth, *Annona cearensis*, *Annona macrocarpa* Wercklé, *Annona muricata* var. *borinquensis* Morales, *Guanabanus muricatus* M. Gómez [www.cpsa.embrapa.br/livrorg/medicinasconservacao.doc].

Os constituintes químicos encontrados na graviola são: acetaldeído, acetoginas, ácido cianídrico, ácido cítrico, ácido esteárico, ácido isocítrico, ácido lignocérico, ácido málico, ácido mirístico, amil-caproate, amilóide, anonaína, anomuricina, anomuricinina, anomurina, anonol, aterosoerminina, beta-sitosterol, campesterol, celobiose, citrulina, coclaurina, coreximina, dextrose, estefarina, etanol, folacina, frutose, gaba, galactomanana, geranil-caproate glucose, manganês, mericil-álcool, metanol, metil-hexa-2-enoato, metil-hexanoato, muricina, muricinina, muricapentocina, muricoreacina, p-ácido-cumárico, parafina, procianidina, pectinases, pectinesterase, reticulina, stigmasterol, sucrose, taninos, xylosil-celulose, proteínas, gorduras, carboidratos, vitaminas C e B, potássio e fósforo [www.belaischia.com.br/frutas/page/graviola.html].

2.2.3. Generalidades

A gravioleira é uma árvore de médio porte (atinge de 4 a 6m de altura) com folhas verdes brilhantes e flores amareladas, grandes e isoladas, que nascem no tronco e nos

ramos. Os frutos têm formato ovalado, casca verde-pálida com falsos espinhos carnosos curtos e moles. Chegam pesar entre 750g a 8kg e contêm sementes, pretas, envolvidas por uma polpa branca, de sabor doce porém ligeiramente ácido [www.rain-tree.com/graviola.htm].

Uma vez madura ou quando sua casca se rompe, a graviola é fruta que se decompõe com bastante rapidez. Por esse motivo, é mais comum que ela seja comercializada na forma de polpa congelada, que deve ser processada quase imediatamente após o seu amadurecimento. A Figura 2.1 ilustra a foto da graviola:



Figura 2.1 – Graviola (*Annona muricata*)

2.2.4. Propriedades Medicinais

A graviola tem uma rica e longa história de uso na medicina natural assim como em uso nativo. As propriedades medicinais encontradas são: adstringente, anti-cancerígena, anti-reumática, antibacteriana, antiespasmódica, antiinflamatória, antitumoral, atóxica, cardiotônica, diurética, estomáquica, febrífuga, hipotensora, inseticida, sedativa, vasodilatadora e vermífugacalmante [www.amputadosvencedores.com.br/ graviola.htm].

Os efeitos colaterais apresentados foram nos casos de uso prolongado, onde causa paralização do pâncreas e debilidade física. Em estudos animal (ratos) a graviola demonstrou atividade estimulante uterina e portanto não deve ser usada durante a gravidez [www.amputadosvencedores.com.br/graviola.htm].

Desde 1940, os cientistas descobriram diversos compostos bioativos e fitoquímicos nas propriedades das raízes, casca, folhas, flores e das sementes da graviola. Desde 1976, um programa comandado nos EUA pelo Instituto Nacional do Câncer revelou propriedades citotóxicas muito ativas contra células cancerígenas [www.amputadosvencedores.com.br/graviola.htm].

Um dos estudos revelou que alguns componentes da graviola eram citotóxicos e levavam à cura do adenocarcinoma do cólon através de potencialidade quimioterápica, 10.000 vezes maior do que a adriamicina, uma droga quimioterápica muito utilizada [www.amputadosvencedores.com.br/graviola.htm].

A Universidade de Purdue conduziu uma grande pesquisa sobre as *Acetogeninas anonáceas* incluindo aquelas encontradas na graviola. Em uma das revisões eles confirmaram que *Acetogenina anonácea* é uma substância amilóide consistindo uma cadeia longa de ácido graxo de C32 ou C34 combinado com uma unidade de 2-propanol a C-2 para formar uma lactona. Eles são encontrados em vários gêneros da família da planta Annonaceae [www.amputadosvencedores.com.br/graviola.htm].

A estrutura química da *Acetogenina anonácea* está apresentada na Figura 2.2:

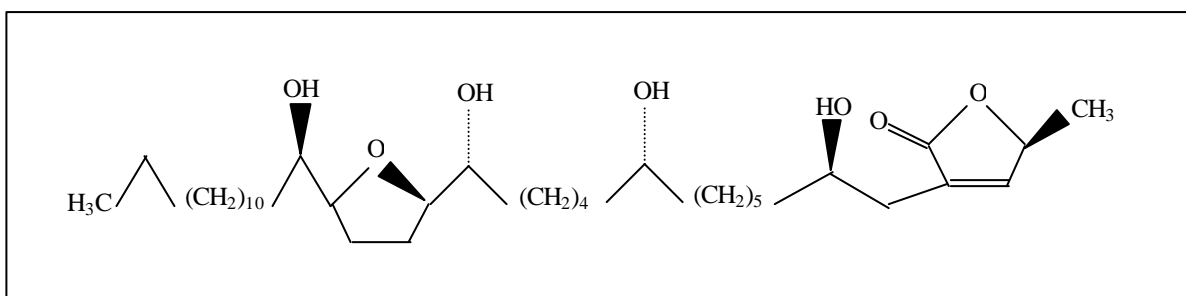


Figura 2.2 - Estrutura química da *Acetogenina anonácea*.

Suas diversas bioatividades, tem atraído mais e mais o interesse do mundo. As *Acetogeninas anonáceas* podem inibir seletivamente o crescimento de células cancerígenas e também inibir o crescimento de células de tumor resistente à adriamicina.

Como a maioria das acetogeninas foram isoladas e testes adicionais de citotoxicidade foram feitos, sabe-se que, embora a maioria das acetogeninas tenha alta potência entre vários tumores sólidos humanos de linhagem celular, alguns dos derivados entre tipos estruturais diferentes e alguns isômeros posicionais mostraram extraordinária seletividade entre certos tipos de células, por exemplo, contra câncer de próstata [www.amputadosvencedores.com.br/graviola.html].

Sabe-se então, que o primeiro modo de ação para a acetogeninas é a potente ação inibidora de NADH: ubiquinona oxidoreductase, a qual é uma enzima essencial no complexo I levando a fosforilação oxidativa na mitocôndria. Um estudo recente mostrou que elas agem diretamente no sítio ubiquinona-catalítico entre o complexo I e na glicose desidrogenase microbiológica. Elas também inibem a NADH oxidase ligada a ubiquinona que é característico na membrana plasmática de células cancerígenas [www.amputadosvencedores.com.br/graviola.html].

2.3. Propriedades dos Sólidos Particulados

O conhecimento das propriedades dos sólidos particulados é fundamental para o estudo de muitas operações unitárias como mistura, fragmentação, peneiramento, fluidização, armazenamento, separações mecânicas, adsorção, escoamento de fluidos através de leitos granulares e extrações sólido/líquido ou sólido/gás.

De uma maneira geral as propriedades são classificadas em duas categorias:

- 1) As que só dependem da natureza das partículas (forma, dureza, densidade, calor específico e condutividade das partículas).

- 2) As que se associam com todo o sistema (densidade aparente, área específica, condutividade, permeabilidade e o ângulo de repouso natural).

Na segunda categoria, a propriedade passa a ser uma característica da amostra e não do sólido em si. Por exemplo, as propriedades do leito poroso constituído das partículas sólidas separadas umas das outras, dependem principalmente da porosidade do leito, que por sua vez, está associada com a distribuição granulométrica das partículas além de outros fatores [GOMIDE, 1983].

2.3.1. Distribuição Granulométrica

Na análise granulométrica, utiliza-se quase que com a mesma frequência, peneiras padronizadas da série Tyler ou da série americana. Estas duas séries usam peneiras de malha 200 quase idênticas mas diferem ligeiramente quanto aos outros tamanhos. Em cada uma das séries de peneiras, o diâmetro do fio e o tamanho da malha, ou o número de aberturas por polegada linear, são ajustados de modo que a razão entre a dimensão dos furos de quaisquer duas peneiras consecutivas é uma constante da série, e constitui uma progressão geométrica para o tamanho dos furos. Existem peneiras para a razão $\sqrt{2}$ e $\sqrt[4]{2}$ [FOUST *et al.*, 1982].

As análises granulométricas de sólidos podem ser representadas por modelos de distribuição. Segundo MASSARANI [1986], os modelos a 2 parâmetros que descrevem satisfatoriamente a maioria dos casos de interesse são: Rosin-Rammler-Bennet (RRB), Gates-Gaudin-Schumann (GGS) e Log-normal (LN). A Tabela 2.1 apresenta as equações desses modelos, onde X é a fração acumulativa das partículas com diâmetro menor do que D.

MASSARANI [1986], propõe que os modelos GGS E RRB sejam utilizados de uma forma linear, que permita saber se os mesmos se ajustam ou não aos dados da distribuição granulométrica pela verificação do coeficiente de correlação da reta obtido. Entretanto, para o modelo LN não se pode usar essa mesma metodologia, pois uma distribuição granulométrica será representada por esse modelo se, em um gráfico de $\ln(D)$ em função de X em escala de probabilidades, os pontos estiverem alinhados sob uma reta.

Tabela 2.1 - Modelos de distribuição, MASSARANI [1986].

Modelo	Parâmetros		Verificação	Observações	Diâmetro Médio de Sauter
	Adimensional	C/dimensão L			
Gates-Gaudin-Schumann (GGS): $X = \left(\frac{D}{K}\right)^m, D \leq K$	$m > 0$	$K = D_{100}$	Reta na representação Gráfica ln D versus ln X	Para $m=1$, a distr. é uniforme. Nos casos usuais $m > 1$. Recai na distr. RRB para D pequeno	$\frac{(m-1)K}{m},$ $p/m > 1$
Rosin-RammLer-Bennet (RRB): $X = 1 - e^{-(D/D')^n}$	$n > 0$	$D' = D_{63,2}$	Reta na representação Gráfica ln D versus ln [ln(1/1-X)]	A forma "S" é verificada para $n > 1$	$\frac{D'}{\Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right)},$ $n > 1$
Log - Normal $X = [1 + \operatorname{erf}(Z)]/2$ $Z = \frac{\ln(D/D_{50})}{\sqrt{2 \ln \sigma}}$ $\operatorname{erf}(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-z^2} dz$	$\sigma = \frac{D_{84,1}}{D_{50}} = \frac{D_{50}}{D_{15,9}} \geq 1$	D_{50}	Reta na representação Gráfica ln D versus X em escala de probabilidades	Para $\sigma = 1$ todas as partículas tem o mesmo diâmetro.	$D_{50} \exp\left(-\frac{1}{2} \ln^2 \sigma\right)$

Onde:

- (i) X é a fração em massa acumulada das partículas com diâmetro menor que Di, ou seja (1-Xi),
- (ii) D é o diâmetro de abertura das peneiras, ou seja Di,
- (iii) K, m, n, D' são os parâmetros dos modelos.

2.4. Processo de Extração

A extração dos princípios ativos é um processo fundamental para a indústria, pois permite a separação dos elementos que interessam nos materiais brutos para a produção de

alimentos, cosméticos e medicamentos. Os métodos utilizados são a destilação por arraste a vapor, a extração com solventes e a extração supercrítica.

Estes métodos usados na obtenção de óleos essenciais são tradicionais, embora qualquer pessoa que tenha usado seus extratos, saiba que o desempenho do odor e do sabor dificilmente se compara com aquele da planta fresca moída da qual foram isoladas. Vários autores investigaram as razões para essa distorção na composição dos óleos essenciais, durante a destilação por arraste a vapor e concluíram ser o calor úmido o responsável pelas alterações no óleo recuperado [MAUL *et al.*, 2000].

A extração tradicional com solventes envolve o uso de um ou mais compostos orgânicos e a sua completa remoção do extrato final. Tóxicos em sua totalidade e em parte cancerígenos, os solventes orgânicos utilizados neste processo causam danos, principalmente no momento de sua eliminação após terem sido utilizados. Seja pelo ralo, pela evaporação, pela destilação ou pela queima do solvente, a contaminação do ambiente é inevitável [MAUL *et al.*, 2000].

A remoção dos últimos traços de solvente residual é praticamente impossível. As mudanças na composição dos óleos essenciais presentes nos oleorresinas extraídos com solventes tem um maior teor de componentes de alto ponto de ebulição e menos componentes com baixo ponto de ebulição do que os obtidos pela destilação tradicional [MENDES *et al.*, 1999].

Os solventes orgânicos, utilizados pelas indústrias para extrair princípios ativos de determinados materiais, colocam em risco a saúde das pessoas e causam uma série de danos ao meio ambiente [MAUL *et al.*, 2000].

Para tornar os óleos essenciais livres das limitações acima, a alternativa está na substituição pelos chamados fluidos supercríticos, obtidos através da elevação de temperatura e pressão de determinadas substâncias até acima de seus pontos críticos. A partir daí, a substância não muda mais de estado, mesmo se elevadas sua temperatura e sua pressão, passando a ter a capacidade de dissolver vários materiais.

2.4.1.Extração Supercrítica (ESC)

A extração supercrítica vem sendo considerada uma técnica atrativa, principalmente no que diz respeito ao meio ambiente e à qualidade dos produtos, por ser um processo livre de resíduos e não provocar a degradação do extrato, chamado de processo “clean”.

Esta técnica de extração apresenta a característica de empregar como solvente um gás denso (fluido supercrítico), além da possibilidade de operar com alta seletividade e eficiência, permitindo a extração diferencial de solutos [www.quimica.com.br].

A EFSC consiste em solubilizar os compostos de interesse de uma certa matriz, a uma certa condição de temperatura e pressão em que estes são solúveis no solvente supercrítico, e ao final do processo separar o solvente do produto extraído por simples ajuste da pressão e temperatura para valores em que a capacidade de solubilização do solvente pelo produto natural seja muito baixa [MENDES *et al.*,1999].

A extração com fluidos supercríticos permite contornar problemas ocorridos nos processos tradicionais, como a presença de resíduos de solventes em produtos acabados, a necessidade de etapas de purificação em extrações que utilizam solventes pouco seletivos e a degradação de substâncias, causadas por condições drásticas de operação, com a utilização de elevadas temperaturas em processos de destilação baixa [MENDES *et al.*,1999].

Quanto aos equipamentos necessários para realizar processos de extração supercrítica, uma das principais limitações está associada com o uso de bombas de alta pressão, de custo muito elevado.

2.4.2.Fluido Supercrítico

Fluido supercrítico é um gás ou líquido (dióxido de carbono, propano, amônia, hexeno, etileno, tolueno, água, etc.) levado a condições de temperatura e pressão acima dos seus valores críticos. A Figura 2.3 ilustra um diagrama de fases típico para um componente puro, explicitando a região supercrítica.

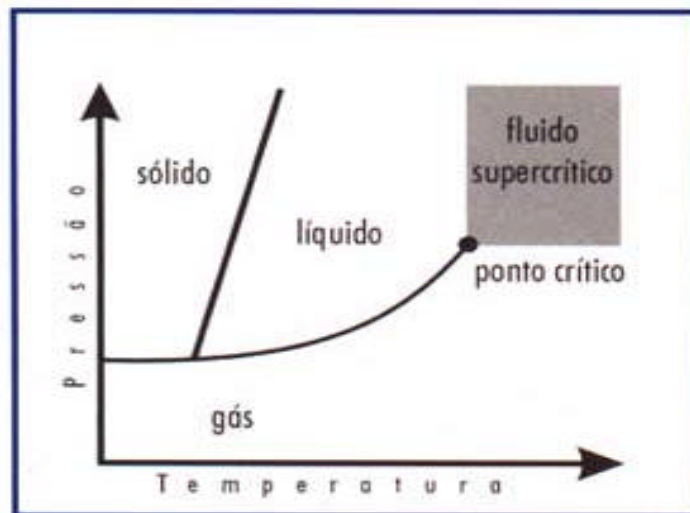


Figura 2.3 - Diagrama de Fases para um componente puro

Os fluidos supercríticos apresentam uma particular combinação de propriedades que fazem o processo de extração utilizável e único: a densidade e o poder de solubilização são como os do líquido; as propriedades de transporte e compressibilidade são como as do gás. Além disso, é possível uma variação nas propriedades por meio de pequena mudança na temperatura ou na pressão [PINHEIRO, 2000].

A região de maior interesse é a próxima do ponto crítico: $0,9 < T_r < 1,2$ e $1 < P_r < 3$, onde T_r e P_r são temperatura e pressão reduzida, respectivamente ($T_r = T/T_{crítica}$ e $P_r = P/P_{crítica}$). Nessa região, mudanças relativamente pequenas na temperatura e na pressão produzem grandes mudanças na densidade. Essa característica quase qualifica a região dos fluidos supercríticos como uma outra fase, distinta das conhecidas sólida, líquida e gasosa [MENDES *et al.*, 1999].

As propriedades dos fluidos supercríticos, particularmente o poder de controlar a força de solvatação, são importantes nos processos extrativos. Pode-se, inicialmente, elevar a força de solvatação de um fluido requerido para uma separação seletiva e, posteriormente, reduzir a força de solvatação para extrair um composto desejado e recuperar o solvente. Os solventes supercríticos penetram no substrato e aproximam-se do equilíbrio melhor que os líquidos normais devido ao fato de possuírem maior difusibilidade e menor viscosidade do que estes. Além disso, não apresentam tensão superficial ou outros problemas [MENDES *et al.*, 1999].

Com finalidades ilustrativas, a Tabela 2.2 mostra os valores de algumas propriedades, tais como viscosidade, densidade e difusividade em relação a solutos para um fluido supercrítico, um solvente líquido e um gás comum. A observação desses valores

evidencia a posição intermediária do supercrítico. A densidade dos líquidos fica na ordem de 1 g/cm^3 , enquanto a de um fluido supercrítico está entre 0,2 e 0,7, e a de um gás atmosférico é da ordem de 0,001 [www.latex.enq.ufsc.br].

Tabela 2.2 - Propriedades termodinâmicas de um fluido.

Propriedades	Líquido	Fluido Supercrítico	Gás
Densidade (g/cm^3)	1,000	0,200-0,700	0,001
Viscosidade (cP)	0,500-1,000	0,050-0,100	0,010
Difusividade (cm^2/s)	10^{-5}	10^{-4} - 10^{-3}	10^{-1}

Fonte: www.latex.enq.ufsc.br

A viscosidade dos líquidos vai de 0,5 a 1cP, enquanto a de um fluido supercrítico tem ordem de grandeza bem mais baixa e a dos gases atmosféricos é ainda menor. O coeficiente de difusão para solutos comuns chega a $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, contra 10^{-1} da fase gasosa e de 10^{-4} a 10^{-3} nos supercríticos [www.fea.unicamp.br/ddea/lasefi].

A utilidade dos fluidos supercríticos como solventes é verificada, pois aliam alta densidade, que lhes confere boa solubilidade, a propriedades de transporte semelhantes às dos gases.

Solventes supercríticos, como o dióxido de carbono, ganham cada vez mais terreno em áreas diversas de aplicação, por se tratar de solvente atóxico, incapaz de provocar dano ambiental, baixos pontos críticos de pressão e de temperatura, o que facilita a obtenção do fluido e diminui os custos da aparelhagem para lidar com ele, assim como em sua alta capacidade de dissolução, na sua inércia, na "não-inflamabilidade" e na facilidade de obtenção da substância [MENDES et al.,1999]. A Tabela 2.3 apresenta algumas substâncias utilizadas como solventes supercríticos.

O CO_2 é disperso em enormes quantidades na atmosfera pela respiração dos seres vivos, por indústrias e automóveis, além de possuir custo relativamente baixo. Além dessas vantagens, possui baixa viscosidade e um elevado coeficiente de difusão. Devido à sua densidade suficientemente alta possui um grande poder de solvatação. Entre suas propriedades termodinâmicas, tem a temperatura baixa, muito importante no caso de compostos termicamente instáveis, e, entalpia de vaporização pequena [PERRY et al.,1984]. A Tabela 2.4 apresenta as propriedades físicas do CO_2 supercrítico.

Tabela 2.3 - Pontos Críticos e Momento Dipolo de Solventes Supercríticos

Fluidos	T _C (°C)	P _C (bar)	Momento Dipolo (Debye)
CO ₂	31,10	73,20	0,00
N ₂ O	36,50	73,09	0,17
Freon-22 (CHClF ₂)	96,00	49,44	1,29
Freon 23 (CHF ₃)	25,90	47,81	1,65
Difluoroetileno (C ₂ H ₂ F ₂)	30,00	45,16	1,40
Metanol	240,00	80,02	1,70
Etanol (C ₂ H ₆ O)	240,80	62,59	1,68
Isopropanol (C ₂ H ₈ O)	235,20	47,64	1,58

Fonte: [WEAST, 1987].

Tabela 2.4 - Propriedades Físicas do CO₂ Supercrítico

Estado do CO ₂	Densidade (g/cm ³)	Difusividade (cm ² /s)	Viscosidade (g/cm.s)
Gás P=1,02 bar, T=15-30°C	(0,6 - 2)x10 ⁻³	0,1 - 0,4	(1 - 3)x10 ⁻⁴
Líquido P=1,02 bar, T=15-30°C	0,6 - 1,6	(0,2 - 2)x10 ⁻⁵	(0,2 - 3)x10 ⁻²
Supercrítico P= P _C , T=T _C	0,2 - 0,5	0,7 x 10 ⁻³	(1 - 3)x10 ⁻⁴
P=4P _C , T=T _C	0,4 - 0,9	0,2 x 10 ⁻³	(3 - 9)x10 ⁻⁴

Fonte: [RIZVI *et al.*, 1986].

As primeiras aplicações de CO₂ SC no campo de lipídios, envolvendo etapas de extração e refino de óleos, foram constatadas há mais de 20 anos. A principal vantagem de utilizar este fluido estaria na utilização comercial de um poluente, em grande parte responsável pelo aquecimento da Terra devido ao "efeito estufa".

Para extrair todo extrato contido em um produto natural, o CO₂ tem sido usado bem acima de seu ponto crítico (máximo poder solvente), conforme está ilustrado na Figura 2.4 [BROGLE, 1982], ou seja, no estado supercrítico a altas pressões e temperaturas. Os extratos produzidos nestas condições são geralmente escuros, mas, se os pigmentos não são desejáveis no extrato, pode-se usar o CO₂ em condições mais amenas (baixo poder de solvatação) [PINHEIRO, 2000].

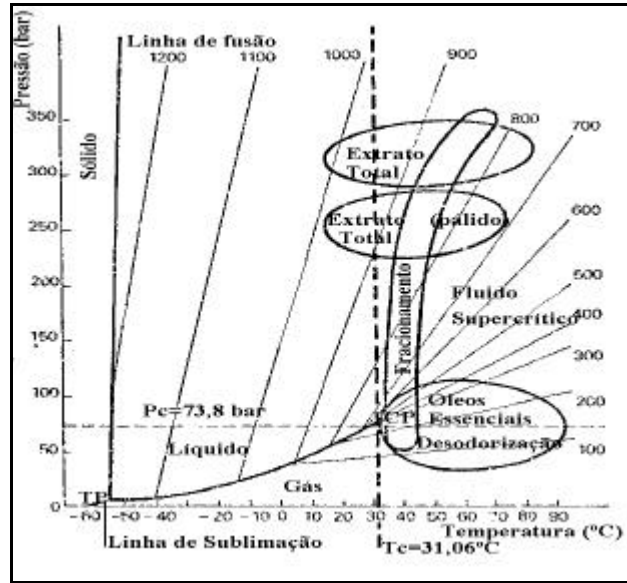


Figura 2.4 - Áreas selecionadas para algumas aplicações de extração usando CO₂SC em diferentes pressões (variação no poder de solvatação) [BROGLE, 1982].

2.4.3. Curva Clássica para Extração Supercrítica de Produtos Naturais

As curvas de extração normalmente encontradas nas extrações de produtos naturais com fluidos supercríticos, mostram três regiões distintas: (i) período da taxa constante de extração, (ii) período da taxa decrescente de extração (transição) e (iii) período da taxa de extração controlada pela difusão no sólido. A Figura 2.5 apresenta um exemplo típico dessas curvas.

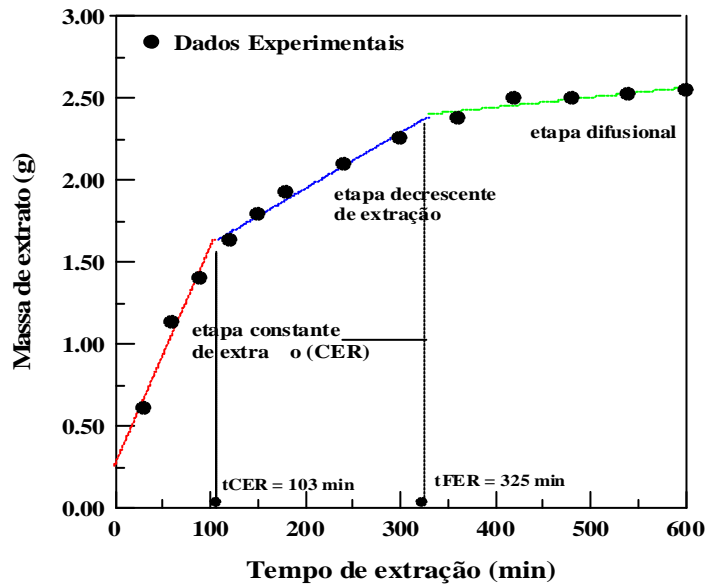


Figura 2.5 – Exemplo de uma curva clássica para extrações de produtos naturais com fluidos supercríticos [RODRIGUES, 1996].

2.4.4. Aplicação

A extração de algumas classes de substâncias a partir de substratos sólidos é um problema que pode, efetivamente ser resolvido pela extração com fluidos supercríticos. São inúmeras as aplicações da extração supercrítica. Como exemplos menciona-se:

- Descafeinação do café, chá, cacau.
- Extração de lúpulo.
- Extração de aromas, antioxidantes e outras substâncias ativas de várias partes das plantas (alecrim, segurelha, coentro, tomilho, orégano, murta, cideira, camomila, etc).
- Extração de corantes naturais (por exemplo β -caroteno).
- Eliminação de óleo de batatas fritas.
- Extração de frações lipídicas de sementes, de esteróis (estigmasterol, colesterol, etc).
- Desodorização de óleos e de gorduras animais e vegetais.
- Extração de alcalóides (nicotina e nitrosaminas do tabaco, lupanina e lupinina do tremoço, etc).
- Separação de produtos de reações, ou de compostos presentes em soluções diluídas, como por exemplo etanol obtido por fermentação.
- Extração fracionada de aromas, polímeros, fármacos, glicerídeos contidos em gorduras de peixe, óleo de fígado de bacalhau, manteiga ou óleos já usados.
- Extração de produtos de elevado valor agregado (por exemplo ácido γ -linoléico) de algas ou de sementes.
- Extração de agentes bioestáticos indesejáveis de fermentações.
- Tratamento de extratos obtidos por processos tradicionais para obtenção de produtos de maior pureza, através da extração de solventes residuais (etanol, hexano, cloreto de metileno, etc).
- Remoção de compostos poluentes de águas residuais.
- Extração/detecção de organoclorados de solos, sedimentos e músculo de peixe.
- Regeneração de catalisadores e adsorventes.

Outras áreas de aplicação são: indústrias de alimentos, cosmética e química fina por envolverem produtos de alto valor agregado nos quais a qualidade é determinante.

2.5.Métodos de Caracterização, Quantificação e Identificação de Princípios Ativos.

2.5.1.Cromatografia Gasosa

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A FE pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução) [www.chemkeys.com/bra/md/mds_11/cagced_2/cagced_2.htm].

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa. A cromatografia é amplamente usada para análises quantitativas e qualitativas de espécies químicas e para determinar constantes termoquímicas tais como calores de solução e vaporização, pressão de vapor e coeficientes de atividade [www.chemkeys.com/bra/md/mds_11/cagced_2/cagced_2.htm].

2.5.2.Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas (MS) utiliza o movimento de íons em campos elétricos e magnéticos para classificá-los de acordo com sua relação massa-carga. É uma técnica analítica por meio da qual as substâncias químicas se identificam, separando os íons gasosos em campos elétricos e magnéticos. O dispositivo que realiza esta operação e utiliza meios elétricos para detectar os íons classificados é conhecido como espectrômetro de massas. A MS oferece informação qualitativa e quantitativa sobre a composição atômica e molecular de materiais inorgânicos e orgânicos. Os espectrômetros de massas constam de quatro partes básicas: um sistema de manipulação para introduzir a amostra desconhecida no equipamento; uma fonte de íon, na qual é produzido um feixe de partículas proveniente da amostra; um analisador que separa partículas de acordo com a massa; um detector, no

qual os íons separados são recolhidos e caracterizados [www.hiq.aga.com.br/international/web/lg/br/likegspgbr.nsf/DocByAlias/anal_gaschrom].

2.5.3. Atividade Antioxidante

O processamento e conseqüente necessidade de preservação de alimentos estão intimamente relacionados com o aumento da procura de compostos com propriedades antioxidantes que aumentem o tempo de vida de prateleira dos alimentos, reduzam as perdas nutricionais, e que permitam o uso de óleos e gorduras mais susceptíveis à oxidação [BERNARDO-GIL, 2003].

A primeira tentativa de estabilizar produtos alimentares contra o ranço oxidativo ocorreu a pouco mais de um século. Os primeiros antioxidantes aprovados para uso alimentar no USA foram de guma [HAUMANN, 1990] e a lecitina [DONNELLY, 1996], mas cedo foram as substâncias sintéticas, mais baratas, de fácil obtenção, de qualidade homogênea e com elevada atividade antioxidante. Gradualmente, a legislação mais apurada e, no início dos anos 80, a crescente preferência dos consumidores pelo natural, fizeram aumentar a investigação de novas fontes de antioxidantes naturais [SIX, 1994].

Do uso pioneiro do fumo e sal, ainda hoje utilizados, rapidamente se chegou aos quase 4000 compostos aditivos (cerca de 3500 são aromatizantes) que, de acordo com as normas, podem ser adicionados aos alimentos. Entre os antioxidantes sintéticos, de uso mais geral estão os compostos fenólicos butil-hidroxianisol (BHA), butiol-hidroxitolueno (BHT), o tert-butil-hidroquinona (TBHQ) entre outros [BERNARDO-GIL, 2003].

Atividade antioxidante é a capacidade de um composto de inibir a degradação oxidativa. Os antioxidantes são utilizados como meio de evitar ou pelo menos retardar a rancificação, são produtos que atuam na formação de oxigênio “singlet” ou ainda reagem com os radicais livres e produzem compostos que não participam da reação em cadeia dos radicais livres [TRINDADE *et al.*, 2005].

Os consumidores, geralmente, preferem antioxidantes naturais aos sintéticos, sendo os ácidos fenólicos o mais importante grupo de antioxidantes naturais. Eles ocorrem somente em plantas e são conhecidos por protegerem os alimentos da oxidação lipídica. TRINDADE *et al.*, [2005], testou extratos de especiarias utilizadas como condimentos alimentares como o orégano e o alecrim, submetendo-os a análise da atividade antioxidante em sistema β - caroteno/ácido linoléico e concluiu que estes extratos apresentavam um

bom potencial de atividade antioxidante, podendo ser utilizados como alternativas em alimentos que sofram o processo da auto-oxidação.

Os ácidos graxos insaturados, particularmente o oleico, o linoleico e o linolênico, são os que se destacam da fração lipídica, por serem facilmente oxidados, sendo o número de insaturações nas moléculas correspondentes, um fator decisivo para a velocidade da reação. Os óleos comestíveis por conterem uma grande porcentagem dos ácidos oleico, linoleico e linolênico são os mais susceptíveis aos processos oxidativos [GRAY, 1978].

Os ácidos graxos insaturados também podem ser oxidados por ação direta do oxigênio “singlet” formando peróxidos e hidroperóxidos [KAREL, 1992].

PASSOTO *et al.*, [1998], avaliou a atividade antioxidante da vitamina A na forma de acetato de retinol e de seu principal precursor o β - caroteno, adicionados a um sistema de óleo de soja previamente sensibilizado à oxidação, utilizando os parâmetros: índice de peróxidos, teores de malonaldeído e o perfil dos ácidos linoléicos e linolênico, verificando que o retinol apresentou atividade antioxidante superior ao β - caroteno.

Antioxidantes sintéticos são normalmente utilizados nas indústrias de óleos e derivados lipídicos. Entretanto, estes compostos podem apresentar alguns inconvenientes. Estudos têm demonstrado que essas substâncias podem causar efeitos adversos em animais, como por exemplo hemorragia massiva nas cavidades pleurais e peritoniais [TAKAHASHI & HIRAGA, 1978] ou extensa proliferação das células do pulmão, com mudanças bioquímicas, atuando como agente promotor no desenvolvimento de adenoma [WITSCHI & LOCK, 1978]. Devido a estes inconvenientes, nos últimos anos tem havido a preocupação de se obter substâncias naturais que tenham a mesma função e eficiência dos antioxidantes sintéticos. Por isso, há um grande interesse em obter e utilizar os antioxidantes de origem natural.

DAS & PEREIRA em 1990 estudando o uso de antioxidantes naturais em óleos comestíveis, observaram que a vitamina A e seus análogos, retinal, ácido retinóico, acetato e palmitato de retinol, mostraram efeitos antioxidantes expressivos, podendo ser usados como uma alternativa na inibição peroxidação lipídica.

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.Preparo da Matéria-Prima

As folhas de graviola foram adquiridas em agosto de 2004, através do Varejo Shinai no município de Maringá-PR. As folhas foram secas em estufa com recirculação de ar, à temperatura de 40°C. Em seguida, foram moídas em um moinho elétrico de facas (TECNAL, modelo TE 340, Brasil), ensacadas e mantidas sob refrigeração, para posterior extração.

3.2.Caracterização da Matéria-Prima

Após a matéria prima ter sido processada, fez-se a análise granulométrica determinando o diâmetro médio de Sauter e comparando-o com os diâmetros obtidos através dos modelos de distribuição citados na seção 2.3.1 capítulo 2. Também determinou-se algumas propriedades para as folhas da graviola como umidade, densidade aparente do leito e condutividade térmica, conforme especificado nos itens seguintes.

3.2.1.Determinação da Granulometria

A análise granulométrica das folhas de graviola (partículas sólidas), foi obtida classicamente através da utilização de um conjunto de peneiras padronizadas série Tyler (com uma diferença na abertura dos furos de $\sqrt[4]{2}$) e um agitador (Marca BELTER, Brasil).

Ao se efetuar a análise granulométrica, as peneiras foram empilhadas, de modo que sobre uma peneira estivesse outra de furos maiores. Sob a peneira do fundo foi inserido um coletor e fixou-se o conjunto de peneiras na máquina vibratória.

As peneiras do sistema Tyler utilizados foram: 200, 150, 100, 65, 48, 35 e 28 mesh seqüencialmente.

Cada análise foi realizada com as folhas de graviola moídas e colocadas na última peneira que em seguida foi tampada e parafusada no vibrador, com movimento rotatório horizontal uniforme, durante 15 minutos. As peneiras eram pesadas a cada intervalo de 15 min até peso constante, que nas condições utilizadas no experimento foi observado na 3ª pesagem (45 min). Após pesar o material retido em cada peneira, calculou-se a fração em

massa retida (ΔX_i), o diâmetro médio das partículas (dp_i), a fração em massa acumulada (X_i) e a fração em massa acumulada com diâmetro $< D_i$, isto é $(1-X_i)$.

Posteriormente, dividiu-se a matéria-prima em duas granulometrias: A (-28+65 mesh) e B (-65+200 mesh) para se analisar a influência do tamanho das partículas no processo de extração supercrítica.

3.2.2. Determinação dos Modelos de Distribuição e do Diâmetro Médio de Sauter

Os modelos de distribuição Rosin-Rammler-Bennet (RRB), Gates-Gaudin-Schumann (GGS) e Log-normal (LN), foram usados para determinar qual modelo melhor se adaptava à folha de graviola moída e estabelecer o valor dos parâmetros de distribuição.

O diâmetro médio de Sauter da partícula sólida foi determinado pelos modelos e comparado ao diâmetro médio dado pela equação do Diâmetro Médio de Sauter:

$$d\bar{p} = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \frac{\Delta X_i}{dp_i}} \quad (\text{eq 3.1})$$

Sendo:

$i = 1, 2, 3, \dots, k$;

dp_i = diâmetro médio das partículas retidas entre as peneiras;

ΔX_i = fração em massa retida na peneira "i".

3.2.3. Umidade

Para determinação da umidade em base úmida empregou-se o método proposto por JACOBS [1985]. Foram pesados 2 gramas de folhas de graviola e em seguida colocados em um balão de 500 mL com 50 mL de n-heptano (Merck P.A., 98%). Conectou-se um tubo coletor graduado a um condensador e a um balão, conforme Figura 3.1. Ligou-se a manta aquecedora e iniciou-se a destilação lentamente. Após 15 minutos, entornou-se uma pequena quantidade solvente no topo do condensador, continuando a destilação por mais algum tempo até não destilar mais nenhuma gota. A água, mais densa que o n-heptano, ficava na parte inferior do tubo coletor graduado e desta forma, lia-se a quantidade de água retirada do material (mL). O tubo receptor foi lavado com solvente para tirar as gotas de

água aderidas ao mesmo. Para o cálculo da umidade, a quantidade de água retirada do material foi transformada de volume de água (mL) para g de água sabendo-se que a densidade da água é igual a massa de água sobre o volume.

$$(\%) \text{ de umidade} = \left(\frac{\text{massa de água condensada no tubo coletor (g)}}{\text{massa de matéria prima (g)}} \right) \times 100 \quad (\text{eq 3.2})$$

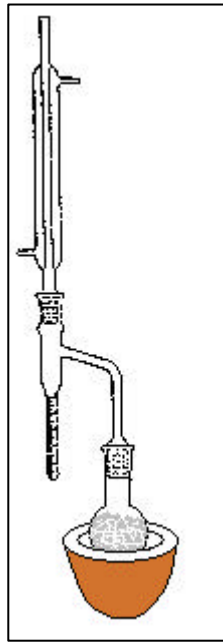


Figura 3.1 – Aparelho experimental para determinação de umidade.

3.2.4. Cálculo da Densidade Aparente do Leito

A densidade aparente (d_a) foi calculada usando-se o volume total da célula de extração, V_T (cm^3) e a matéria prima preparada m_T (g) necessária para empacotá-la:

$$d_a = \frac{m_T}{V_T} \quad (\text{eq 3.3})$$

$$V_T = \pi r^2 h \quad (\text{eq 3.4})$$

Sendo:

r = raio da célula de extração (cm);

h = altura interna total da célula de extração (cm);

3.2.5. Determinação da Condutividade Térmica [PIETROBON, 1988].

Com um multímetro mediu-se a resistência elétrica da sonda utilizada e após, inseriu-se esta sonda na amostra a uma profundidade conhecida. A fonte de energia a que a sonda estava ligada foi ajustada a uma determinada intensidade de corrente sendo esta registrada para utilização nos cálculos. Em seguida ligou-se a fonte e foram registrados valores de temperatura a cada intervalo de tempo.

O registro de dados (Temperatura e tempo) foi feito até que a variação de temperatura com o tempo fosse praticamente nula, isto é, até que a condução ficasse uniforme.

Para se encontrar o valor da condutividade térmica, foi necessário ajustar uma reta com os valores de tempo e temperatura conforme a equação 3.5:

$$T = \frac{Q}{4\pi k} \ln t \quad (\text{eq 3.5})$$

Sendo:

Q = fluxo de calor;

t = tempo (s);

T = temperatura (°C);

k = condutividade térmica.

Com o valor da inclinação obtida e o fluxo de calor (Q) calculado pela equação 3.6, calculou-se a condutividade térmica:

$$Q = \frac{Ri^2}{L} \quad (\text{eq 3.6})$$

Sendo:

R = resistência (Ω);

i = corrente elétrica (A);

L = profundidade em que a sonda foi inserida (m).

3.3.Caracterização do solvente (CO₂)

Para se caracterizar o solvente nas condições de operação, foram feitos testes preliminares para se determinar o melhor valor da vazão e calculou-se algumas propriedades para o CO₂ nas condições de operação.

3.3.1.Determinação da Vazão de CO₂

A vazão de CO₂ era medida em um rotâmetro (Marca GILMONT, modelo GF-4541-1226, com escala de 0 a 0,6 L/min, em condições ambientes) calibrado para o CO₂ e foi determinada por experimentos preliminares, onde foram testadas diferentes vazões até se encontrar o melhor valor, que juntamente com os outros parâmetros operacionais (P= pressão, T= temperatura e granulometria), proporcionariam maior rendimento durante o processo de extração supercrítica.

3.3.2.Determinação da Velocidade Superficial do CO₂ no Leito de Partículas

Para se obter a velocidade superficial de CO₂, utilizou-se a relação:

$$u = \frac{Q}{\pi d^2 / 4} \quad (\text{eq 3.7})$$

Na qual:

Q = vazão volumétrica de CO₂ nas condições de operação (m³/s);

d = diâmetro interno da célula de extração (m);

u = velocidade superficial de CO₂ no leito (m/s).

3.3.3.Determinação da Massa Específica do CO₂

A massa específica do CO₂, nas condições de operação, foi estimada utilizando-se a equação de estado de Peng-Robinson, escrita na forma cúbica no fator de compressibilidade (z):

$$z^3 - (1 - B^*)z^2 + (A^* - 2B^* - 3B^{*2})z - A^*B^* + B^{*2} + B^{*3} = 0 \quad (\text{eq 3.8})$$

Sendo:

$$A^* = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (\text{eq 3.9})$$

$$B^* = \frac{bP}{RT} \quad (\text{eq 3.10})$$

Na qual:

P = pressão absoluta do CO_2 na condição de operação (MPa);

T = temperatura absoluta do CO_2 na condição de operação (K);

R = constante universal dos gases.

As constantes a e b para o CO_2 foram obtidas a partir dos valores da temperatura crítica ($T_c = 304$ K) e da pressão crítica ($P_c = 73,8$ bar), bem como do fator acêntrico ($\omega = 0,224$), utilizando as seguintes expressões:

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (\text{eq 3.11})$$

$$b = 0,0778 \frac{R T_c}{P_c} \quad (\text{eq 3.12})$$

$$\alpha = \left[1 + k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (\text{eq 3.13})$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,2699\omega^2 \quad (\text{eq 3.14})$$

Uma vez obtida a raiz real do polinômio cúbico em z , a massa específica do CO_2 foi calculada:

$$\rho = \frac{PM}{zRT} \quad (\text{eq 3.15})$$

Sendo:

M = massa molar do CO_2 ;

z = fator de compressibilidade do CO₂ nas condições de operação;

r = massa específica do CO₂ nas condições de operação (g/cm³).

3.4. Matriz de Experimentos

As corridas experimentais seguiram um planejamento do tipo quadrados greco-
latinos 3x3, sem repetição, conforme a matriz experimental apresentada na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Matriz Experimental

Ensaio n°	Pressão (bar)	Temperatura (° C)	Granulometria
1	100	31	A
2	100	31	B
3	150	31	A
4	150	31	B
5	200	31	A
6	200	31	B
7	100	40	A
8	100	40	B
9	150	40	A
10	150	40	B
11	200	40	A
12	200	40	B

3.5. Processo de Extração Supercrítica

Os experimentos de extração do oleoresina da graviola com dióxido de carbono supercrítico foram realizados em escala laboratorial, no Laboratório de Processos de Separação II do DEQ/CTC/UEM. O objetivo dos experimentos foi verificar a influência das variáveis como o tamanho das partículas, pressão de operação e temperatura no rendimento da obtenção do oleoresina.

3.5.1. Unidade de Extração Supercrítica

Neste trabalho, o aparelho experimental utilizado foi o de PINHEIRO, [2000], apresentado na Figura 3.2, com características que permitem o controle independente das variáveis do processo: pressão e temperatura. O sistema experimental consta dos seguintes equipamentos principais:

- Compressor – Gás Boosters and air amplifiers – modelo DLE 75-1, série 173034; pressão mínima de sucção (35 bar), pressão máxima de descarga (6974 bar), razão de pressão (1:75).
- Válvulas de retenção – Série SWO 4400 de 1/4". Colocada antes do extrator, para prevenir retorno do fluido para o compressor.
- Válvulas Agulhas e Micrométricas - Modelo 10V-2075 de 1/4" e 1/8" e modelo 10VRMM-2812, de 1/4" e 1/8".
- Banho Termostático - Com agitação e sistema de aquecimento, separado, da Quimis, modelo Q.3501, nº 249/79, 110 V e 1300 watts de potência. A temperatura é mantida constante ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ de variação) por meio de uma chave conectora de 50 ampère e indicador/controlador de temperatura DIGIMEC - BTC - 9090 - 45131010 e termoresistência VCA - PT 100. A temperatura do sistema é lida através de um indicador de temperatura, com uma casa decimal, da Consistec, modelo ID-02A.
- Rotâmetro - Marca GILMONT, modelo GF- 4541-1226, com escala de vazão de CO_2 de 0 a 6,0 l/min, nas condições ambiente.
- Manômetro – Marca Record, com variação de pressão de 0 kgf/cm² a 400 kgf/cm², em aço inoxidável e escala de 2 em 2 kgf/cm².
- Fita de aquecimento com controlador de temperatura - A fita de aquecimento (com largura de 1,3 cm x 60 cm de comprimento) é da marca Fisaton, modelo 5, com 230 volts, consumo de 100 watts. O controlador é modelo 407 – série 752040.
- Extrator – Coluna de aço inoxidável (AISI 316) projetada para altas pressões, com as seguintes dimensões: 3,95 cm de diâmetro interno; 5,6 cm de diâmetro externo; 16,55 cm de altura interna total; volume total de aproximadamente 202,74 cm³. Possui entradas para: termopar e CO_2SC . A entrada do dióxido de carbono ocorre

pela tampa através de um tubo que vai até o fundo do extrator e a saída está situada bem próxima da tampa do extrator.

Toda tubulação, conexões, válvulas agulhas e micrométricas (aço inoxidável, AISI 316) foram adquiridos junto a Autoclave Engineers. Na linha de ar comprimido, há um filtro marca Schrader Bellows, nº 3535.1000, para evitar a sujeira e água de condensação da linha.

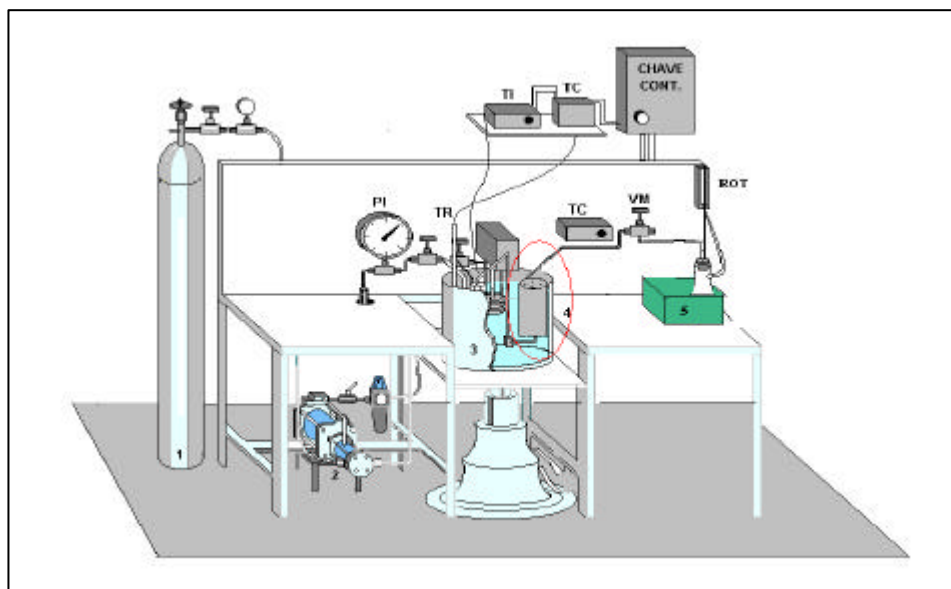


Figura 3.2 – Aparelho Experimental. 1- Cilindro de CO₂, 2- Compressor de Gás, 3- Banho termostático, 4- Extrator, 5- Caixa de Isopor com gelo, PI – Indicador de Pressão, TR - termoresistência, TC - Controlador de Temperatura, TI- Indicador de temperatura, ROT- rotâmetro, VM- Válvula micrométrica com fita de aquecimento, Chave Cont. – Chave Conectora.

3.5.2. Procedimento Experimental para a Determinação das Curvas de Extração Global

As folhas de graviola preparadas com antecedência foram empacotadas diretamente no extrator com auxílio de funil e compactadas de forma a manter sempre a mesma relação volume/massa. A quantidade de partículas sólidas colocadas no extrator foi 30 g, depois o extrator foi imerso em um banho à temperatura de extração.

Em seguida abriu-se a válvula do cilindro de CO₂, mantendo-se a válvula antecedente ao extrator fechada, até que o sistema atingisse a pressão requerida. Para gerar um fluido supercrítico, o dióxido de carbono foi pressurizado acima de sua pressão crítica no compressor. Depois, lentamente pressurizou-se o extrator e o restante da linha.

A válvula micrométrica foi aquecida com fita de aquecimento, para evitar um resfriamento durante a expansão do gás.

As amostras obtidas foram coletadas em frascos de vidro, previamente tarados em balança analítica (marca METTLER, modelo AE 200 S, com capacidade para 200 g e precisão de 0,0001 g). Os componentes mais leves, que poderiam ser arrastados pelo dióxido de carbono, foram retidos em uma coluna de vidro empacotada com fibra de vidro silanizada e partículas de celite 545 com diâmetro de partículas $\leq 125 \mu$ (armadilha).

Após cada coleta os frascos de vidros foram pesados novamente para se determinar a quantidade de material extraído. Em seguida eram fechados com tampa envoltas em fita de teflon e mantidos sob refrigeração.

Simultaneamente era medida a vazão de CO₂, em um rotâmetro calibrado para o CO₂, a fim de se calcular a massa de CO₂ utilizada, e ao finalizar os experimentos, a linha era limpa com etanol e acetona.

3.6.Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial, isto é, a análise estatística das interações entre as variáveis do processo, foi feita pelo programa computacional de Estatística, SAS[®].

3.7.Análise do Extrato

Os métodos instrumentais de análise utilizados foram a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) para análise quantitativa e a cromatografia gasosa acoplada a um detector de massas (GC-MS) para identificação dos principais componentes. Para a quantificação das amostras de óleo essencial, obtidas pelas extrações com CO₂ supercrítico, utilizou-se o método do padrão interno.

3.7.1.Determinação Quantitativa do Oleoresina

Todas as análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás (CG marca VARIAN modelo 3300), injetor *split/splitless*, detector FID (*Flame Ionization Detector*), coluna capilar DB-5 (30m x 0,25mm x 0,25 μ m) no DEQ/CTC/UEM. Foram utilizadas as seguintes condições: temperatura do injetor = 220°C e temperatura do detector = 240°C, com a programação de 50°C (5 min); 150°C (5°C /min); 210°C (5°C /min) e 210°C (15 min), usando o H₂ como gás de arraste. Foi injetado 1 μ L de solução (\cong 0,005 g de

oleoresina diluído em 1 mL de etanol PA). As amostras foram injetadas utilizando a técnica *split/splitless* (1:20).

A identificação das substâncias do oleoresina das folhas da graviola foi efetuada através dos seus espectros de massa da amostra e comparada com o banco de dados do sistema CG-EM (Nist. 62 lib.), dados da literatura [MCLAFFEERTY e STAUFFER, 1989], padrões puros e índice de retenção [ADAMS, 1995]. Os índices de retenção (IR) da substâncias foram obtidos através da co-injeção do oleoresina com uma mistura padrão de hidrocarbonetos (C2-C24), aplicando-se a equação de Van den Dool e Kratz [VAN DEN DOOL & KRATZ, 1963].

Nesta comparação foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (GC- EM Shimadzu, QP-5000) do LPN/IAC/Campinas, dotado de coluna capilar de sílica fundida OV -5 (30m x 0,25mm x 025µm Ohio Valley Specialty Chemical, Inc), operando por impacto de elétrons (70 eV.)

A temperatura do injetor foi 240°C e temperatura do detector foi 230°C, gás de arraste He, vazão 1 mL/min, diluição de 1 µL de oleoresina/1 mL de acetato de etila, volume de injeção de 1µL e split 1/20. A programação utilizada foi de 60°C - 240°C, 3°C /min.

3.7.2.Determinação da Atividade Antioxidante

A metodologia utilizada para a determinação da atividade antioxidante do extrato das folhas da graviola foi a metodologia de oxidação em um sistema aquoso de β-caroteno e ácido linoleico, similar a descrita por HAMMERSCHMIDT & PRATT, [1978], com algumas modificações para o extrato obtido por extração supercrítica.

O substrato de reação foi preparado com 10 mg de β-caroteno, 10 mL de clorofórmio (Synth, PA), 60 mg de ácido linoleico (Acros, PA) e 200 mg de Tween 80. Esta solução foi concentrada em um rotaevaporador (Fisatom) sob vácuo a 50°C e depois diluída com 50 mL de água deionizada.

A reação foi conduzida seguindo o procedimento: para 1 mL de substrato foi adicionado 2 mL de água deionizada e 0,05 mL de extrato das folhas de graviola diluído em etanol (0,02 g de extrato em 10 mL de etanol (Nuclear, PA)). A mistura foi colocada em banho Maria a 40°C e o produto da reação foi monitorado nos intervalos de 0, 1, 2 e 3 h

usando espectrofotômetro UV/Visível (Shimadzu, UV-1203). A leitura de absorvância foi de 470 nm.

Para se encontrar a Percentagem de Inibição de Oxidação ou Percentagem de Atividade Antioxidante, utilizou-se a relação abaixo:

$$\% \text{ Inibição de Oxidação} = \left[1 - \frac{A_s^0 - A_s^t}{A_c^0 - A_c^t} \right] \times 100 \quad (\text{eq 3.16})$$

Na qual:

A_s^0 = absorvância da amostra do extrato em $t=0$;

A_s^t = absorvância da amostra do extrato no tempo de reação;

A_c^0 = absorvância da amostra controle em $t=0$;

A_c^t = absorvância da amostra controle no tempo de reação.

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.Caracterização da Matéria-Prima

A caracterização da matéria prima já preparada e do leito de partículas das folhas de graviola seguiu os procedimentos descritos no capítulo 3.

4.1.1.Análise Granulométrica

Os dados detalhados da análise granulométrica encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos com a análise granulométrica das partículas de folha de graviola moída.

Sistema Tyler (mesh)	Abertura da peneira Di (mm)	Diâmetro Médio das Partículas Dp _i (mm)	Massa Retida (g)	Fração em massa retida (ΔX_i)	Fração em massa acumulada (X _i)	Fração em massa acum. Com D < Di (1- X _i)
+28	0,5890	0,5890	160,1200	0,1403	0,1403	0,8597
-28 + 35	0,4170	0,5030	149,9700	0,1314	0,2717	0,7283
-35 + 48	0,2950	0,3560	109,7700	0,0962	0,3679	0,6321
-48 + 65	0,2080	0,2510	155,7400	0,1364	0,5043	0,4951
-65 + 100	0,1450	0,1770	244,9700	0,2146	0,7189	0,2811
-100 + 150	0,1040	0,1250	188,1100	0,1648	0,8837	0,1163
-150 +200	0,0740	0,0890	99,6400	0,0873	0,9710	0,0290
-200		0,0370	33,0400	0,0290	1,0000	0,0000
Total....			1141,36	1,0000		

Os resultados foram apresentados na forma de histograma de distribuição de frequência e um gráfico das frações ponderais retidas nas peneiras, conforme ilustrado nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

No histograma, o eixo vertical dá a fração em massa retida (ΔX_i) da amostra total que fica entre duas peneiras sucessivas, em função do diâmetro médio das partículas (dpi) no eixo horizontal.

No gráfico das frações ponderais ou curva de fração acumulada, admite-se que o material que fica entre duas peneiras tem um diâmetro de partícula que é igual a média aritmética das aberturas das duas peneiras e relaciona-se a fração em massa acumulada (X_i) e a fração em massa acumulada com diâmetro $< D_i$ ($1-X_i$) com o diâmetro de abertura das peneiras (D_i).

A curva de distribuição de tamanho das partículas na amostra apresentada na Figura 4.1 indica, o intervalo de variação dos diâmetros, bem como as dimensões predominantes na amostra. O primeiro pico acentuado na curva caracteriza a predominância do tamanho das partículas retidas na peneira de mesh 100 (diâmetro médio das partículas 0,18 mm), enquanto que no segundo pico predomina as partículas retidas na peneira de mesh 150 (diâmetro médio das partículas 0,13 mm).

Ao utilizar a análise granulométrica diferencial supôs-se que todas as partículas de uma dada fração apresentam o mesmo tamanho, que é a média aritmética das aberturas das malhas das duas peneiras entre as quais a fração ficou retida.

No entanto, o uso das análises acumuladas não requer esta hipótese. A relação entre a fração em massa acumulada retida (X_i) e o diâmetro de abertura das peneiras (D_i) pode ser visto como uma função contínua passível de tratamento matemático. Por esta razão, a utilização das análises acumuladas conduz, em princípio, a resultados mais exatos do que os obtidos a partir da análise diferencial.

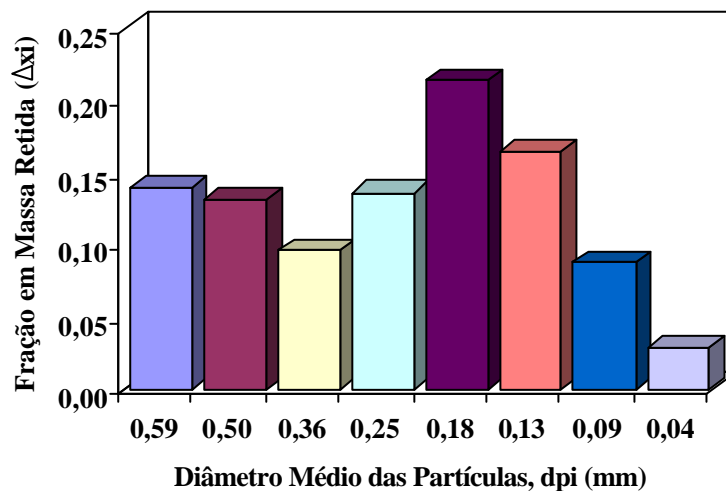


Figura 4.1 – Relação entre a fração em massa retida (ΔX_i) e o diâmetro médio das partículas (dpi).

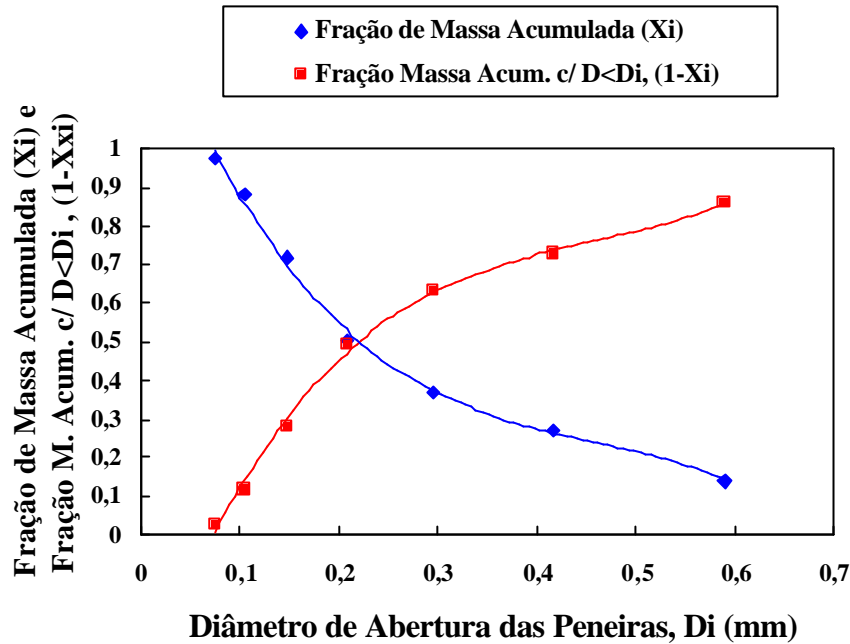


Figura 4.2 - Relação entre a fração em massa acumulada (X_i) e fração em massa acumulada com diâmetro $< D_i$ ($1-X_i$) e o diâmetro de abertura das peneiras (D_i).

4.1.2. Diâmetro Médio de Sauter e Modelos de Distribuição

Existem diversas maneiras de se calcular o diâmetro médio das partículas e que podem ser definidos para um dado material constituído de partículas de vários tamanhos. Dos diferentes critérios que têm sido adotados para obter diâmetros médios, escolheu-se o Diâmetro Médio de Partículas de Sauter.

O material moído foi separado por granulometria em peneiras com diâmetro de furos de 0,589 mm a 0,074 mm (-28 a 200 mesh), e calculado o Diâmetro Médio de Sauter, através da equação 3.1 (item 3.2.2), que foi igual a 0,1783 mm.

Com os valores obtidos da análise granulométrica para as folhas de graviola, foram ajustados os modelos de distribuição: GGS (Gaudes-Gaudin-Schulman), RRB (Rosin-Rammler-Bennet) e Log-Normal. O melhor ajuste foi encontrado no modelo Log-Normal ($r^2=0.9874$). Os resultados estão apresentados nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, onde x_i é a fração de massa acumulada.

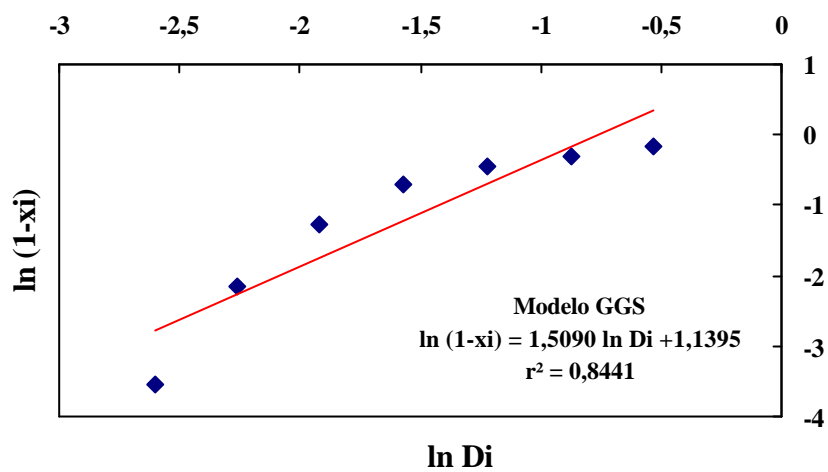


Figura 4.3 – Modelo de Distribuição Gaudes-Gaudin-Schumann.

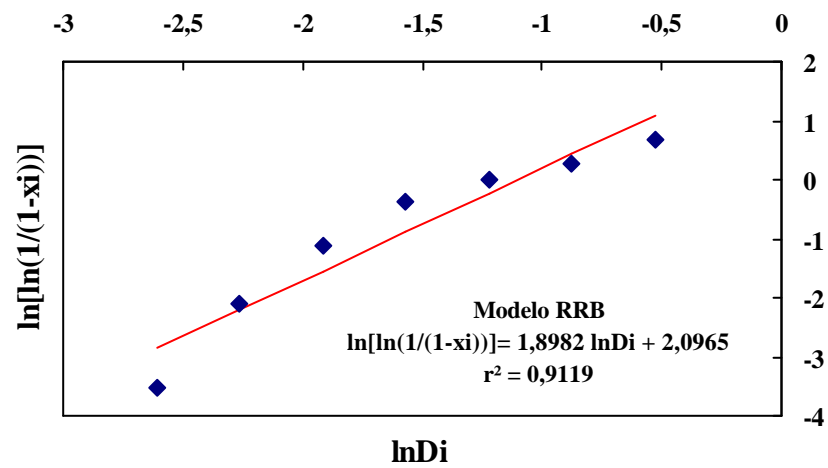


Figura 4.4 – Modelo de Distribuição Rosin-Rammler-Bennet.

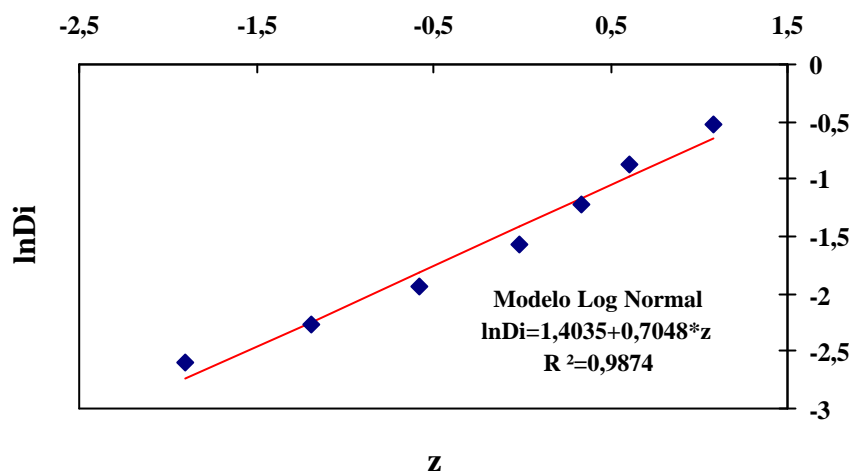


Figura 4.5 - Modelo de Distribuição Log-Normal (FRARE *et al.*, 2000).

Os valores dos diâmetros de partícula determinados para cada modelo pelas equações da Tabela 2.1 (item 2.3.1), foram comparados com o Diâmetro Médio de Sauter:

Tabela 4.2 - Diâmetro Médio das Partículas

Modelo de Distribuição	Dp (mm)	Erro (%)
GGS	0,1585	11,1049
RRB	0,1770	0,7291
Log-Normal	0,1921	- 7,7398

$$\text{Erro}(\%) = [1 - (dp_{\text{modelo}}/dp_{\text{Sauter}})] * 100$$

4.1.3. Determinação da Umidade e da Densidade Aparente do leite

No cálculo da umidade, foram utilizados 2g de folhas de graviola para um volume 0,1 mL de água coletada. A umidade calculada do material armazenado em base úmida foi de 5%.

Para se determinar a densidade aparente do leite, primeiramente calculou-se o volume total da célula de extração, 166,0392 cm³. Com o valor do volume calculado e com a massa total de folhas graviola necessária para empacotar a célula de extração (30g), determinou-se a densidade aparente do leite que foi 0,1807 g/cm³.

4.1.4. Condutividade Térmica

Para se ajustar a reta ($\ln t \times T$) e encontrar o coeficiente angular, utilizou-se os valores apresentados na Tabela A1 do apêndice para as duas granulometrias A e B. As retas ajustadas estão apresentadas nas Figuras 4.6 e 4.7 respectivamente.

Com os valores das inclinações obtidas e utilizando as equações 3.5 e 3.6, calculou-se os valores da condutividade térmica para as duas granulometrias, conforme dados ilustrados na Tabela 4.3.

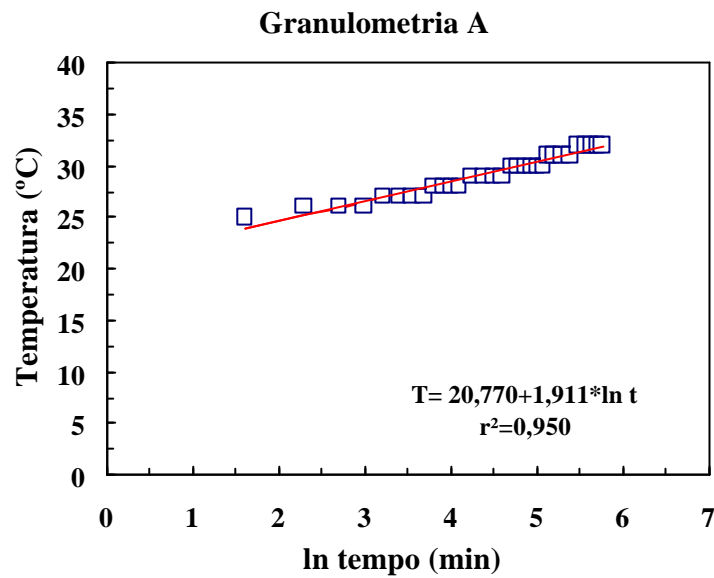


Figura 4.6 – Ajuste Linear para Granulometria A.

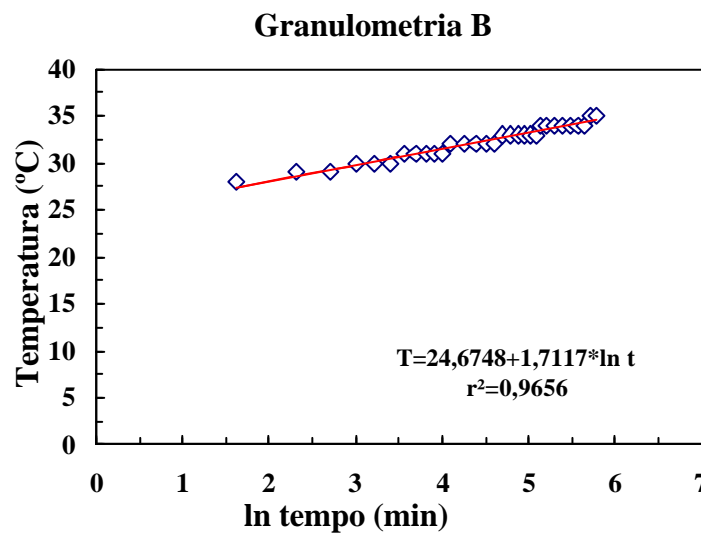


Figura 4.7 – Ajuste Linear para Granulometria B.

Tabela 4.3 - Parâmetros para o cálculo da condutividade térmica

	i (A)	R (W)	L (m)	Q (W/m)	k (W/MK)
Granulometria A	0,0700	73,0900	0,1760	2,0349	0,0847
Granulometria B	0,0600	73,0900	0,1760	1,4950	0,0695

Pode-se observar que as condutividades térmicas calculadas para as duas granulometrias foram próximas, isto é, não houve uma interferência significativa no valor da condutividade, devido ao tamanho das partículas. Ambas as granulometrias apresentaram valores de condutividade térmica pequenos, da mesma ordem de grandeza da condutividade térmica da cortiça ($k=0,0449$ W/MK), que é um isolante térmico.

4.2. Caracterização do Solvente

Através de testes preliminares, avaliou-se o comportamento dos experimentos em diferentes vazões de CO₂. Notou-se que para vazões de CO₂ menores que 7,76E-5 kg/s, o solvente não foi capaz de arrastar o oleoresina e, por outro lado, para vazões maiores que 7,76E-5 kg/s a vazão se tornou irregular, não sendo possível mantê-la constante. Conhecendo-se pois, a vazão do CO₂, o diâmetro do leito ($d=3,95$ cm) e utilizando a equação 3.7 da seção 3.3.2, calculou-se o valor da velocidade superficial do CO₂ no leito das partículas que foi 320,45 cm/s. COELHO *et al.* [1997], também calcularam a velocidade superficial do CO₂ no leito e encontraram valores de 290 cm/s e 275 cm/s, para valores de vazões de aproximadamente 7E-5 kg/s e diâmetro de leito de 4,5 cm.

A massa específica do CO₂, nas condições de operação (em relação à temperatura e pressão), foi estimada utilizando-se a equação de estado de Peng-Robinson, escrita na forma cúbica no fator de compressibilidade (z), e a equação 3.15 apresentada na seção 3.3.3. Os valores calculados para cada condição estão na Tabela 4.4:

Tabela 4.4 – Massa Específica de CO₂ em cada condição de operação

Pressão (Mpa)	Temperatura (K)	z	r (g/cm ³)
10	304,15	0,2460	0,7073
15	304,15	0,3179	0,8210
20	304,15	0,3928	0,8859
10	313,15	0,3031	0,5576
15	313,15	0,3395	0,7467
20	313,15	0,4077	0,8290

Analisando-se os valores de massa específica calculados, apresentados na Tabela 4.4, observou-se que com o aumento da pressão, mantendo-se a temperatura constante, houve um aumento na massa específica de CO₂, isto é, um aumento no poder de solvatação, pois quando se aumenta a massa específica do solvente, há um aumento na solubilidade do soluto no solvente. Entretanto, à pressão constante, um aumento na temperatura resultou numa redução da massa específica de CO₂, isto é, uma redução do poder de solvatação. Estes resultados podem ser comprovados analisando-se a Figura 2.4 apresentada no Capítulo 2, que mostra a variação do poder de solvatação para o CO₂ em diferentes pressões e temperaturas.

4.3. Curvas de Extração Global

O processo em que uma molécula ou um grupo de moléculas se torna parte de uma fase supercrítica pode ser descrita como vaporização, visto que as moléculas se deslocam de uma fase condensada a uma expandida, ou como solubilização, desde que o processo envolva interação soluto-solvente. Esta vaporização-solubilização combinada caracteriza a natureza intermediária do estado supercrítico [CASTRO *et al.*, 1994]. O poder de solubilização do CO₂ no estado supercrítico depende da sua densidade, e nas regiões próximas ao ponto crítico, a densidade aumenta bruscamente com o aumento da pressão à temperatura constante, ou vice-versa.

Embora a densidade do CO₂ seja conhecida, é necessário também conhecer a interação oleoresina – CO₂, porém nada se conhece sobre a natureza das interações entre eles e como variam com a densidade. Estas interações podem ser descritas através da

solubilidade medida para o sistema oleoresina – CO₂, ou através do equilíbrio de fase do sistema oleoresina – CO₂. No entanto, pode-se ter uma idéia dessas interações através da cinética das curvas de extração global para o sistema.

Neste trabalho, foram realizados 12 experimentos utilizados para verificar o efeito das variáveis de processo (pressão, temperatura e granulometria) na cinética de extração.

A Tabela 4.5 apresenta as condições experimentais e os resultados obtidos, conforme previsto no planejamento experimental 3x2x2.

Tabela 4.5 – Condições experimentais e resultados obtidos

Ensaio	Massa de Oleoresina	R (%)
1) P=100bar, T=31°C, Gran A	0,5147	0,15
2)P=100bar, T=31°C, Gran B	0,5259	0,10
3)P=150bar, T=31°C, Gran A	0,5592	0,18
4)P=150bar, T=31°C, Gran B	0,5043	0,15
5)P=200bar, T=31°C, Gran A	0,6451	0,25
6)P=200 bar, T=31°C, Gran B	0,8155	0,26
7)P=100bar, T=40°C, Gran A	0,3783	0,08
8)P=100bar, T=40°C, Gran B	0,6004	0,12
9)P=150bar, T=40°C, Gran A	0,6043	0,21
10)P=150bar, T=40°C, Gran B	0,7547	0,37
11)P=200bar, T=40°C, Gran A	0,4967	0,32
12)P=200bar, T=40°C, Gran B	0,8780	0,38

%R= rendimento em porcentagem

As Figuras 4.8 e 4.9, ilustram as curvas de extração global, nas temperaturas de 31°C e 40°C, respectivamente.

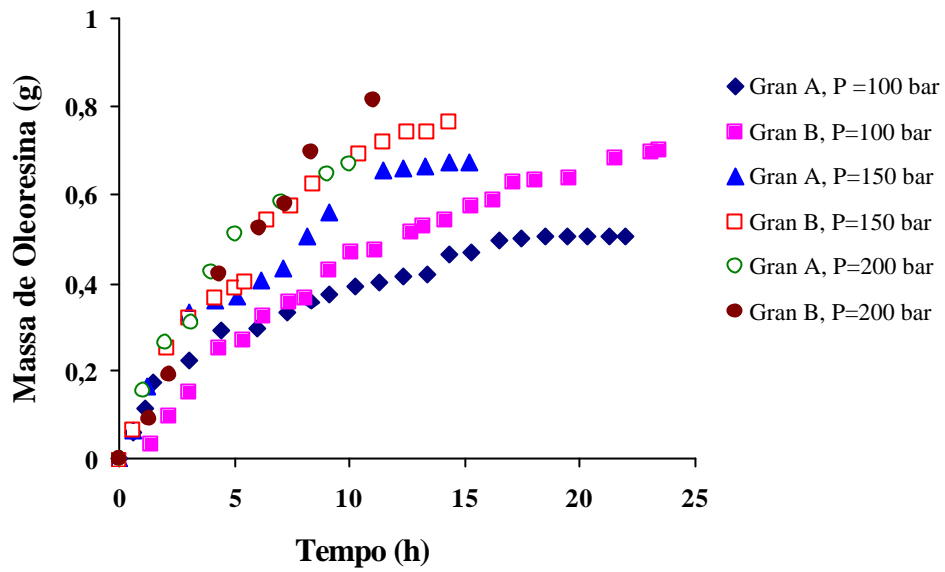


Figura 4.8 – Curva de Extração Global a 31°C.

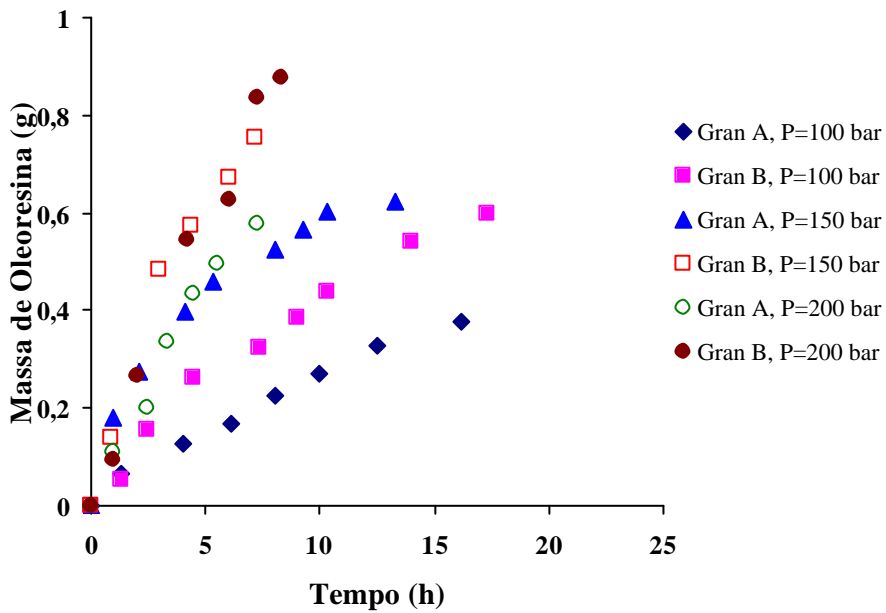


Figura 4.9– Curva de Extração Global a 40°C.

4.3.1.Efeito da Pressão na Cinética de Extração

As curvas de extração representadas pelas Figuras 4.8 e 4.9, mostram a influência da pressão na cinética de transferência de massa para as extrações conduzidas nas

temperaturas de 31°C e 40°C, vazão 7,76E-5kg/s e em três diferentes pressões (100, 150 e 200 bar).

Pode-se observar, que para ambas temperaturas, um aumento na pressão promove um aumento na massa de oleoresina. Atribuiu-se esse comportamento ao aumento da densidade do solvente e, conseqüentemente, da solubilidade do soluto na fase solvente. Esse comportamento também pode ser observado na extração supercrítica do oleoresina da Camomila matricaria [PINHEIRO POVH, 2000], Polygala cyparissias [WEINHOLD et al., 2003] e na extração supercrítica da fragrância do Ylang ylang [WATSON et al., 2003]. Entretanto, para ambas temperaturas, o ensaio a P=150 bar e granulometria B apresentou maiores valores de massa de oleoresina que o ensaio a P=200 bar e granulometria A. Para essas condições de operação, pode-se observar que a variável tamanho das partículas teve maior influência no processo de extração que a variável pressão.

4.3.2.Efeito do Tamanho das Partículas na Cinética de Extração

A influência do tamanho das partículas na obtenção do oleoresina também foi estudado. Pode-se observar que a massa do oleoresina no período de taxa de extração constante não depende do tamanho das partículas, no entanto no período de taxa de extração decrescente, ocorre um aumento da massa de oleoresina para as partículas menores. Esse comportamento era esperado, pois quanto menor as partículas, maior a área de contato.

4.3.3.Efeito da Temperatura na Cinética de Extração

O efeito da temperatura pode ser observado, comparando as Figuras 4.8 e 4.9. Observa-se que nem todas as curvas mostram as três regiões distintas, normalmente encontradas na extração de produtos naturais com fluidos supercríticos: (i) período de taxa constante de extração, (ii) período de taxa decrescente de extração (transição) e (iii) período de taxa controlada pela difusão no sólido.

Na temperatura de 31°C, enquanto as curvas nas pressões de 100bar, granulometria A e B e 150 bar e granulometria A, apresentaram as três regiões, as curvas nas pressões de 150 bar, granulometria B e 200 bar e granulometria A e B, não apresentaram a etapa de difusão do solvente no sólido, isto porque todo oleoresina foi extraído no período de taxa de extração decrescente. Já na temperatura de 40°C, observou-se que nenhuma das curvas foi controlada pela difusão do solvente no sólido.

Os maiores valores da massa de oleoresina foram obtidos nas extrações na temperatura de 40°C, o que mostra um aumento na taxa de extração com a temperatura. Esse comportamento pode ser explicado pela pressão de vapor do soluto, que aumenta com o aumento da temperatura, promovendo um aumento na concentração do soluto no solvente.

A análise estatística mostrou que os coeficientes de regressão dos parâmetros (pressão e tamanho das partículas) foram estatisticamente significantes ($p=0,0035$ e $p=0,0005$ respectivamente), isto é, foram as variáveis que influenciaram na massa de oleoresina no processo. Entretanto, o coeficiente de regressão para a temperatura ($p=0,1632$) não foi significativa.

4.4. Quantificação do Oleoresina

Para caracterização e quantificação dos componentes do oleoresina, foram feitas análises cromatográficas conforme descrito na seção 3.7.1 do capítulo 3. Devido a grande quantidade de amostras, escolheu-se amostras de cada pressão, na melhor condição de operação 40°C (maior temperatura) e granulometria B (menores partículas). Foram escolhidas as amostras (P=100 bar, T=40°C e granulometria B), (P=150 bar, T=40°C e granulometria B) e (P=200 bar, T=40°C e granulometria B).

Os extratos obtidos em todos os ensaios eram sólido-oleosos e apresentavam uma coloração alaranjado.

As Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 mostram os tempos de retenção, os picos, os métodos de identificação e as áreas percentuais dos principais compostos das amostras de oleoresina.

Analisando a relação dos componentes obtidos nas extrações a (P=200 bar, T=40°C e granulometria B), (P=150 bar, T=40°C e granulometria B) e (P=100 bar, T=40°C e granulometria B), (Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7), respectivamente, observou-se que quanto maior a pressão, mais componentes foram extraídos pelo processo supercrítico, no entanto, o γ -tocoferol não foi obtido na amostra a P= 200 bar, T= 40°C e granulometria B, pois o tempo de análise foi abortado.

Tabela 4.6- Composição química do oleoresina - P=100 bar, T=40°C e granulometria B

Pico	Substância	Tempo de Retenção (min)	[%]	MI
3+4	Ácido palmítico	28,789	11,78	EM, P
5	Octadecanol	30,342	20,42	IR,EM
7	Ácido oléico	30,579	9,69	EM, P
9	Ácido behêmico	30,774	1,74	EM, P
10	Pentacosano	35,536	0,73	EM, P
11	Acetato de octadecanila	37,051	0,69	EM
12	17 – pentatriaconteno	37,870	3,23	EM
14	γ - tocoferol	40,465	0,89	EM

MI: Método de Identificação; EM: Espectrometria de massas; P: Injeção de padrão; IR:

Índice de retenção experimental.

Tabela 4.7- Composição química do oleoresina – P=150 bar, T=40°C e granulometria B

Pico	Substância	Tempo de Retenção (min)	[%]	MI
11	Octadecano	28,137	0,27	EM, P
12+13	Ácido palmítico	28,779	17,52	EM, P
14	Octadecanol	30,337	20,42	EM, P
16	Ácido oléico	30,566	9,60	EM, P
17	Ácido behêmico	30,775	1,85	EM, P
19	Pentacosano	35,534	0,80	EM, P
20	Acetato de octadecanila	37,012	2,51	EM
21	17- Pentatriaconteno	37,869	3,29	EM
22	γ - tocoferol	40,469	0,80	EM

MI: Método de Identificação; EM: Espectrometria de massas; P: Injeção de padrão

Tabela 4.8- Composição química do oleoresina – P=200 bar, T=40°C e granulometria B.

Pico	Substância	Tempo de Retenção (min)	[%]	MI
4	γ - gurjuneno	22,276	0,82	IR, EM
5	α - selineno	22,756	0,53	IR, EM
6	γ - cadineno	23,087	0,64	IR, EM
7	Nerolidol	23,993	0,60	IR, EM
9	Hexadecano	25,750	0,99	EM, P
11	Octadecano	28,133	0,53	EM, P
12+13	Ácido palmítico	28,770	7,29	EM, P
14	Octadecanol	30,330	22,17	IR, EM
16	Ácido oléico	30,556	4,51	EM, P
19	Pentacosano	35,530	1,01	EM, P
20	Acetato de Octadecanila	37,003	2,28	EM
21	17 – pentatriaconteno	37,862	4,32	EM

MI: Método de Identificação; EM: Espectrometria de massas; IR: Índice de retenção experimental; P: Injeção de padrão

O componente principal *Acetogenina anonácea* é uma substância amilóide consistindo uma cadeia longa de ácido graxo de C32 ou C34, não foi identificado nas amostras, pois durante as análises cromatográficas, a coluna capilar foi usada à uma temperatura (240°C), abaixo da temperatura necessária para identificar este composto com alto peso molecular. Ou ainda, não foi possível afirmar que o mesmo tenha saído nos extratos obtidos pelo processo supercrítico. Pretende-se confirmar estas análises através da cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas.

As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 representam os cromatogramas das amostras (P=200 bar, T=40°C e granulometria B), (P=150 bar, T=40°C e granulometria B) e (P= 100 bar, T= 40°C e granulometria B) respectivamente, com as substâncias identificadas através da cromatografia gasosa e cromatografia acoplada a espectrometria de massas. A identificação das substâncias foi feita por espectrometria de massa (EM), injeção com padrão externo (P) e índice de retenção experimental (IR).

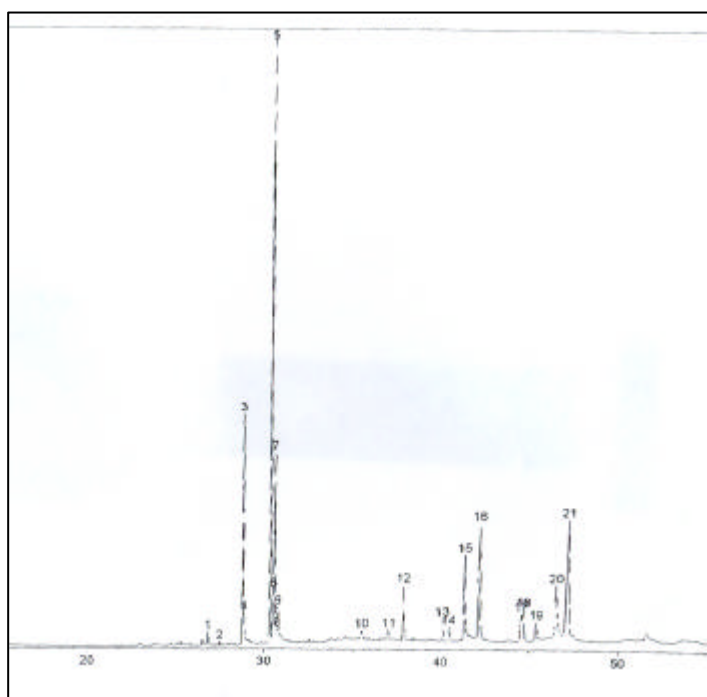


Figura 4.10 – Cromatograma do extrato de oleoresina - P=100 bar, T=40°C e granulometria B

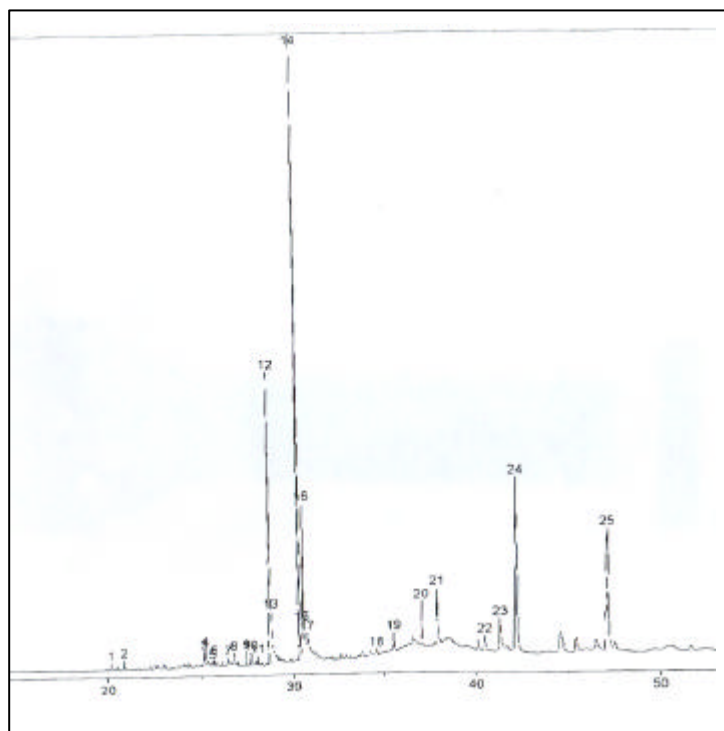


Figura 4.11 – Cromatograma do extrato de oleoresina - P=150 bar, T=40°C e granulometria B

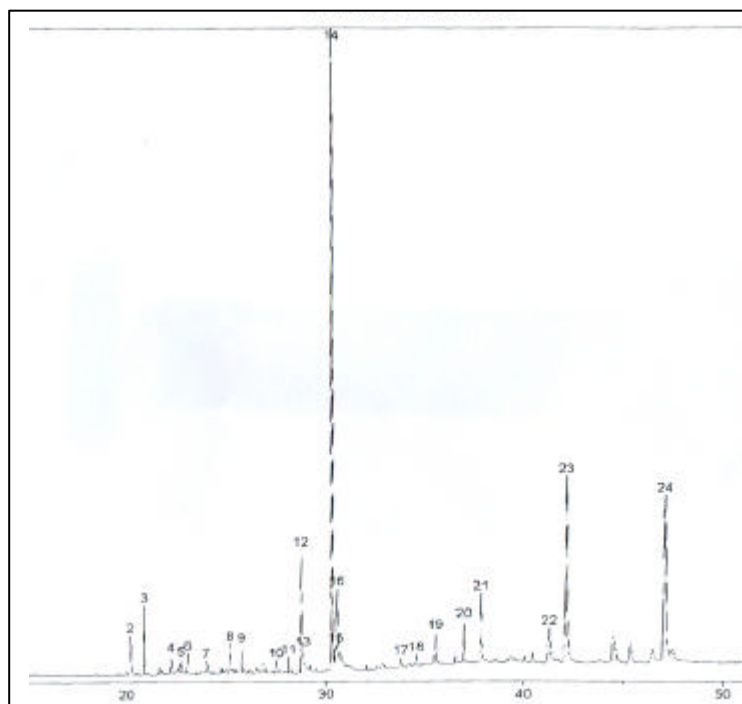


Figura 4.12 – Cromatograma do extrato de oleoresina - P=200 bar, T=40°C e granulometria B

4.5. Atividade Antioxidante

Um dos principais problemas na conservação dos alimentos lipídicos é o desencadeamento do processo oxidativo, que resulta na produção de odores e sabores desagradáveis, tornando os alimentos inadequados para o consumo. Como resultado da reação entre o oxigênio e os ácidos graxos insaturados ocorre a formação de compostos de baixo peso molecular, os quais são os principais responsáveis pelo desenvolvimento de odores indesejáveis.

Os ácidos graxos insaturados particularmente o ácido oléico, é o que se destaca da fração lipídica, por serem facilmente oxidados [WHANG & PENG, 1988], produzindo diversos compostos como aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos que são potencialmente tóxicos [SPATZ, 1994]. Além disso, os ácidos graxos insaturados também podem ser oxidados por ação direta do oxigênio “singlet”, formando peróxidos e hidroperóxidos [WARNER & FRANKEL, 1987].

No entanto, FOOTE & DENNY [1970], atribuíram ao β -caroteno a capacidade de reprimir a formação de oxigênio “singlet”. O β -caroteno mostrou ação supressora dos radicais ativos pelo bloqueio do oxigênio “singlet”, quando adicionado a sistema contendo o oleoresina de graviola, reduzindo o nível de oxidação.

Geralmente, a atividade antioxidante dos extratos vegetais está associada à substâncias específicas. Por exemplo, a atividade antioxidante da *Cúrcuma longa* L. (cúrcuma) é atribuída aos curcuminóides: curcumina, dimetoxicurcumina e bi-dimetoxicurcumina, do *Rosmarinus officinalis* L. (alecrim) é atribuída ao rosmanol, isorosmanol, carnosol, espirosmaol e ácido canosínico [LEAL et al., 2003].

O estudo da atividade antioxidante das folhas de graviola mostrou que a substância associada à ela foi o γ -tocoferol.

Com a metodologia apresentada na seção 3.7.2, determinou-se os valores das absorbâncias de cada amostra, para cada tempo de reação. Devido a grande quantidade de amostras, escolheu-se uma amostra para cada pressão, na melhor condição de operação a uma

temperatura de 40°C e granulometria B. Com as absorvâncias encontradas, calculou-se os valores da % de Inibição de Oxidação ou % Atividade Antioxidante.

Na Tabela 4.9 está apresentada a atividade antioxidante do oleoresina das folhas de graviola obtido por extração supercrítica para 3 condições de operação em relação à atividade do β -caroteno (controle). Observou-se que a inibição de oxidação diminuiu com o tempo de reação, nas três condições estudadas. Isto provavelmente se deve à pequena porcentagem de substâncias antioxidantes em relação à porcentagem de ácidos graxos insaturado (ácido oléico) e saturado (ácido palmítico) contidas no oleoresina das folhas de graviola.

Tabela 4.9 – Atividade Antioxidante do oleoresina das folhas de graviola como função da pressão de operação e do tempo de reação.

Amostra	% Inibição de Oxidação		
	1 h	2 h	3 h
P=100 bar, T = 40°C, granulometria B	86	49	40
P=150 bar, T = 40°C, granulometria B	78	60	39
P=200 bar, T = 40°C, granulometria B	9	6	0,01

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com o estudo da distribuição do tamanho das partículas, observou-se que o tamanho predominante das folhas de graviola secas e moídas estava entre 0,13 e 0,18 mm.

O diâmetro médio de Sauter calculado foi 0,1783 mm. Para os modelos de distribuição, o modelo que melhor ajustou os dados foi o Log-Normal ($r^2 = 0,9877$).

A umidade calculada para a matéria prima processada foi de 5%, a densidade aparente do leito calculada foi 0,1807 g/cm³. As condutividades térmicas calculadas para as duas granulometrias A (0,0847 W/MK) e B (0,0695 W/MK), apresentaram valores baixos, da mesma ordem da condutividade térmica da cortiça (0,0449 W/MK) que é um isolante térmico.

Analisando-se os valores da massa específica calculados, observou-se que com o aumento da pressão, mantendo-se a temperatura constante, houve um aumento na massa específica de CO₂, isto é, um aumento no poder de solvatação. Entretanto, à pressão constante, um aumento na temperatura resultou numa redução da massa específica de CO₂, ou seja, uma redução do poder de solvatação.

A análise das curvas de extração mostrou que nas duas temperaturas de operação, o aumento na pressão promoveu um aumento da massa de oleoresina, o que foi atribuído ao aumento da densidade do solvente e, conseqüentemente, da solubilidade do soluto na fase solvente. Entretanto, para ambas temperaturas, o ensaio a P=150 bar e granulometria B apresentou maiores valores de massa de oleoresina que o ensaio a P=200 bar e granulometria A.

O efeito do tamanho das partículas também foi comprovado, já que para as menores partículas, os valores da massa de oleoresina foram maiores, devido a maior área de contato.

Também foi observado um aumento na taxa de extração com o aumento da temperatura, devido a solubilidade da mistura que aumenta com o aumento da temperatura, promovendo um aumento na concentração do soluto no solvente.

A análise estatística mostrou que os coeficientes de regressão dos parâmetros (pressão e tamanho das partículas) foram estatisticamente significantes ($p=0,0035$ e $p=0,0005$ respectivamente). Entretanto, o coeficiente de regressão para a temperatura ($p=0,1632$) não foi significativo.

Os extratos obtidos em todos os ensaios eram sólido-oleosos e apresentavam uma coloração alaranjado. Na caracterização e quantificação dos componentes do oleoresina, observou-se que quanto maior a pressão, mais componentes foram extraídos pelo processo supercrítico. Os principais compostos obtidos foram: octadecano, ácido palmítico, octadecanol, ácido oléico, pentacosano, 17-pentatriaconteno e o acetato de octadecanila e γ -tocoferol.

No estudo da atividade antioxidante das folhas de graviola, verificou-se que a substância associada à ela foi o γ -tocoferol. A inibição de oxidação diminuiu com o tempo de reação, nas três condições estudadas. Isto provavelmente deveu-se à pequena porcentagem de substâncias antioxidantes em relação à porcentagem de ácidos graxos insaturado (ácido oléico) e saturado (ácido palmítico) contidas no oleoresina das folhas de graviola.

Sugestões para continuação do trabalho seriam determinar a porosidade do leito e a densidade real das partículas das folhas de graviola. Também poderia ser feita uma modelagem matemática para a extração de produtos naturais com CO₂.

Quanto a análise do extrato obtido, poderia se determinar a atividade antimicrobacteriana, a atividade anticancerígena, identificar e quantificar os compostos fenólicos totais, determinar as proantocianidinas e realizar novos testes de atividade antioxidante e identificação dos compostos, através da cromatografia líquida acoplada ao espectro de massas, para todas as condições de operação.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, R.P.,1995, “Identificatioed of Essential oil by gás chromatography/mass spectroscopy”. **Allured Publ. Corp**, Carol Stream.
- BERNARDO-GIL, M.G., RIBEIRO, M.A., ESQUÍVEL, M.M, 2003, **Produção de extratos para a indústria alimentar: uso de fluidos supercríticos**. Tese de Doutorado, Centro de Engenharia Biológica e Química, DEQ, IST. UL, Lisboa, Portugal.
- BRANEN, A.L., 1975. “Toxicology and biochemistry of butylated hydroxy-anisole and butylated hydroxytoluene”. *Journal of the American Oil Chemists’ Society* **52**, pp. 59–63. Abstract-MEDLINE
- BROGLE, H, 1982.”CO₂ as a solvente: its properties and aplications”. **Chemistry and Industry**, v.12, pp 385-390.
- CANTÚ, M. D. ; BREVIGLIERI. S. T., 2001. ”Extração e caracterização de alcalóides da espécie *Annona muricata L* ”. Artigo. IQSC –Departamento de Química e Física Molecular – USP – SP.
- CASTRO, L. M. D.; VALCÁRCEL, M.; TENA, M.T., 1994. **Analytical Supercritical Fluid Extraction**, pp 312 Springer Verlag, Germany.
- COELHO, L.A.F., OLIVEIRA, J.V., PINTO J.C, 1997. “Modelagem e Simulação do Processo de Extração Supercrítica do Óleo Essencial de Alecrim”. Artigo. **SciELO Brasil**. Ciência, Tecnologia de Alimentos. Campinas , SP.
- DAS, N.P.; PEREIRA, T.A,1990. “Effects of flavonoids on thermal autooxidation of palm oil: Structure-activity relationship.” **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, Champaing, v.67 (4), pp 255-258.
- DONNELLY, T.H., 1996. “The origins of the use of antioxidants”. **Journal of. Chemistry Education**, v.73 (2), pp 158-161.
- FOOTE, C.S., CHANG, Y.C., DENNY, R.W., 1970. “Carotenoid quenching parallels biological protection”. **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, v.92, pp 5216-18, Washigton.
- FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W. *et al.* 1982. Traduzido por Horácio Macedo. **Princípio das Operações Unitárias**. 2-ª edição, Editora Guanabara Dois S.A. Rio de Janeiro.

- FRARE, L.M., PEREIRA, N.C., GIMENES, M.L. *et al.* 2000. “Modelos de Distribuição Granulométrica – Metodologia para o Modelo Log-Normal”. Resumo. Universidade Estadual de Maringá. UEM- PR.
- GOMIDE, R., 1983. **Operações Unitárias: Operações com Sistemas Granulares**. Edição do Autor, Vol.1, São Paulo – SP.
- GUENTHER, E.,1972. The production of Essential Oils. In: **The Essential oils**. New York: d. Van Nostrand Co, v.1, pp.87-226.
- GRAY, J.I., 1978. “Measurement of lipid oxidation: A review.” **Journal of the American Oil Chemists’ Society**., Champaign, v.55, pp 539-46.
- HAMMERSCHMIDT P. A.; PRATT, D.E., 1978.”Phenolic antioxidants of dried soybeans”. **Journal of Food Science**, v.43, pp 556-559.
- HAUMANN, B.F., 1990. “Antioxidants: Firms seeking products they can label as natural”. *Inform.*, v.1(12), pp 1002-1013.
- JACOBS, B.M. Determination of moisture. In: **The chemical analysis of foods and food products**. 3ª edição. Van Nostrand Reinhol Co. New York, 1958, pp.22-23.
- JUNQUEIRA, N. T. V.; OLIVEIRA, M. A. S.; ICUMA, I.M. *et al.*, 1999. “Cultura da Graviola”. **Incentivo à fruticultura no Distrito Federal: Manual de fruticultura**. 2ª ed.,OCDF, pp 96, Brasília.
- KAREL, M., 1992. “Kinetics of lipid oxidation in Physical Chemistry of Foods”. Schwartzberg & Hartel. Eds., IFT. **Basic Symposium Ser.**, Marcel Decker, pp 651.
- LEAL, F.P., BRAGA, M.E.M., SATO, D.N., *et al.* 2003. “Functional Properties of Spice Extracts Obtained via Supercritical Fluid Extraction”. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, pp 2520-2525.
- MCLAFFERTY, F. W., STAUFFER, D., 1989. **The Wiley/NMS Registry of Mass Spectral Data**, John Wiley Sons, New York .
- MASSARANI, G., 1986. **Alguns Aspectos da Separação Sólido-Fluido**. In: FREIRE, J.T., Gubulin, J.C. (ed), *Tópicos Especiais de Sistemas Particulados*, v.2, cap. 1, São Carlos, UFSCAR.
- MAUL, A. A . (PG); MAUL-COUTINHO (PG), C. B.; BRAZZACH (PQ),M. L., 2000. “Extração de Sementes de Cardamomo (*Elettaria cardamomum* Maton, *Zingiberaceae*), utilizando Bióxido de Carbono Supercrítico”. Artigo.

- Departamento de Farmácia da Faculdade de Farmácia da Universidade Camilo Castelo Branco – SP.
- MEIRELES, M.A.A., 1999. “Tecnologia supercrítica aplicada ao processamento de produtos naturais em leito fixo”. Campinas. Monografia. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP.
- MENDES, M. F.; LAGO, R. C. A.; VIEIRA, T. M. F. S.,1999. “Aplicação da tecnologia com fluido supercrítico no processamento de óleos vegetais”. Artigo CNPQ-DEQ/IT/ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro- UFRURAL-RJ .
- PASSOTO, J.A., PENTEADO, M.D.V.C., MANCINI-FILHO, J., 1998. “Atividade Antioxidante do β - Caroteno e da Vitamina A. Estudo Comparativo com antioxidante sintético”. Artigo. Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. USP, SP.
- PERRY, R.H., CHILTON, C.H., 1984. **Chemical Engineers’ Handbook** – Mc Graw-Hill Book Company, 5ª edição.
- PIETROBON, C.L.R., 1988. “Desenvolvimento de Sistemas para a Determinação da Condutividade Térmica”. Dissertação de Mestrado, UFSCAR.
- PINHEIRO,N.P. 2000.**Obtenção do óleo essencial da camomila (*Matricaria recutita* [L.] Rauschert) por diferentes métodos: destilação por arraste a vapor, extração com solventes orgânicos e extração com CO₂ supercrítico** . Tese de doutorado (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, SP.
- RAMSEY, E.D., 1998. **Analytical Supercritical Fluid Extraction Techniques**. Edited by School of Applied Sciences University of Glamorgan Pontypridd, pp1-10. Bostom, London.
- RIZVI, S.S.H. et al., 1986. “Supercritical Fluid Extraction Fundamental Principles and Modeling Methods”. **Food Technology**, June, pp.55-65.
- RODRIGUES, V.M., 1996. **Determinação da Solubilidade dos Óleos Essenciais de: Alecrim (*Rosmarinus officinallis*), Gengibre (*Zingiber anisum*), Cravo da Índia (*Eugenia caryophyllatta*) e Erva-Doce (*Pimpinella anisum*) com CO₂ pressurizado**. Exame de Qualificação de Área (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, SP.
- SPATZ, L.N., 1992. **Natural antioxidants in human helath and disease**. Frei, B. ed. Academic Press, pp 3-22.

- SIX, P., 1994. "Current research in natural food antioxidants". *Inform.*, v. 5 (6), pp 676-688.
- TAKAHASHI, ° & HIRAGA, K., 1978. "Dose-response study of hemorrhagic death by dietary butylated hydroxy toluene (BHT) in male rats". **Toxicological Applications Pharmacologicals**, v. 43, pp 399-406, New York.
- TRINDADE, R.A., SALUM, D.C., WARTHA, E.R.S. *et al.*,2005. "Análise Comparativa da Atividade Antioxidante do Extrato Aquoso de Óregano e Alecrim em Sistema β -Caroteno/Ácido Linoléico". **Arquivo do Instituto Biológico** . Resumo, v.72, pp 1-64, São Paulo.
- WARNER, K. & FRANKEL, E.N., 1987. "Effects of β -Caroteno on light stability of soybean oil". **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaing, v.64, pp 213-8.
- WEAST, R.C., 1978. **CRC Press Handbook of Chemistry and Physics**, 68th Ed. CRC Press: Boca Raton, FL.
- WEINHOLD, T.S., TRIDAPALLI, C.W., HENSE, H. *et al.*, 2003. "Oleoresin Extraction of *Polygala cyparissias* using SFE and organic solvent methods". In: *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids*, Tome 1, pp. 147-152, Versailles, France, April.
- WHANG, K. & PENG, I., 1988. "Photosensitized lipid peroxidation in ground pork and turkey". **Journal of Food Science**, v.53, pp 1596-614,Chicago.
- WITSCHI, H. & LOCKS, S., 1978. "Toxicity of butylated hidroxy toluene in mouse following oral administration". **Toxicology, Shannon**, v.9, pp 137-46.
- VAN DEN DOOL, H. & KRATZ, D. J., 1963. **A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatograpy**, *J. Cromatograpy*, v.11, pp 463-467.

Sites:

www.bdt.fat.org em 20/06/04

www.rain-tree.com/graviola.htm em 22/06/04

www.cpatsa.embrapa.br/livrorg/medicinaisconservacao.doc em 22/06/04

www.fea.unicamp.br/dddea/lasefi em 23/06/04

www.latex.enq.ufsc.br em 23/06/04

www.quimica.com.br em 23/06/04

www.s bq.org.br em 23/06/04

www.redebrasil.gov em 23/06/04

www.todafruta.com.br/todafruta/institucional.asp?menu=170-24k em 02/07/04

www.belaischia.com.br/frutas/page/graviola.html em 02/07/04

www.amazon.com.br/camta/graviolaP.htm em 02/07/04

www.alamazonia.globo.com/frutas/graviola.htm em 02/07/04

www.amputadosvencedores.com.br/graviola.htm em 02/07/04

www.usp.br/agen/rede420.htm#co2 em 20/07/04

www.bdt.fat.org.br/publicacoes/padct/bio/cap10/eloint.html em 21/07/04

www.chemkeys.com/bra/md/mds_11/cagced_2/cagced_2.htm em 12/04/2005

www.hiq.aga.com.br/international/web/lg/br/likeIgsPgbr.nsf/DocByAlias/anal_gaschrom
em 20/04/2005

www.scielo.br, em 30/01/2006.

7.APÊNDICES

Apêndice 7.1 - Resultados Experimentais do Processo de Extração Supercrítica para Cada Condição de Operação.

Tabela A1 – Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 1.

Tempo (h)	Massa de Oleoresina (g)
0	0
0,5800	0,0597
1,1300	0,1146
1,5000	0,1722
3,0200	0,2200
4,4000	0,2890
6,0000	0,2951
7,3000	0,3319
8,3000	0,3554
9,1300	0,3735
10,2500	0,3915
11,2500	0,4019
12,3000	0,4180
13,3500	0,4196
14,3000	0,4665
15,3000	0,4699
16,5000	0,4975
17,4500	0,5008
18,4500	0,5049
19,4500	0,5051
20,3000	0,5054
21,3000	0,5054
22,0000	0,5054

Tabela A2 – Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 2.

Tempo (h)	Massa de Oleoresina (g)
0	0
1,3500	0,0373
2,1500	0,1018
3,0200	0,1560
4,3500	0,2529
5,3500	0,2726
6,2500	0,3267
7,3800	0,3568
8,0300	0,3647
9,1500	0,4287
10,0700	0,4698
11,0900	0,4740
12,6600	0,5178
13,2300	0,5273
14,1500	0,5422
15,2800	0,5767
16,2400	0,5872
17,1100	0,6279
18,0700	0,6333
19,5000	0,6390
21,5300	0,6845
23,0600	0,6979
23,4500	0,7031

Tabela A3 – Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 3.

Tempo (h)	Massa de Oleoresina (g)
0	0
0,5700	0,0651
1,1900	0,1647
3,0800	0,3302
4,2000	0,3593
5,1300	0,3675
6,1400	0,4057
7,1400	0,4333
8,1500	0,509
9,1500	0,5602
11,4400	0,6540
12,3100	0,6620
13,2500	0,6642
14,3000	0,6756
15,1500	0,6758

Tabela A4 – Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 4.

Tempo (h)	Massa de Oleoresina (g)
0	0
0,6300	0,0691
2,1000	0,2554
3,0100	0,3204
4,1700	0,3659
5,0700	0,3910
5,4500	0,4030
6,4500	0,5431
7,4500	0,5739
8,4500	0,6246
10,3800	0,6944

Tabela A5 – Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 5.

Tempo (h)	Massa de Oleoresina (g)
0	0
1,0000	0,1539
2,0000	0,2608
3,1000	0,308
4,0000	0,4236
5,0000	0,512
7,0000	0,583
9,0000	0,6451
10,0000	0,6718

Tabela A6 – Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 6.

Tempo (h)	Massa de Oleoresina (g)
0	0
1,3000	0,0919
2,2000	0,1912
4,3500	0,4193
6,1000	0,5236
7,2000	0,577
8,3000	0,6955
11,0000	0,8155

Tabela A7 – Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 7.

Tempo (h)	Massa de Oleoresina (g)
0	0
1,3000	0,064
4,0000	0,1282
6,1000	0,1667
8,0000	0,2254
10,0000	0,2698
12,5000	0,3277
16,1300	0,3783

Tabela A8 – Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 8.

Tempo (h)	Massa de Oleoresina (g)
0	0
1,3000	0,0553
2,4500	0,1572
4,4700	0,2636
7,3000	0,3226
9,0000	0,3833
10,3200	0,4374
14,0000	0,5403
17,3300	0,6004

Tabela A9 – Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 9.

Tempo (h)	Massa de Oleoresina (g)
0	0
1,0000	0,1789
2,1000	0,2762
4,1000	0,3984
5,3000	0,4573
8,0000	0,5228
9,3000	0,5655
10,3000	0,6043
13,2500	0,6246

Tabela A10 – Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 10.

Tempo (h)	Massa de Oleoresina (g)
0	0
0,8300	0,1397
3,0000	0,4851
4,3500	0,5753
6,0000	0,6716
7,2000	0,7547

Tabela A11 – Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 11.

Tempo (h)	Massa de Oleoresina (g)
00	0
1,0000	0,1120
2,4200	0,2000
3,3200	0,3370
4,5000	0,4331
5,5000	0,4967
7,2200	0,5798

Tabela A12 – Resultados experimentais da extração supercrítica do oleoresina das folhas da graviola - Ensaio 12.

Tempo (h)	Massa de Oleoresina (g)
00	0
1,0000	0,0945
2,0000	0,2658
4,2300	0,5437
6,0500	0,6285
7,2200	0,8364
8,3000	0,8780

Apêndice 7.2 - Resultados Experimentais para o Cálculo da Condutividade Térmica

Tabela A13 – Resultados do Experimento da Condutividade Térmica

t_A (s)	Lnt_A	T_A (°C)	t_B (s)	Lnt_B	T_B (°C)
5	1,6094	25	5	1,6094	28
10	2,3025	26	10	2,3025	29
15	2,7080	26	15	2,7080	29
20	2,9957	26	20	2,9957	30
25	3,2188	27	25	3,2188	30
30	3,4011	27	30	3,4011	30
35	3,5553	27	35	3,5553	31
40	3,6888	27	40	3,6888	31
45	3,8066	28	45	3,8066	31
50	3,9120	28	50	3,9120	31
55	4,0073	28	55	4,0073	31
60	4,0943	28	60	4,0943	32
70	4,2484	29	70	4,2484	32
80	4,3820	29	80	4,3820	32
90	4,4998	29	90	4,4998	32
100	4,6051	29	100	4,6051	32
110	4,7004	30	110	4,7004	33
120	4,7874	30	120	4,7874	33
130	4,8675	30	130	4,8675	33
140	4,9416	30	140	4,9416	33
150	5,0106	30	150	5,0106	33
160	5,0751	30	160	5,0751	33
170	5,1357	31	170	5,1357	34
180	5,1929	31	180	5,1929	34
200	5,2983	31	200	5,2983	34
220	5,3936	31	220	5,3936	34
240	5,4806	32	240	5,4806	34
260	5,5606	32	260	5,5606	34
280	5,6347	32	280	5,6347	34
300	5,7037	32	300	5,7037	35
320	5,7683	32	320	5,7683	35

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)