

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MADELINE DE SOUZA CORREA

EXTRAÇÃO DE INFLORESCÊNCIA DA BANANEIRA (*Musa paradisiaca* L.)
UTILIZANDO CO₂ SUPERCRÍTICO E PROPANO COMPRIMIDO

CURITIBA

2016

MADELINE DE SOUZA CORREA

EXTRAÇÃO DE INFLORESCÊNCIA DA BANANEIRA (*Musa paradisiaca* L.)
UTILIZANDO CO₂ SUPERCRÍTICO E PROPANO COMPRIMIDO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Michele Cristiane Mesomo

CURITIBA

2016

C824e

Correa, Madeline de Souza

Extração de inflorescência da bananeira (*Musa paradisiaca* L.) utilizando CO2 supercrítico e propano comprimido/ Madeline de Souza Correa. – Curitiba, 2016.

79 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2016.

Orientador: Marcos Lúcio Corazza – Co-orientador: Michele Cristiane Mesomo.

Bibliografia: p. 73-79.

1. Extração com fluido supercrítico. 2. Inflorescência. 3. Banana - Composição. 4. Antioxidante. I. Universidade Federal do Paraná. II. Corazza, Marcos Lúcio. III. Mesomo, Michele Cristiane . IV. Título.

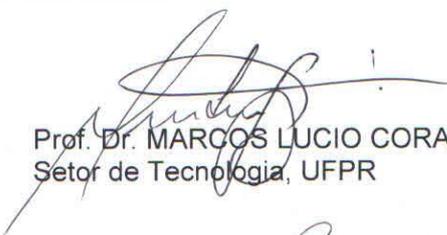
CDD: 584.39

MADELINE DE SOUZA CORREA

EXTRAÇÃO DE INFLORESCÊNCIA DA BANANEIRA (*Musa paradisíaca* L.) UTILIZANDO CO₂ SUPERCRÍTICO E PROPANO COMPRIMIDO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientador:



Prof. Dr. MARCOS LUCIO CORAZZA
Setor de Tecnologia, UFPR



Prof. Dr. ELTON FRANCESCHI
Instituto de Tecnologia e Pesquisa, UNIT

Fabiane Hamerski
DR^a. FABIANE HAMERSKI
PNPD/Setor de Tecnologia/PPGEQ, UFPR

Curitiba, 25 de fevereiro de 2016.

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria pelo amor
e apoio durante todos os dias da minha vida.
Também a meu pai, Eduardo, meus irmãos, Wyllian
e Luiz Henrique pelo carinho.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida, por todas as bênçãos proporcionadas, por todos as vezes que me deu forças durante todo os obstáculos desse caminho.

Ao Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza, pela orientação, apoio, compreensão, paciência, ensinamentos científicos e por ser um exemplo de profissional admirável.

À Prof^a. Dr^a Michele Cristiane Mesomo, pela co-orientação, conselhos, companheirismo e amizade sem os quais não teria chegado até aqui.

Aos professores membros da banca examinadora, pela disponibilidade e importante contribuição para este trabalho.

Ao meu querido amigo Karlos Eduardo Pianoski e sua orientadora Prof^a. Dr^a. Yohandra Reys Torres do departamento de química da UNICENTRO, pelo suporte nas análises cromatográficas.

Aos meus amigos do laboratório de extração da UNICENTRO, Guilherme Sakata, Felipe Corrêa e Prof^a. Dr^a. Roberta Leticia Kruger, pela grande ajuda e amizade.

Aos meus amigos do LACTA da UFPR, Luiz Ricardo S. Kanda, Fabiane Harneski e Paulo Ricardo S. dos Santos, pelo companheirismo e assistência nos experimentos.

Aos grandes amigos feitos, durante esses últimos anos Danielli Alessandra R. O. da Silva, Isabel B. B. Gerke, Gabriel Cecchin, Monica Ikeda e Marlene G. Pereira, pela amizade, apoio, carinho e alegre companhia durante todo esse percurso.

Aos meus amigos da vida toda Danielli Pontarollo, Carolina Teles, Ewerton Mores, Luciana Grande e Cláudio Lourenço pelo amor e por sempre estarem ao meu lado.

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Paulo Roberto Krainski, pelo profissionalismo e competência.

Ao PPGEAL, pela oportunidade.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“Onde não falta vontade existe sempre um caminho”.

J.R.R. Tolkien

RESUMO

Neste estudo foi investigado a extração de inflorescências de *Musa paradisiaca* L. utilizando-se CO₂ supercrítico e propano comprimido como solventes. As extrações foram realizadas em uma unidade de escala de laboratório à temperatura e pressão de 40-80 °C e 15-25 MPa para o CO₂ supercrítico e 35-65 °C e 3-10 MPa para o propano comprimido, respectivamente. Um planejamento experimental fatorial 2² com três repetições no ponto central foi utilizado para avaliação estatística dos dados coletados. Os maiores rendimentos de extração foram de 3,60% em massa com CO₂ supercrítico a 40 °C e 25 MPa e de 3,16% para o propano comprimido à 65 °C e 10 MPa. As curvas globais de extração foram modeladas utilizando um modelo baseado na teoria BET de adsorção. O modelo cinético permitiu correlacionar as diferentes condições de extração para ambos os solventes utilizados. A pressão teve um efeito positivo e a temperatura um efeito negativo no rendimento dos extratos obtidos com CO₂ supercrítico na faixa estudada. Para a extração com propano apenas a temperatura teve efeito significativo no rendimento dos extratos de inflorescências de *Musa paradisiaca* L., sendo este efeito positivo. A fração mais volátil a partir dos extratos obtidos com CO₂ supercrítico foi composta principalmente por Lupenone, Methyl 2-hydroxy-2-(3-nitrophenyl)-2-(4-nitrophenyl)-acetate, Pentacosane, 3,6,9-Nonacosatriene, 10-Hentriacontene e 7,23-Dimethyltrtriacontane; para os extratos obtidos com propano comprimido os componentes majoritários identificados foram Lupenone e 7,23-Dimethyltrtriacontane. Apenas os extratos obtidos com CO₂ supercrítico apresentaram maior atividade antioxidante pelo método de redução do complexo fosfomolibdênio (3576,86 mg α-tocoferol/g de extrato). Nas condições estudadas o scCO₂ apresentou melhores resultados, em rendimento, compostos identificados e atividade antioxidante quando comparado com o propano comprimido. Os extratos de inflorescências da *Musa paradisiaca* L., principalmente utilizando scCO₂, demonstrou que as inflorescências possuem potencial para utilização no desenvolvimento de bioprodutos,

Palavras-chave: Extração supercrítica. Inflorescências de *Musa paradisiaca* L..
Composição química. Antioxidante.

ABSTRACT

In this study, the extraction of *Musa paradisiaca* L. inflorescences using supercritical CO₂ and compressed propane as solvents was investigated. The extractions were performed in a laboratory scale unit. The factors used for such extractions were temperature and pressure of 40-80 °C and 15-25 MPa for the supercritical CO₂ and 35-65 °C and 3-10 MPa for compressed propane, respectively. A 2² factorial experimental design with three replicates at central point was employed to evaluate the extraction yields obtained. The higher extraction yields were 3.60 wt% using supercritical CO₂ at 40 °C and 25 MPa and 3.16 wt% with compressed propane at 65 °C and 10 MPa. The overall extraction curves were modeled using a model based on the BET theory of adsorption. The kinetic model allowed correlating the different conditions of extraction with both supercritical CO₂ and compressed propane. The pressure had a positive effect and the temperature a negative effect on the yield of the extracts obtained with supercritical CO₂ within the range studied. For extraction with propane only the temperature had significant effect on the yield of extracts of inflorescences of *Musa paradisiaca* L. and its effect was positive. The most volatile fraction from the scCO₂ extracts was composed by the major compounds: Lupenone, Methyl 2-hydroxy-2-(3-nitrophenyl)-2-(4-nitrophenyl)-acetate, Pentacosane, 3,6,9-Nonacosatriene, 10-Hentriacontene and 7,23-Dimethyltrtriacontane, while for extracts obtained using compressed propane as solvent the major compounds were Lupenone and 7,23-Dimethyltrtriacontane were the major constituents. Only extracts obtained from scCO₂ presented larger antioxidant activity by the phosphomolybdenum reducing method (3576.86 mg α-tocopherol / g extract). The inflorescences extracts of *Musa paradisiaca* L., especially using scCO₂ showed that the inflorescences are potentially useful in the development of bioproducts.

Keyword: Supercritical extraction, inflorescences of *Musa Paradisiaca* L., chemical composition, antioxidant activity.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PRODUÇÃO DE BANANA POR REGIÃO.....	21
FIGURA 2 - PSEUDOCAULE MOSTRANDO A INSERÇÃO DE PENCA DE FRUTOS	22
FIGURA 3 - HASTE PEDUNCULOSA CONTENDO INFLORESCÊNCIA COM BRÁCTEAS ABERTAS E FLORES.	23
FIGURA 4 – DEFINIÇÃO DE ESTADO SUPERCRÍTICO DE UM COMPONENTE PURO.....	27
FIGURA 5 - CURVA DE EXTRAÇÃO SUPERCÍTICA COM SUAS ETAPAS: TAXA DE EXTRAÇÃO CONSTANTE (CER); TAXA DE EXTRAÇÃO DECRESCENTE (FER); PERÍODO DIFUSIONAL (DC)	32
FIGURA 6 – DIAGRAMA DO APARATO EXPERIMENTAL MONTADO EM ESCALA DE LABORATÓRIO PARA A OBTENÇÃO DE EXTRATOS VEGETAIS UTILIZANDO FLUIDOS PRESSURIZADOS E SUPERCITICOS COMO SOLVENTE	38
FIGURA 7 – EXTRATOS DE INFLORESCÊNCIAS DE <i>Musa paradisiaca</i> L. (A) OBTIDO COM CO ₂ SUPERCÍTICO COMO SOLVENTE (B) OBTIDO COM PROPANO COMPRIMIDO COMO SOLVENTE	48
FIGURA 8- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O RENDIMENTO DE EXTRATO DAS INFLORESCÊNCIAS DA <i>Musa paradisiaca</i> L. OBTIDOS USANDO CO ₂ SUPERCÍTICO COMO SOLVENTE EM RELAÇÃO À TEMPERATURA E PRESSÃO.	51
FIGURA 9 - CINÉTICA DE MODELO DAS EXTRAÇÕES UTILIZANDO CO ₂ SUPERCÍTICO COMO SOLVENTE (A) PONTO CENTRAL COM AS MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO (B) DEMAIS CONDIÇÕES.....	56
FIGURA 10 - CINÉTICA DE MODELO DAS EXTRAÇÕES UTILIZANDO PROPANO COMPRIMIDO COMO SOLVENTE (A) PONTO CENTRAL COM AS MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO (B) DEMAIS CONDIÇÕES.....	57
FIGURA 11 - CINÉTICA DE MODELO DAS EXTRAÇÕES PARA O ENSAIO 3 E ENSAIO 9.....	58
FIGURA 12 – CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS OBTIDOS DE INFLORESCÊNCIAS DA <i>Musa paradisiaca</i> L. OBTIDOS COM CO ₂ SUPERCITICO.....	63
FIGURA 13 – CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS OBTIDOS DE INFLORESCÊNCIAS DA <i>Musa paradisiaca</i> L. OBTIDOS COM PROPANO COMPRIMIDO.	64

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PROPRIEDADES CRÍTICAS DE ALGUNS SOLVENTES QUE PODEM SER UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	29
TABELA 2 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² , COM VARIÁVEIS INDEPENDENTES (TEMPERATURA E PRESSÃO) PARA OBTENÇÃO DE EXTRATOS DAS INFLORESCÊNCIAS DA <i>Musa paradisiaca</i> L., VIA EXTRAÇÃO COM CO ₂ SUPERCRÍTICO.	40
TABELA 3 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² , COM VARIÁVEIS INDEPENDENTES (PRESSÃO E TEMPERATURA) PARA OBTENÇÃO DE EXTRATOS DAS INFLORESCÊNCIAS DA <i>Musa paradisiaca</i> L, COM PROPANO COMPRIMIDO.....	41
TABELA 4 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E DE EXTRAÇÃO DE INFLORESCÊNCIAS DE <i>Musa paradisiaca</i> L. COM CO ₂ SUPERCRÍTICO, PROPANO COMPRIMIDO E ÉTER DE PETRÓLEO, COMO SOLVENTES.	49
TABELA 5 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA RENDIMENTO DE EXTRATO DE INFLORESCÊNCIAS DE BANANA USANDO CO ₂ SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE.....	50
TABELA 6 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA AVALIAÇÃO DA SIGNIFICÂNCIA ESTATÍSTICA DO MODELO PARA O RENDIMENTO GLOBAL DA EXTRAÇÃO DAS INFLORESCÊNCIAS DA <i>Musa paradisiaca</i> L. USANDO CO ₂ SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE.	50
TABELA 7 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA RENDIMENTO DOS EXTRATOS DAS INFLORESCÊNCIAS DA <i>Musa paradisiaca</i> L USANDO PROPANO COMPRIMIDO COMO SOLVENTE..	52
TABELA 8 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA AVALIAÇÃO DA SIGNIFICÂNCIA ESTATÍSTICA DO MODELO PARA O RENDIMENTO GLOBAL DOS EXTRATOS DAS INFLORESCÊNCIAS DA <i>Musa paradisiaca</i> L. USANDO PROPANO COMPRIMIDO COMO SOLVENTE.	52
TABELA 9 – VAZÃO MÁSSICA DOS EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO COM PROPANO COMPRIMIDO E CO ₂ SUPERCRÍTICO.....	54
TABELA 10 - PARÂMETROS AJUSTADOS DO MODELO CINÉTICO PARA AS EXTRAÇÕES UTILIZANDO CO ₂ SUPERCRÍTICO.	54
TABELA 11 - PARÂMETROS AJUSTADOS DO MODELO CINÉTICO PARA AS EXTRAÇÕES UTILIZANDO PROPANO COMPRIMIDO	55
TABELA 12 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%) DA FRAÇÃO VOLÁTIL DOS EXTRATOS DAS INFLORESCÊNCIAS DA <i>Musa paradisiaca</i> L.....	60
TABELA 13 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS ENCONTRADOS NOS EXTRATOS OBTIDOS DE INFLORESCÊNCIAS DE <i>Musa paradisiaca</i> L.....	62

TABELA 14 - ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS OBTIDOS DE INFLORESCÊNCIAS DE <i>Musa paradisiaca</i> L.	65
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.

AA – atividade antioxidante

ANOVA – Análise de variância

AOAC - *Association of Official Analytical Chemists*

AOCS - *American Oil Chemists' Society*

a_s - área efetiva de contato sólido-fluido para a transferência de massa

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BHA – Hidroxianisol butilado

BHT – Hidroxitolueno butilado

CER – *constant extraction rate*

CO₂ – dióxido de carbono

C - concentração de soluto no seio da fase fluída (*bulk phase*),

C^* - concentração de soluto no filme da fase fluída em equilíbrio com a superfície

D - coeficiente axial de dispersão do soluto na fase fluída

d_a - densidade aparente das partículas

DC - *Diffusion Controlled*

D_i - diâmetro de abertura da peneira (mm)

D_m - Diâmetro médio das partículas (mm)

d_r - densidade real das partículas

DA - desvio absoluto

e - resíduo (erro experimental).

ESC – Extração Supercrítica

FAO - *Food And Agriculture Organization Of The United Nations*

FER - *Falling extraction rate period*

FS – Fluido Supercrítico

GC-MS - Cromatografia em fase gás com espectrofotômetro de massas

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

I/K_x – Índice de Kovats

IR – índice de retenção

K - coeficiente de equilíbrio de sorção

k_f - coeficiente de transferência de massa para o transporte de soluto através do filme externo de fluido entorno das partículas solidas

L – comprimento do extrator

LACTA – Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada

LDL - Lipoproteínas de baixa densidade

m_0 - massa inicial de extrato na matriz sólida

$m_{amostra}$ – massa da amostra

m_L – massa de soluto

m_s - massa do soluto na fase solida (matriz)

m_{solv} - massa de solvente

OEC - *overall extraction curve*

P – pressão

PC – ponto crítico

P_c – pressão crítica

PT – ponto triplo

\dot{q} - vazão mássica de escoamento

R^2 – Coeficiente de determinação

Re – número de Reynolds

scCO₂ – *supercritical CO₂*/ CO₂ supercrítico

TBHQ – Terc-butil-hidroquinona

T – temperatura

T_c – temperatura crítica

t_{(r)x} - tempo de retenção do composto considerado (min)

t_{(r)y} - tempo de retenção do padrão à esquerda (min)

t_{(r)z} - tempo de retenção do padrão à direita (min)

U – umidade em porcentagem

u - velocidade intersticial do solvente

V_{H₂O} - volume da fase aquosa

x – variável codificada

X – variável real

X₀ - rendimento global da extração

x_i - fração de massa retida na peneira

x_m - a fração mássica na primeira monocamada (m_m/m_0)

y - nº de carbonos do padrão à esquerda;

Y – resposta do modelo matemático

Y₁ – rendimento de extrato em % mássica

y_L - fração mássica de soluto na fase fluida até a saída do extrator

z - nº de carbonos do padrão à direita

β - coeficientes estimados na superfície de resposta

ε – porosidade/fração do leito vazio

ϕ - diâmetro interno

ρ_a – densidade aparente da matriz vegetal

ρ_{H_2O} – densidade da água

χ - razão entre a fração mássica de soluto no equilíbrio (y_e) e a fração mássica do soluto em uma fase fluida saturada (y^{sat})

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS	20
1.1.1	Geral	20
1.1.2	Específicos	20
2	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1	BANANEIRA (<i>Musa paradisiaca</i> L.)	21
2.2	COMPOSTOS BIOATIVOS	24
2.2.1	Processos de extração de compostos bioativos	26
2.3	EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA (ESC)	27
2.4	CONSIDERAÇÕES GERAIS	33
3	MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1	PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA	35
3.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE E DA DENSIDADE DAS PARTÍCULAS	36
3.3	EXTRAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO	37
3.4	PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM FLUIDO PRESSURIZADO	37
3.4.1	Delineamento experimental para as extrações com CO ₂ supercrítico	39
3.4.2	Delineamento experimental para as extrações com propano comprimido ...	40
3.5	Modelagem das extrações com CO ₂ supercrítico e propano comprimido em leito fixo	41
3.6	ANÁLISE DOS EXTRATOS	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	CARACTERÍSTICAS DAS PARTÍCULAS E DO LEITO USADOS NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	47
4.2	EFEITOS DA PRESSÃO E TEMPERATURA NO RENDIMENTO DE EXTRATO DE INFLORESCÊNCIAS <i>Musa Paradisiaca</i> L. UTILIZANDO CO ₂ SUPERCRÍTICO E PROPANO COMPRIMIDO COMO SOLVENTE.	48
4.3	CURVAS GLOBAIS DE EXTRAÇÃO: ENSAIOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM CINÉTICA	54
4.4	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EXTRATOS DE INFLORESCÊNCIAS DA <i>Musa paradisiaca</i> L.	59

4.5	ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS OBTIDOS DE INFLORESCÊNCIAS DA <i>Musa paradisiaca</i> L.	65
4.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
5	CONCLUSÕES	70
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
	REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

A demanda por formulações que contenham extratos naturais para a obtenção de produtos alimentares, cosméticos e medicinais fitoterápicos vem crescendo cada vez mais. Os extratos naturais são preparações líquidas, semissólidas ou sólidas, obtidas a partir de matrizes de origem biológica. Os extratos são obtidos através do contato da matriz biológica com algum tipo de solvente, como água e solventes orgânicos tradicionais, como o etanol, metanol, tolueno, hexano, éter de petróleo, entre outros (MORAES, COLLA, 2006).

A escolha da tecnologia de extração adequada à obtenção de extratos naturais é de extrema importância. A obtenção de extratos com melhor qualidade, livres de traços de solventes, maiores rendimentos, tempo de operação, custo e a preocupação com os riscos ambientais tem impulsionado o estudo de processos alternativos de extração. Assim o uso da tecnologia de extração com fluidos comprimidos em estado subcríticos ou supercríticos e vem se destacando como método diferenciado para extração de produtos naturais.

O dióxido de carbono (CO_2) vem se sobressaindo como fluido supercrítico mais utilizado devido a algumas de suas características, como ser quimicamente inerte, não tóxico e possuir baixa temperatura crítica (diminuindo o dispêndio de energia e preservando os compostos de interesse sensíveis a altas temperaturas). Tais características fazem com que ele seja utilizado na extração de matérias naturais, principalmente para as indústrias de alimentos e farmacêutica (BRUNNER, 1994). O propano comprimido, por sua vez, é outro solvente que vem se destacando devido a seu alto poder de solvatação de componentes apolares (ou de baixa polaridade) e custo relativamente baixo. Na literatura são encontrados alguns trabalhos onde o propano em condições subcríticas tem apresentado bons rendimentos de extratos vegetais (CORSO et al., 2010; PEDERSSETTI et al., 2011; PESSOA, 2013).

A extração com fluidos pressurizados, além de extrair os compostos apolares e de baixa polaridade, altera a estrutura da matriz, expandindo-a e facilitando a

retirada dos solutos, aumentando assim o rendimento da extração (MARTINEZ-CORREA, 2010; GARMUS, 2014).

A necessidade de substituição dos aditivos sintéticos em alimentos como o hidroxianisol butilato (BHA), hidroxitolueno butilato (BHT) por produtos naturais, gera um aumento no interesse por métodos de extração e caracterização de compostos que apresentem significativa atividade antioxidante, obtidos a partir de fontes naturais. Os compostos antioxidantes estão presentes em diversas espécies vegetais, em várias partes da planta, tais como frutos, sementes, flores, folhas e raízes (RICE-EVANS; MILLER; PAGANGA, 1997). Porém, a utilização desses compostos em larga escala na indústria de alimentos ainda é extremamente baixo devido a vários fatores, como a falta de estudos aprofundados das espécies e extratos obtidos, método de extração, custo, disponibilidade da matriz, entre outros.

A banana (*Musa paradisiaca* L.) é uma das frutas de maior consumo no mundo, sendo cultivada em grande parte nos países tropicais. O Brasil é o terceiro maior produtor mundial, com produção de sete milhões de toneladas ao ano. O estado do Paraná é o oitavo maior produtor da fruta no Brasil (IBGE, 2013).

A inflorescência da banana, conhecida popularmente como “coração da banana”, mostra-se como uma haste, normalmente pedunculosa, que suporta muitas brácteas avermelhadas envolvendo as flores de coloração clara (MUDGE; BRENNAN, 1995). As inflorescências são usadas na medicina popular para tratamento de aftas, leuconorreia, parasitoses intestinais, diarreia, febre intermitente, fraqueza e também usada no tratamento de doenças respiratórias, como a asma e a bronquite (FENNER et al., 2006; MEDEIROS et al., 2004).

Estudos mostram bons resultados de atividade biológica de extratos obtidos com scCO₂ e/ou propano comprimido. Como para os extratos de Ginger (*Zingiber officinale* R.) obtidos com scCO₂ e propano comprimido apresentaram elevada atividade antioxidante (MESOMO et al., 2012). Os extratos de Ginger (*Zingiber officinale* R.) obtidos com scCO₂ apresentaram potencial como antimicrobiano para conservação de alimentos (MESOMO et al., 2013). Os extratos das folhas de *Eupatorium intermedium* obtidos com scCO₂ apresentaram atividade antimicrobiana (CZAIKOSKI et al., 2015a). Esses estudos impulsionam ainda mais a pesquisa com outras matrizes vegetais, principalmente as que são utilizadas na medicina popular.

Em virtude do uso na medicina popular e da grande área cultivada em todo território brasileiro o estudo da obtenção de extratos das várias partes da bananeira, em especial das suas inflorescências, que são geralmente descartadas na cadeia de produção, é de grande interesse e é o foco principal deste estudo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

O objetivo deste trabalho foi obter extrato das inflorescências por com diferentes solventes pressurizados e identificar a composição química e o potencial antioxidante dos extratos obtidos. Para alcançar este objetivo, as seguintes metas são traçadas como objetivos específicos.

1.1.2 Específicos

- Determinar os rendimentos de extração utilizando: CO₂ supercrítico e propano comprimido como solventes;
- Estudar a influência dos principais parâmetros do processo, pressão e temperatura, na obtenção do extrato de inflorescências de *Musa paradisiaca* utilizando CO₂ supercrítico e propano comprimido;
- Obter as curvas cinéticas e realizar modelagem matemática dos dados experimentais das extrações;
- Caracterizar os extratos de inflorescências de *Musa paradisiaca* L. obtidos pelos diferentes solventes pressurizados e comparar o perfil químico;
- Avaliar a atividade antioxidante dos extratos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BANANEIRA (*Musa paradisiaca* L.)

A *Musa paradisiaca* L. pertencente à Família Musaceae, é a espécie conhecida como bananeira, que possui grande interesse econômico em função de seu fruto. O fruto, popularmente, conhecido como banana, é consumido mundialmente (MUDGE, LUCKOW, BRENNAN, 1995).

A banana ocupa a segunda posição na produção mundial de frutas e juntamente com o arroz, o trigo e o milho são consideradas como as fontes alimentares mais importantes do mundo (PERRIER et al., 2011). Cultivada em 107 países, a cultura apresenta uma produção anual de 95 milhões de toneladas. A produção por região do mundo está ilustrada na FIGURA 1. O Brasil é o quinto maior produtor mundial de banana. Estima-se que a produção dessa fruta empregue, direta e indiretamente, 960 mil pessoas no mundo (FAO, 2014).

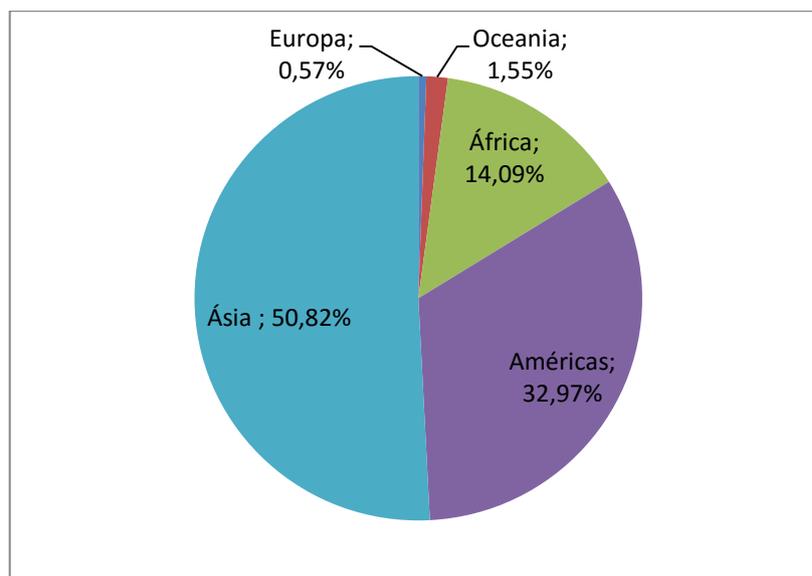


FIGURA 1 - PRODUÇÃO DE BANANA POR REGIÃO

FONTE: FAO (2014)

As bananeiras tem origem nas selvas do sudeste da Ásia. Cada haste produz um enorme conjunto de flor / cacho e depois morre. Tem como componentes o cacho (conjunto de pencas presas ao engaço), a Penca (conjunto de bananas fixadas pela almofada e contendo, no mínimo, nove frutos.), o Engaço/ raquis (ramificação central que serve de suporte para as pencas), a almofada (ponto de reunião dos pedúnculos e que serve para fixar a penca ao engaço) e o Pedúnculo (haste que liga a banana à almofada). Todo o cacho pode ter centenas de frutas e pesar mais de 50 kg. (FAO, 2014). A FIGURA 2 apresenta o pseudocaule mostrando a inserção de penca de frutos.



FIGURA 2 - PSEUDOCAULE MOSTRANDO A INSERÇÃO DE PENCA DE FRUTOS

FONTE: SPICE & MEDICINAL HERBS, 2015.

A bananeira é uma planta perene, seu ciclo vegetal dura em torno de 1 ano, seu florescimento ocorre no final de 7 meses e com uma única fase de frutificação depois de 4 meses. Seu fruto (banana) apresenta como uma baga longa e curva, falciforme, com comprimento de 8-13 cm e largura de 1,5-3 cm. A casca do fruto maduro é amarela, que envolve a polpa de coloração creme, sem sementes. A inflorescência da banana, conhecida popularmente como “coração da banana”, é apresentada na FIGURA 3.



FIGURA 3 - HASTE PEDUNCULOSA CONTENDO INFLORESCÊNCIA COM BRÁCTEAS ABERTAS E FLORES.

FONTE: INFOJARDIN, 2015

O fruto da bananeira é utilizado, como alimento e bebida, as demais partes como produto de silagem, matéria prima para confecção de cordas e roupas, em cerimônias e usos religiosos, além da utilização medicinal. No entanto, pouca utilização se tem para as inflorescências, parte inclusive descartada pelos produtores de seus frutos (SENS, 2002).

Todas as partes da bananeira possuem usos medicinais, as indicações etnofarmacobotânicas são de efeitos: anti-helmínticos, hipotensivos, hipocolesterolêmico, cicatrizantes, antidiarreico, antidiabético, antioxidante, soro antiofídico, aterogênico, aumento de músculos esqueléticos. (MORTON, 1987; HORIZOME, 1992; SINGH, 1993; LADEIRA, 2002; NETO, 2003; ZANDONADI, 2009; SWATHI, 2011).

As inflorescências são usadas pelos índios XOKLENG (Ibirama, SC, Brasil) na formulação de um xarope que leva também água quente e mel, utilizado como expectorante para auxiliar o tratamento de doenças respiratórias (SENS, 2002).

Um estudo realizado por Bovo (2013) confirmou experimentalmente o uso de flores de *Musa paradisiaca* L. no tratamento de doenças respiratórias, onde demonstrou atividades anti-inflamatórias *in vivo* e antioxidante *in vitro*.

Recentes estudos demonstraram potente atividade antihiperlipidêmica *in vivo* e moderada atividade antimicrobiana *in vitro* contra fungos e bactérias de extratos hidroalcoólicos de inflorescências de *Musa paradisiaca* L. (JAWLA; KUMAR; KHAN, 2012). Estudos realizados *in vivo* revelaram que os extratos de inflorescências da *Musa paradisiaca* L não apresentaram toxicidade (SILVA, 2009; BOVO, 2013).

Não foram encontrados relatos sobre a composição química de extratos obtidos a partir de inflorescências de *Musa paradisiaca* L.

2.2 COMPOSTOS BIOATIVOS

São considerados compostos bioativos as substâncias químicas sintetizadas de forma natural pelas plantas sendo utilizados como mecanismo de defesa contra o ambiente. A ingestão desses compostos pode produzir efeitos biológicos sobre outros organismos vivos. Esses efeitos podem apresentar atividade biológica no combate a doenças ou gerar efeitos tóxicos em humanos e animais (COLEGATE; MOLYNEUX, 1993).

O termo “antioxidantes alimentares” é usado para compostos que interrompem a reação em cadeia mediada por radicais livres na oxidação de lipídeos e que sequestram oxigênio singlete. (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Os antioxidantes são compostos de diferentes grupos químicos e possuem diversas estruturas e propriedades (CORTESE et al., 1999). As propriedades antioxidantes de uma ampla variedade de plantas aromáticas e medicinais estão ligadas principalmente aos compostos fenólicos, como flavonoides, ácidos fenólicos e diterpenos fenólicos (MILIAUSKAS, 2004). As propriedades antioxidantes dos

fenólicos são oriundas principalmente às suas propriedades redutoras, que permitem que funcionem como agentes redutores, doadores de hidrogênio e queladores do oxigênio (BRUM, 2010).

A reação de oxidação acontece quando elétrons são removidos de um átomo ou de um grupo de átomos. Em contrapartida, ocorre uma reação de redução que envolve uma adição de elétrons de um átomo ou de um grupo de átomos. Na oxidação pode ou não acontecer uma adição de átomos de oxigênio ou a remoção de átomos de hidrogênio da substância que está sendo oxidada. Essas reações são comuns em alimentos e sistemas biológicos. Mesmo que algumas destas reações sejam benéficas aos alimentos, outras causam efeitos negativos como degradação de componentes, como lipídeos, vitaminas, pigmentos, com perda de valor nutricional e formação de sabores indesejáveis (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Os antioxidantes exercem papel fundamental na prevenção e retardamento de doenças degenerativas. Radicais livres são moléculas altamente reativas que propendem a relacionar-se de maneira rápida a outros átomos, desencadeando uma reação química que transfere energia para as células de diversos tecidos humanos, causando danos a elas (YEPES et al., 2002).

Entre os antioxidantes que ocorrem de forma natural estão a vitamina C (ácido ascórbico) originária de muitas frutas cítricas, alguns membros da vitamina E, que podem ser encontrado em nozes e semente de girassol. Também o β - caroteno e o licopeno, pertencentes a família dos carotenoides. Já os antioxidantes sintéticos fenólicos, com uso permitido em alimentos, estão o hidroxianisil butilato (BHA), hidroxitolueno butilato (BHT), galato de propila, di-*t*-butil- 29 hidroquinona (TBHQ) (BASER; BUCHBAUER, 2012). No entanto existem inconvenientes em relação aos antioxidantes sintéticos, como serem voláteis e facilmente decompostos em altas temperaturas e ainda a preocupação devido à vários estudos indicarem sua possível atividade carcinogênica, além de outros danos a saúde. Isso justifica o interesse em substâncias antioxidantes naturais (SALEHI et al., 2005).

2.2.1 Processos de extração de compostos bioativos

Os métodos tradicionais de extração, como a destilação a vapor, a destilação a vácuo, a hidrodestilação, a extração com solventes orgânicos, são as técnicas mais comumente utilizadas para a extração de compostos bioativos em vegetais. Entretanto, esses métodos necessitam de um alto custo energético, tem um grande volume de resíduos no extrato, e ainda degradam substâncias termicamente sensíveis, por causa do uso de altas temperaturas de extração ou de separação da mistura soluto-solvente (BE-JEN WANG et al., 2004).

Um método de extração alternativo aos tradicionais é a extração supercrítica que através de mudanças na pressão e na temperatura transforma principalmente o dióxido de carbono (CO₂) em fluido supercrítico para a extração (LEAL et al., 2003; REHMAN; HABIB; SHAH, 2004).

Do ponto de vista químico não existe como selecionar a metodologia mais eficiente para a extração desses compostos que podem sofrer influência de diversos fatores, entre eles a natureza do vegetal, o solvente empregado na extração, o tamanho das partículas, o tempo e a temperatura de extração, os custos (SHAIJI; NACZK, 1995).

Para a extração de compostos bioativos de fontes vegetais são necessários alguns procedimentos preliminares com o objetivo de conservar os compostos antioxidantes, pois eles podem ser degradados, pela luz, oxigênio e calor. Geralmente nesses procedimentos os vegetais são desidratados, liofilizados e/ou congelados, podendo ser peneirados e/ou triturados antes da extração. Dessa forma os substratos adquirem uma maior superfície de contato com o solvente e também ocorre a inativação das enzimas polifenoloxidasas que são responsáveis pela oxidação enzimática nos vegetais (JUNTACHOTE; BERGHOFER, 2005; GÁMEZ-MEZA et al., 1999).

O objetivo da indústria e das pesquisas desenvolvidas nessa área é encontrar um processo com o melhor desempenho em relação ao rendimento, qualidade, tempo de operação, custo, com a otimização dos parâmetros de processo.

2.3 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA (ESC)

Como tecnologia alternativa as técnicas tradicionais de extração, temos a tecnologia supercrítica. O uso de fluidos supercríticos tem sido considerado uma boa opção para a extração e/ou fracionamento de produtos naturais, particularmente para produtos alimentares e farmacêuticos. A facilidade da remoção do solvente do extrato final, a alta seletividade e o uso de temperaturas moderadas no processo são as principais vantagens da extração supercrítica (ESC) (PEREIRA et al., 2004).

O fluido supercrítico (FS) é definido usualmente como qualquer substância que esteja acima de sua pressão crítica (P_c) (é a maior pressão na qual um gás pode ser convertido a líquido por aumento na temperatura) e temperatura crítica (T_c) (é a maior temperatura onde um líquido pode ser convertido em gás por aumento na pressão). No diagrama de fase mostrado na FIGURA 4 a partir do chamado ponto crítico começa a região supercrítica, que é uma região de uma única fase e esta possui ambas as propriedades, de líquido (solvatação) e de gás (difusividade) e a transição da fase líquida e gasosa não é mais visível através das propriedades macroscópicas (TAYLOR; HEDRICK; MULKAHEY, 1992).

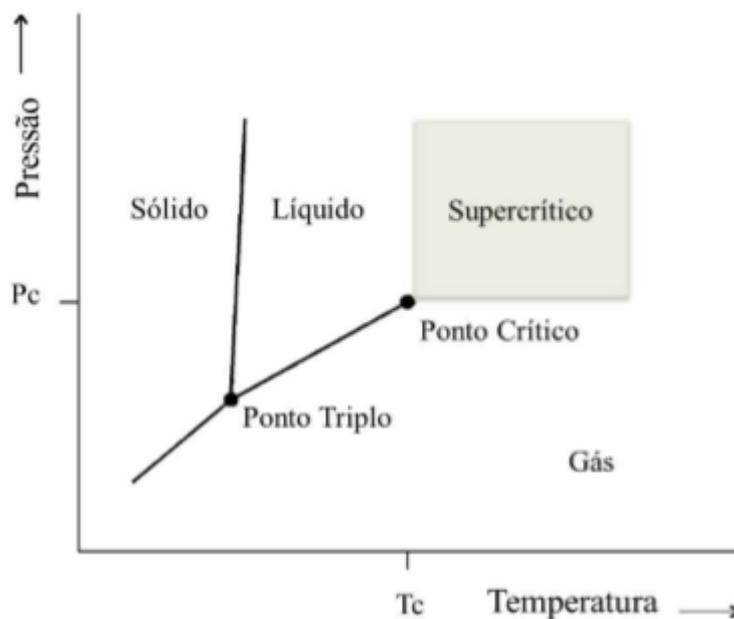


FIGURA 4 – DEFINIÇÃO DE ESTADO SUPERCRÍTICO DE UM COMPONENTE PURO

FONTE: BRUNNER (1994).

As propriedades dos fluidos supercríticos são intermediárias entre as do estado líquido e gasoso. A densidade (variável na região supercrítica) é considerada elevada e a boa solubilidade são semelhantes a do estado líquido. Propriedades como viscosidade baixa, difusividade e compressibilidade altas se assemelham com as do estado gasoso. A difusividade no estado supercrítico é duas vezes maior que do estado líquido em magnitude (CARRILHO; TAVARE; LANÇAS, 2001; BRUNNER, 2005).

Os fluidos supercríticos são utilizados nas indústrias farmacêuticas, cosméticas e perfumaria (extração de óleos essenciais de plantas, extração de aromas e constituintes cosméticos), indústrias de alimentos (extração de lúpulo, descafeinização do café e do mate, extração e refino de óleos comestíveis), indústrias de processamentos químicos (remoção de nicotina e tabaco para fabricação de cigarros "light", na purificação de polímeros, remoção de metais e resíduos do petróleo) (FILLIPIS, 2001). Outras aplicações são: água supercrítica pode ser utilizada na geração de energia elétrica, metanol supercrítico para produção de biodiesel, dióxido de carbono supercrítico como fluido refrigerante para sistemas de refrigeração.

Um dos mais importantes fatores para a eficácia e rentabilidade econômica do processo de extração supercrítica é a escolha do fluido. Uma variedade de solventes já foi testada, por exemplo, hidrocarbonetos, tais como hexano, pentano e butano, óxido nitroso, hexafluoreto de enxofre, hidrocarbonetos fluorados, água, entre outros. Para escolha de um determinado solvente deve-se levar em consideração sua disponibilidade comercial, o custo, segurança e facilidade de manipulação (ABAROUDI et al., 1999; SMITH, 1999; DANH et al., 2009).

A TABELA 1 apresenta alguns dos compostos que podem ser utilizados como fluidos supercríticos com suas respectivas temperatura e pressão críticas (T_c e P_c). Observa-se que algumas substâncias, como o etano, etileno e clorotrifluormetano possuem temperaturas críticas brandas. No entanto esses compostos possuem desvantagens significativas que os tornam inapropriados, como serem reativos, caros, pouco disponíveis e deixam resíduos no extrato (SANTOS, 2012).

TABELA 1 - PROPRIEDADES CRÍTICAS DE ALGUNS SOLVENTES QUE PODEM SER UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Substância	Tc (°C)	Pc (MPa)
CO₂	31	7,29
Água	374	21,72
Metano	-82	4,54
Etano	32	4,82
Propano	97	4,19
Pentano	197	3,33
Etileno	9	4,97
Tolueno	319	4,06
Metanol	240	7,99
Etanol	241	6,06
Acetona	235	4,64
Éter etílico	194	3,59
Clorotrifluormetano	28,90	39,21
Triclorofluormetano	198,10	44,07
Amônia	374,20	220,48

FONTE: HIERRO (1994); DIEHL (2008)

O dióxido de carbono – CO₂ é o fluido supercrítico mais utilizado devido as suas vantagens, como por exemplo, sua pressão e temperatura críticas são baixas por isso pode-se facilmente obter e trabalhar com esse fluido em um processo de produção industrial com um custo menor em relação a outros fluídos. O CO₂ é inerte (não forma reações de oxidações, reduções, hidrólises e degradações químicas), é seguro (não poluente, não explosivo), versátil (pode ser facilmente modificado com adição de co-solventes como água e etanol) (MAUL; WASICKY; BACCHI, 1996). Algumas outras características interessantes do CO₂ é que ele é apolar e sua polaridade é próxima a do pentano e do n-hexano, solventes usados em extrações convencionais. Os compostos lipofílicos como hidrocarbonetos, éteres, ésteres, cetonas e aldeídos são facilmente extraídos, já substâncias polares como açúcares, polissacarídeos, aminoácidos, proteínas, fosfatídios, glicosídios e sais orgânicos não são solúveis em CO₂ (MELECCHI, 2005).

Vários estudos mostram que o propano tem sido utilizado como fluido na extração de produtos naturais com resultados promissores. Mesmo não apresentando todas as qualidades do CO₂, em algumas situações pode ser

considerado melhor solvente que o CO₂ para extrações de componentes naturais, em relação ao rendimento, maior velocidade do processo (FREITAS et al., 2008; ILLÉS et al., 1997; ILLÉS et al., 2000; CORSO et al., 2010; HAMDAN et al., 2008). O propano apresenta moderadas temperaturas e pressão críticas (97°C e 42 bar), é relativamente barato, se dissipa após a descompressão, sendo assim de fácil remoção do extrato, tem um alto poder de solvatação, não deixa resíduos tóxicos, e pode operar em pressões menores do que as utilizadas nos processos com CO₂ (SPARKS et al., 2006; OLIVEIRA, 2010).

Diversos estudos são encontrados com foco na extração utilizando fluidos pressurizados para a obtenção de extratos. A extração a partir de sementes de coentro utilizando CO₂ em condições sub e supercríticas e propano comprimido foi estudada por Illés et al. (2000) o óleo obtido com ambos os solventes em algumas condições apresentou elevado valor biológico e comercial constituído de tocoferóis e triglicerídeos. Hamdan et al. (2008) estudou o óleo de cardamomo extraído com scCO₂ e propano comprimido que apresentou elevado teor de pigmentos naturais antioxidantes. Freitas et al. (2008) avaliou a concentração de compostos de glicerol livre em óleo de semente de uva obtidos com scCO₂ e propano comprimido, as amostras extraídas com propano apresentaram uma menor quantidade de picos de compostos contendo glicerol livre em comparação as amostras extraídas com dióxido de carbono. O trabalho realizado por Corso et al. (2010), investigou a extração de óleo de semente de gergelim (*Sesamum indicum* L.), utilizando scCO₂ e propano comprimido como solventes, os extratos obtidos apresentaram características, estabilidade oxidativa e perfil químico semelhantes para ambos os solventes. Pederssetti et al (2011) estudou o óleo de semente de canola (*Brassica napus*) extraído com scCO₂ e propano comprimido como solventes, os extratos obtidos também apresentaram características, estabilidade oxidativa e perfil químico semelhantes para ambos os solventes.

Entretanto, dados sobre as comparações entre os processos de extração empregando CO₂ supercrítico e propano comprimido sobre a obtenção de compostos bioativos ainda são poucos na literatura,. Características relacionadas com a cinética de extração, a composição química dos extratos, são cruciais para aprimorar o conhecimento dos fenômenos envolvidos no processo de extração com fluidos pressurizados (MESOMO, 2013).

Como principais desvantagens da extração supercrítica estão o custo elevado de equipamentos, a periculosidade alta durante a operação, devido aos processos a altas pressões, e as atitudes refratárias às mudanças do setor empresarial de pequeno e médio porte. Em relação aos custos, precisa-se levar em consideração que os produtos obtidos por ESC demonstram qualidade superior, relacionada à composição mais real dos extratos aos naturais das plantas. Tornando assim produtos de alto valor agregado (STEFFANI, 2003).

Outro aspecto que deve ser considerado é que a tecnologia supercrítica pode ser empregada como um pré-tratamento da matriz sólida em conjunto com outros métodos de extração, para extrações subsequentes.

Em um estudo Martinez-Correa et al. (2011) obtiveram extratos naturais de cinco matrizes vegetais usando um processo onde combinava a extração supercrítica, leito fixo, que seguia para a extração tradicional (água e etanol como solventes) em baixa pressão. Os resultados revelaram que a combinação desses processos foram eficazes, quando comparada com extrações tradicionais em única etapa, pois além de produzir extratos fracionados (de acordo com a polaridade), os rendimentos de extração foram maiores e também houve o aumento da concentração dos compostos ativos mais polares.

Em relação ao processo de extração supercrítica (ESC) ele ocorre essencialmente em duas etapas: extração dos componentes solúveis da matriz sólida para o solvente supercrítico e separação do extrato do solvente. Durante a extração o solvente alimentado no extrator passa através do leito fixo de partículas sólidas de forma contínua, dissolvendo os componentes solúveis da matriz (RAVENTÓS; DUARTE; ALARCÓN, 2002)

De acordo com Martinez (2005), o rendimento global da extração em leito fixo de partículas e método dinâmico de extração, é definido como a quantidade de extrato presente na matriz sólida possível de ser extraído pelo solvente nas condições estabelecidas de temperatura e pressão.

Para melhor compreensão do processo de extração de compostos bioativos, é necessário entender todos os mecanismos fenomenológicos que envolvem a

cinética do processo através de uma curva global de extração conhecida como OEC (*overall extraction curve*), mostrada na FIGURA 5.

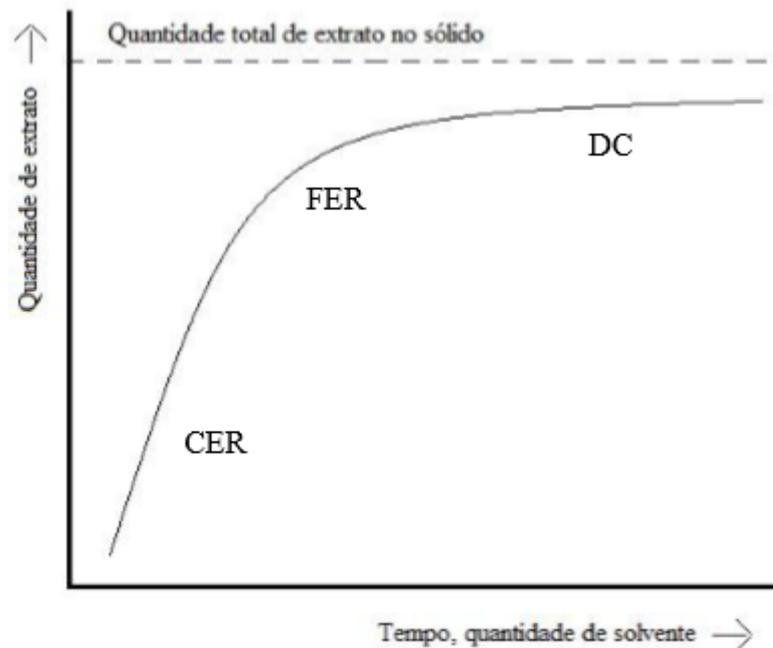


FIGURA 5 - CURVA DE EXTRAÇÃO SUPERCÍTICA COM SUAS ETAPAS: TAXA DE EXTRAÇÃO CONSTANTE (CER); TAXA DE EXTRAÇÃO DECRESCENTE (FER); PERÍODO DIFUSIONAL (DC)

FONTE: BRUNNER (1994).

Para a construção de uma curva de extração, é preciso quantificar o extrato bruto em fluxo contínuo de solvente. Normalmente a matriz sólida forma um leito fixo por onde o solvente passa, extraíndo os compostos. Portanto a curva de extração global é formada pela quantidade total do extrato em função do tempo ou da quantidade de solvente consumido (BRUNNER, 1994).

As típicas curvas de extração podem ser divididas em três etapas, como ilustrado na FIGURA 5 (SOVAVÁ, 1994):

1. Etapa com taxa de extração constante (*CER- Constant Extraction Rate*)- caracterizada graficamente por uma linha reta, no qual encontra-se a maior parte solúvel do extrato. A superfície externa das partículas está completamente coberta por uma fina camada de extrato, formada pela ruptura das células durante o processo de moagem. Nessa etapa a transferência de

massa predominante é por convecção. Representa cerca de 50% do rendimento total obtido no processo.

2. Etapa com taxa decrescente de extração (*FER – Falling Extraction Rate*), onde começa a ocorrer falhas na camada de extrato que envolvem superficialmente as partículas ou o número de células rompidas não é mais uniforme. Tanto a convecção como a difusão são primordiais nessa etapa. Ao final desta etapa o rendimento atinge cerca de 70% do seu total.
3. Etapa difusional (*DC – Diffusion Controlled*), período no qual o extrato que recobria a superfície das partículas acaba. Portanto o processo de extração é controlado unicamente pela difusão do solvente para o interior das partículas e pelo conjunto extrato-solvente para a superfície das partículas.

A literatura apresenta poucos trabalhos com extratos de *Musa paradisiaca* L, sendo que não foram encontrados estudos com relação a obtenção de extratos utilizando CO₂ supercrítico e propano comprimido como solvente.

2.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A revisão da literatura mostrou a importância de matrizes vegetais como potencial fonte de compostos bioativos, grande parte já explorado pela medicina popular, mas com falta de conhecimento científico sobre os compostos presentes nos extratos dessas matrizes. O estudo aprofundado pode revelar o potencial desses compostos e suas possíveis aplicações na indústria de alimentos como substituto de compostos sintéticos que muitas vezes apresentam efeito deletério e também na composição de novos medicamentos e produtos cosméticos. Ainda evidencia que a escolha do método de extração influencia na qualidade e na composição química dos extratos, e um dos métodos que tem apresentados bons resultados nesse sentido é o uso da extração subcrítica e supercrítica. O estudo das variáveis pressão e temperatura são de grande importância, pois são fatores ligados diretamente no poder de solvatação do fluido supercrítico, influenciando no rendimento e custo do processo como também na qualidade biológica dos

extratos. O fluido supercrítico mais utilizado para a extração é o CO₂ devido suas varias vantagens, no entanto vários estudos mostram a importância da comparação dessa extração com a de outros solventes, como é o caso do propano que vem apresentando resultados satisfatórios em vários estudos como os apresentados por Illés et al. (1997), Illés et al. (2000), Freitas et al. (2008), Hamdan et al. (2008), Corso et al.(2010), Pederssetti et al (2011), Mesomo et al. (2012), Czaikoski et.al (2015).

Até o momento de todos os estudos apresentados na literatura, não foi encontrado nenhum que tenha realizado a extração supercrítica das inflorescências da *Musa paradisiaca* L. assim como a avaliação da composição química e da atividade antioxidante dos extratos. O despertar do interesse na obtenção de extratos dessa matriz, é o uso das inflorescências na medicina popular como por exemplo para tratamento de doenças respiratórias. Como também a grande área cultivada no Brasil de bananeiras onde as inflorescências não tem valor comercial e são descartadas. Diante disso observa-se a importância da investigação dos extratos das inflorescências em relação a sua composição química e atividade biológica Assim o intuito deste trabalho é contribuir com uma fonte alternativa para extração de compostos com atividade biologia, além de avaliar o processo de extração, sua cinética e as variáveis que influenciam no processo e na qualidade do extrato.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo inicialmente, são descritos os procedimentos de obtenção e preparo das inflorescências da *Musa paradisiaca* L. para a obtenção dos extratos, e as análises de caracterização deste material. Posteriormente, são descritos os materiais utilizados, os aparatos experimentais e os procedimentos adotados, bem como as metodologias utilizadas na modelagem matemática das cinéticas de extração, determinação da composição química e atividade antioxidante dos extratos e no tratamento dos dados experimentais.

3.1 PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada neste estudo, inflorescências da banana (*Musa paradisiaca* L), foi coletada na região de Pinhão, Paraná, Brasil, no mês de agosto de 2014. As inflorescências da banana foram separadas em folhas e posteriormente secas em estufa com circulação de ar a temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 48 h. As inflorescências secas foram armazenadas em sacos plásticos de polietileno de baixa densidade (1 kg) em freezer a $-18\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, com o intuito de retardar as reações bioquímicas e proteger o material contra a ação dos micro-organismos até seu uso.

Antes da extração, as amostras secas foram moídas com auxílio de um multiprocessador comercial de alimentos e separadas com peneiras da série de Tyler (Bertel, Brasil), aberturas 12, 16, 32, 48 mesh, com ajuda de um agitador mecânico (Bertel, Brasil). Para caracterização físico-química da amostra foi estimado o diâmetro médio das partículas pelo método apresentado por Gomide (1983), Equação 1, considerando a fração mássica do material moído nas seguintes séries: 12 mesh (23,5 %), 16 mesh (23,5 %), 32 mesh (34,5 %) e 48 mesh (18,5 %).

Onde:

$$D_m = \sum X_i \cdot D_i \quad (1)$$

D_m = Diâmetro médio das partículas (mm)

x_i = fração de massa retida na peneira

D_i = diâmetro de abertura da peneira (mm)

3.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE E DA DENSIDADE DAS PARTÍCULAS

O conteúdo de umidade (U) das amostras de inflorescências da *Musa Paradisiaca* L. foi determinado pelo método de destilação com tolueno, de acordo com o método da AOCS (1998), que distingue água do material volátil. Os valores foram calculados pela Equação 2 (AOCS, 1998).

$$U = \left(\frac{V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}{m_{amostra}} \right) \times 100 \quad (2)$$

onde V_{H_2O} é o volume da fase aquosa, ρ_{H_2O} é a densidade da água e $m_{amostra}$ é a massa da amostra.

Para o estudo da modelagem do processo, foi calculada a densidade real das inflorescências da *Musa paradisiaca* L. moída, que foi determinada utilizando-se a técnica descrita pela EMBRAPA (1997). A densidade aparente foi calculada usando-se o volume total da célula de extração e a massa total de inflorescências

necessária para empacotá-la. Com os dados de densidade real e aparente, foi calculada, através da equação 3, a porosidade do leito.

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad (3)$$

Onde:

ε = porosidade

d_a = densidade aparente das partículas

d_r = densidade real das partículas

3.3 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO

O extrato etéreo foi obtido de aproximadamente 3 g das inflorescências secas e moídas, em triplicata, por extração em Soxhlet (Nova Etica, Brazil) usando éter de petróleo a 60 °C por 6 h, seguido pela remoção do solvente a 40 °C, de acordo com a metodologia oficial para determinação de extrato etéreo da AOAC (1999).

3.4 PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM FLUIDO PRESSURIZADO

As extrações com fluido pressurizado e/ou em condições supercríticas foram realizadas em escala laboratorial, onde o aparato experimental consiste de um extrator de alta pressão encamisado ($7,98 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ volume interno, $L = 0,16 \text{ m}$ e $\phi = 2,52 \times 10^{-2} \text{ m}$) conectado a um banho termostático e equipado com uma válvula agulha com regulagem micrométrica para controle da vazão no interior de extrator, conectado também a uma bomba de seringa de alta pressão (ISCO, modelo 500D,

Lincoln, NE 68504, USA) e a sensores e transdutores de pressão e temperatura. A Figura 6 mostra o diagrama esquemático da unidade experimental baseado no procedimento de extração apresentado por MESOMO et al. (2013).

Para a extração supercrítica e subcrítica foram usados CO₂ (White Martins S.A., 99.5% pureza na fase líquida) e propano (White Martins S.A., 99.5% pureza na fase líquida) como solventes. As extrações foram realizadas com fluxo constante de $2,0 \pm 0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ para ambos os solventes. Para avaliar a influencias dos fatores, temperatura e pressão, foi utilizado um planejamento experimental fatorial 2² com triplicata no ponto central.

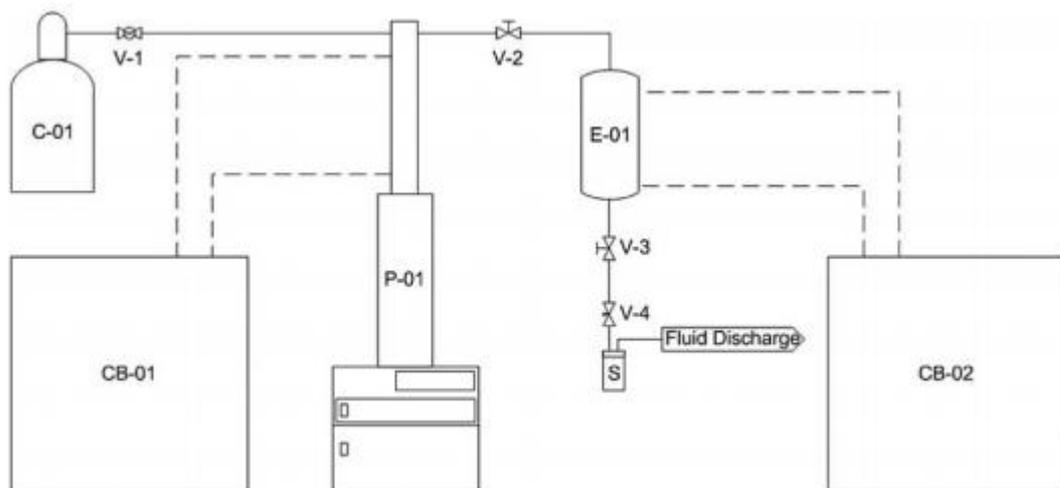


FIGURA 6 – DIAGRAMA DO APARATO EXPERIMENTAL MONTADO EM ESCALA DE LABORATÓRIO PARA A OBTENÇÃO DE EXTRATOS VEGETAIS UTILIZANDO FLUIDOS PRESSURIZADOS E SUPERCRÍTICOS COMO SOLVENTE

C-01:cilindro do fluido de extração; CB-01 e CB-02:banhos termostáticos; P01:bomba tipo seringa; E-01:extrator; S:armadilha para coleta do extrato; V-1:válvula tipo esfera; V-2 e V-3:válvulas tipo agulha; V-4:válvula tipo agulha micrométrica; linhas pontilhadas: fluido de troca térmica; linhas contínuas: fluido comprimido de extração+extrato.

Para todas as condições, o extrator foi carregado com aproximadamente $20,0 \pm 0,2 \text{ g}$ das inflorescências secas e moídas, com teor de umidade de $8,50 \pm 0,51\%$ formando um leito fixo. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C e pressão de 15, 20 e 25 MPa para as extrações com CO₂, e 35, 50 e 65 °C e pressão de 3, 6,5 e 10 MPa para as extrações usando propano. A matriz ficou em contato com solvente nas condições de temperatura e pressão de cada ensaio

por um tempo de confinamento de 90 min. Após o confinamento a vazão do solvente foi ajustada para $2,0 \pm 0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e as amostras de extrato foram coletadas em temperatura ambiente em frascos âmbar em intervalos de 10 minutos e pesadas para a construção das curvas cinéticas de rendimento, com um tempo total de processo de 180 minutos. O tempo total de processo foi determinado de acordo com a capacidade de volume de solvente presente na bomba seringa.

3.4.1 Delineamento experimental para as extrações com CO₂ supercrítico

Para o planejamento experimental utilizando CO₂ no estado supercrítico foram avaliadas as variáveis de processo X_1 (temperatura em °C) e X_2 (pressão em MPa), com planejamento fatorial 2² e três repetições no ponto central, com um total de 7 experimentos aleatorizados. A TABELA 2 mostra a matriz do delineamento experimental com os níveis codificados e reais das variáveis independentes e a disposição dos diferentes experimentos. Após cada Ensaio foi determinada a função resposta Y_1 (rendimento de extrato em %). O software Statistica ® 7.0 (StatSoft, EUA) foi utilizado para realizar as análises, de efeitos significativos, de regressão múltipla e para criar os modelos de superfície de resposta. O modelo para a função resposta foi expresso como a equação (4):

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2 + e \quad (4)$$

Onde Y = resposta, x_1 e x_2 = variáveis codificadas, β = coeficientes estimados na superfície de resposta, e = resíduo (erro experimental).

TABELA 2 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2², COM VARIÁVEIS INDEPENDENTES (TEMPERATURA E PRESSÃO) PARA OBTENÇÃO DE EXTRATOS DAS INFLORESCÊNCIAS DA *Musa paradisiaca* L., VIA EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO.

Ensaio	Variáveis codificadas (variáveis reais)	
	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)
	x ₁ (X ₁)	x ₂ (X ₂)
1	-1 (40)	-1 (15)
2	+1 (80)	-1 (15)
3	-1 (40)	+1 (25)
4	+1 (80)	+1 (25)
5	0 (60)	0 (20)
6	0 (60)	0 (20)
7	0 (60)	0 (20)

3.4.2 Delineamento experimental para as extrações com propano comprimido

Para o planejamento experimental utilizando propano foram avaliadas as variáveis de processo X₃ (temperatura em °C) e X₄ (pressão em MPa), com planejamento fatorial 2² e três repetições no ponto central, com um total de 7 experimentos aleatorizados. A TABELA 3 mostra a matriz do delineamento experimental com os níveis codificados e reais das variáveis independentes e a disposição dos diferentes experimentos. Após cada Ensaio foi determinada a função resposta Y₂ (rendimento de extrato em %). O software Statistica ® 7.0 (StatSoft, EUA) foi utilizado para realizar as análises, de efeitos significativos, de regressão múltipla e para criar os modelos de superfície de resposta. O modelo para a função resposta foi expresso como a equação (4).

TABELA 3 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 , COM VARIÁVEIS INDEPENDENTES (PRESSÃO E TEMPERATURA) PARA OBTENÇÃO DE EXTRATOS DAS INFLORESCÊNCIAS DA *Musa paradisíaca* L, COM PRÓPANO COMPRIMIDO.

Ensaio	Variáveis codificadas (variáveis reais)	
	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)
	$x_1(X_3)$	$x_2(X_4)$
1	-1 (35)	-1 (3)
2	+1 (65)	-1 (3)
3	-1 (35)	+1 (10)
4	+1 (65)	+1 (10)
5	0 (100)	0 (6,5)
6	0 (100)	0 (6,5)
7	0 (100)	0 (6,5)

3.5 Modelagem das extrações com CO₂ supercrítico e propano comprimido em leito fixo

A modelagem matemática das curvas cinéticas de extração utilizada neste trabalho foi baseada no modelo proposto e apresentado por Pardo et al. (2015), baseado na teoria de absorção de Brunauer-Emmett-Teller (BET), com algumas diferenças e considerações.

Baseado no modelo geral para a extração com fluido supercrítico de substratos sólidos em leito empacotado (Del Valle; De la Fuente, 2006; Pardo et al., 2015), o balanço de massa para o soluto no fluido supercrítico, em um elemento diferencial ao longo da direção axial do extrator, pode ser descrito como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u\varepsilon \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} a_s k_f (C^* - C) \quad (5)$$

Onde, C é a concentração de soluto no seio da fase fluída (*bulk phase*), u é a velocidade intersticial do solvente, ε é a fração de vazio do leito, D é o coeficiente axial de dispersão do soluto na fase fluída, a_s é a área efetiva de contato sólido-fluido para a transferência de massa, k_f é o coeficiente de transferência de massa para o transporte de soluto através do filme externo de fluido entorno das partículas sólidas e C^* é a concentração de soluto no filme da fase fluída em equilíbrio com a superfície. Como detalhado por Pardo et al. (2015), a equação do balanço (equação 5) pode ser simplificada de acordo com o critério apresentado por Carberry & Wendel (1963), o qual estabelece que se o comprimento do reator/extrator for pelo menos 50 vezes o diâmetro médio da partícula e o número de Reynolds é maior que 10, o termo que representa o acúmulo do soluto na fase fluída é negligenciável quando comparado à quantidade de soluto no material sólido (Pardo et al., 2015). Além disso, o modelo matemático proposto considera as hipóteses que: o sistema é isotérmico e isobárico ao longo do extrator, a dispersão axial dentro do extrator é insignificante, o processo atinge as condições de equilíbrio instantaneamente, o extrato é tratado como um pseudocomponente e o modelo é unidimensional e somente a coordenada axial é considerada. Assim, a equação do balanço de massa para o extrato na fase fluída resulta na seguinte equação diferencial, escrita em termos de fração mássica:

$$u\varepsilon \frac{\partial y}{\partial z} = k(y_e - y) \quad (6)$$

Quando $k = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} a_s k_f$, y e y_e são frações mássicas do soluto na fase fluída e na condição de saturação está relacionada ao filme estagnado na interface sólido-fluido. Integrando a equação 6 nas condições de contorno para um extrator ou reator empacotado $\{y(z=0) = 0 \text{ e } y(z=L) = y_L\}$, pode ser obtido:

$$y_L = y_e \left[1 - \exp\left(-\frac{kL}{u\varepsilon}\right) \right] \quad (7)$$

Onde, y_L é fração mássica de soluto na fase fluida até a saída do extrator e L é o comprimento do extrator. A Equação 7 pode ser escrita em função de três números adimensionais: levando em consideração que existem alterações nas condições do fluxo (numero de Reynolds , Re) e considerando as características de transferência de massa relacionadas às propriedades do sólido (numero de Biot Bi) ou nas propriedades do fluido (Numero de Schimidt, Sc) (Pardo et al., 2015). Então, o argumento exponencial pode ser ajustado utilizando uma condição experimental ou nesse caso as limitações difusionais são insignificantes ($L \rightarrow \infty$ ou $k \rightarrow \infty$), então $y_L = y_e$.

Além da Equação 7, é também necessário o balanço material do soluto na matriz sólida, dado por:

$$\frac{dm_s}{dt} = -\dot{q} \frac{m_L}{m_{solv}} \quad (8)$$

onde m_s é a massa do soluto na fase solida (matriz), \dot{q} é a vazão mássica de escoamento, e m_L e m_{solv} são a massa de soluto e de solvente até a saída do extrator ($z = L$).

A equação 8 pode ser escrita em termos de fração mássica como:

$$\frac{dm_s}{dt} = -\dot{q} \frac{y_L}{1-y_L} \quad (9)$$

Onde, y_L é obtido usando a Equação 7.

Como mencionado por Pardo et al. (2014), Goto et al. (1998) propuseram uma relação de equilíbrio do tipo BET na qual o soluto interage com a matriz sólida, descrita pela seguinte equação (Brunauer et al. 1938; Goto et al. 1998):

$$\frac{x_s}{x_m} = \frac{K\chi}{[1-\chi][1+(K-1)\chi]} \quad (10)$$

Onde, χ é a razão entre a fração mássica de soluto no equilíbrio (y_e) e a fração mássica do soluto em uma fase fluida saturada (y^{Sat}), x_m é a fração mássica na primeira monocamada (m_m/m_0), onde m_0 é a massa inicial de extrato na matriz sólida e K é o coeficiente de equilíbrio de sorção. Esta relação de equilíbrio relaciona a concentração do soluto em um filme de fluido localizado em uma distância infinitesimal da superfície do substrato sólido (y_e), com a concentração do soluto na matriz sólida (x_s). Esta relação depende das forças de atração relativas exercidas tanto pelo solido quanto pelo solvente sobre o soluto (Pardo et al., 2015). Após algumas manipulações algébricas a equação 10 pode ser escrita como:

$$\chi = \frac{-\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\gamma}}{2\gamma} \quad (11)$$

Onde, $\beta = K \left(1 - \frac{x_m}{x}\right) - 2$ e $\gamma = 1 - K$.

Finalmente, a equação 11 é aplicada na equação 7 com $y_e = xy^{Sat}$. Assim, a equação 9 é numericamente resolvida e os parâmetros y^{Sat} está relacionado à solubilidade do soluto na fase do solvente, corrigida com limitações difusionais, K é a razão entre a constante de equilíbrio de adsorção na primeira monocamada e as camadas subsequentes (se as interações soluto-sólido são, $K \rightarrow \infty$, se são, $K \rightarrow 0$), e x_m é a razão entre a massa do soluto presente na primeira monocamada e a massa inicial de soluto que pode ser extraída (Pardo et al., 2015).

3.6 ANÁLISE DOS EXTRATOS

3.6.1 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS)

A análise de CG-MS foi realizada utilizando um cromatografo a gás Agilent® 7890A acoplado a um detector de colisões de massa de ionização de elétrons Agilent® 5975C, com fator de ganho de 2,00 eV e uma coluna capilar apolar VF-5MS (30 m, 0,25 mm e espessura de filme de 0,25 µm de 5% fenil-95% de dimetilpolisiloxano). O gás de arraste usado foi hélio com o volume de injeção de 1,0 µL. A temperatura do injetor foi de 230°C e 150°C. O espectrômetro de massa foi programado para detectar de 40-1000 unidades de massa atômica. A temperatura inicial da coluna foi de 200°C mantida durante 2 minutos, com aquecimento 4°C.min⁻¹ até 300°C e mantida durante 4 minutos. Todas as amostras foram solubilizadas em n-hexano padrão grau HPLC antes de serem analisadas. Os compostos foram identificados com base nos dados da biblioteca NIST-11 do sistema, considerando os seus índices de retenção (IR) utilizando uma série homóloga de n-alcenos (C22-C36). Para a confirmação dos compostos foi utilizado o valor obtido pela equação do índice de Kovats (Equação 12) comparado com dados da literatura.

$$IK_x = 100.y + 100.(z - y) \cdot \frac{t_{(r)x} - t_{(r)y}}{t_{(r)z} - t_{(r)y}} \quad (12)$$

Onde:

y é o n° de carbonos do padrão à esquerda do pico do composto avaliado;

z é o n° de carbonos do padrão à direita do pico do composto avaliado;

t_{(r)x} é o tempo de retenção do composto considerado (min);

t_{(r)y} é o tempo de retenção do padrão à esquerda (min);

t_{(r)z} é o tempo de retenção do padrão à direita (min).

3.6.3 Avaliação da atividade dos extratos obtidos - Método de redução do complexo fosfomolibdico

A atividade antioxidante dos extratos obtidos com CO₂ supercrítico e propano foi determinada pelo método espectrofotométrico de redução do composto fosfomolibdico descrito por Prieto, Pineda e Aguilar (1999). O método é baseado na redução de Mo⁺⁶ para Mo⁺⁵ com subsequente formação do complexo fosfato-Mo⁺⁵, que apresenta absorção máxima em 695 nm. Uma alíquota de 0,02 mL da solução (0,01 g de extrato de inflorescências e 25 mL de etanol) foi combinada com 1,5 mL da solução reagente (ácido sulfúrico 0,6 M, fosfato de sódio 28 mM e molibdato de amônia 4 mM). As amostras foram incubadas a 95 °C por 90 minutos. Em seguida as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente, centrifugadas e a absorbância da solução foi medida a 695 nm em espectrofotômetro contra um branco (1,5 mL da solução reagente e 0,02 mL de etanol). Os Ensaio foram realizados em triplicata e os resultados expressos em mg de α -tocoferol / g de extrato. A curva padrão foi obtida com α -tocoferol (PRIETO; PINEDA; AGUILAR, 1999).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, primeiramente, é apresentada a caracterização do leito de extração e da matriz vegetal utilizada nos experimentos. Também são apresentados e discutidos os resultados referentes ao rendimento do extrato, obtido por solvente orgânico e dos extratos obtidos via tecnologia supercrítica, utilizando CO₂ supercrítico e propano comprimido como solventes. Juntamente, são discutidos os efeitos dos parâmetros pressão e temperatura no rendimento dos extratos. Posteriormente, as curvas globais de extração, utilizando CO₂ supercrítico e propano comprimido com suas respectivas modelagens cinéticas. Em seguida, são apresentados os resultados da composição química dos extratos supercríticos. E por fim, os resultados e discussões da análise de atividade antioxidante.

4.1 CARACTERÍSTICAS DAS PARTÍCULAS E DO LEITO USADOS NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

O diâmetro médio das partículas foi de $7,92 \times 10^{-4}$ m, a densidade real das partículas de $769,23 \text{ kg.m}^{-3}$, a densidade aparente do leito de $256,42 \text{ kg.m}^{-3}$ e a porosidade do leito de 0,67. O teor de umidade das inflorescências da *Musa paradisíaca* L. secas foi de $8,50 \pm 0,51$ %.

4.2 EFEITOS DA PRESSÃO E TEMPERATURA NO RENDIMENTO DE EXTRATO DE INFLORESCÊNCIAS *Musa Paradisíaca* L. UTILIZANDO CO₂ SUPERCRÍTICO E PROPANO COMPRIMIDO COMO SOLVENTE.

A FIGURA 7 mostra os extratos obtidos pela extração utilizando CO₂ supercrítico e propano comprimido.

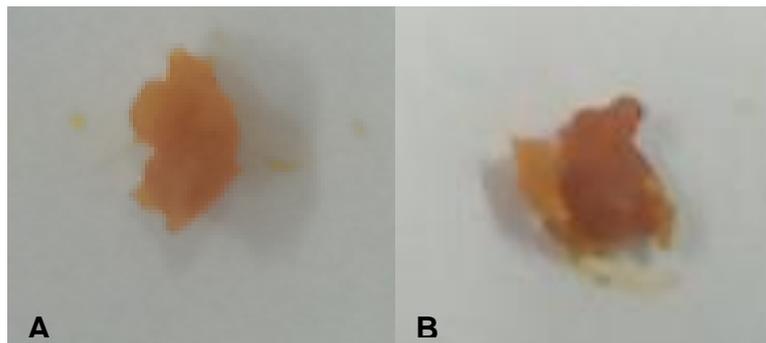


FIGURA 7 – EXTRATOS DE INFLORESCÊNCIAS DE *Musa paradisiaca* L. (A) OBTIDO COM CO₂ SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE (B) OBTIDO COM PROPANO COMPRIMIDO COMO SOLVENTE

A TABELA 4 apresenta as condições experimentais utilizadas na obtenção dos extratos das inflorescências da *Musa paradisiaca* L. usando CO₂ supercrítico e propano comprimido como solventes, bem como os rendimentos obtidos em cada processo. O rendimento da extração foi calculado no final do tempo de extração (180 min) para permitir a comparação direta entre os resultados obtidos nas diferentes condições experimentais. Os resultados obtidos nas extrações foram comparados com os valores obtidos com éter de petróleo em um aparelho Soxhlet (visto que é a metodologia oficial para determinação de extrato etéreo), os quais também podem ser visualizados na TABELA 4.

TABELA 4 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E DE EXTRAÇÃO DE INFLORESCÊNCIAS DE *Musa paradisíaca* L. COM CO₂ SUPERCRÍTICO, PROPANO COMPRIMIDO E ÉTER DE PETRÓLEO, COMO SOLVENTES.

Ensaio	Solvente	T (°C)	P(MPa)	Rendimento ^a (%)	Tempo de Extração (min)	Porcentagem de extração ^b (%)
1	CO ₂	40	15	1,74	180	42,34
2	CO ₂	80	15	0,43	180	10,46
3	CO ₂	40	25	3,60	180	87,59
4	CO ₂	80	25	2,54	180	61,80
5	CO ₂ ^c	60	20	1,84 ± 0,12	180	44,77
6	Propano	35	3	2,57	180	62,53
7	Propano	65	3	2,91	180	70,80
8	Propano	35	10	2,50	180	60,83
9	Propano	65	10	3,14	180	76,40
10	Propano ^c	50	6,5	2,85 ± 0,20	180	69,34
11	Éter de Petróleo ^c	-	-	4,11 ± 0,02	360	100,00

^a (massa de extrato dividida pela massa de material seco no leito) x 100.

^b (massa de extrato obtida na extração com solvente pressurizado no final do tempo total de extração dividida pela massa de extrato obtido com éter de petróleo) x100.

^c Valores médios e desvio padrão da triplicata.

A extração com éter de petróleo resultou em um rendimento de extração de 4,11% em peso em relação ao material seco alimentado ao extrator. O maior rendimento de extração utilizando CO₂ como solvente (3,60% em peso) foi obtido a uma pressão de 25 MPa e 40°C, correspondente aos valores de maior pressão e menor temperatura estudadas.

O rendimento mais baixo (0,43%) foi obtido utilizando CO₂ como solvente na condição de 15 MPa e 80°C, correspondente à pressão mais baixa e a temperatura mais alta. É importante mencionar que a densidade crítica do CO₂ é de 466,06 kg.m⁻³, e na condição de menor rendimento a densidade do solvente é de 427,15 kg.m⁻³ (como mostrado na TABELA 10), mais baixa do que a densidade crítica de CO₂. Assim, o menor rendimento resulta provavelmente da baixa solubilidade do extrato e também das baixas taxas de transferência de massa durante a extração (MESOMO *et al*, 2012; CZAIKOSKI *et al*, 2015 a).

Para a resposta rendimento de extrato apresentada na TABELA 4, para as extrações com CO₂ supercrítico, foram calculados os coeficientes de regressão e os desvios padrão, apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA RENDIMENTO DE EXTRATO DE INFLUORESCÊNCIAS DE BANANA USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE.

Fonte de variação	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t (3)	p
Média	2,04	0,08	23,97	0,00
(X ₁) Temperatura (°C)	-0,59	0,11	-5,27	0,01
(X ₂) Pressão (MPa)	0,99	0,11	8,83	0,00
(X ₁) x (X ₂)	0,06	0,11	0,56	0,62*

*Efeito não significativo com 95% de confiança (p>0,05).

A equação 14 descreve o modelo empírico codificado obtido para o rendimento de extratos das inflorescências obtidos com CO₂ supercrítico (Y₁), na faixa das condições estudadas. O parâmetro não significativo foi adicionado a falta de ajuste para a análise de variância (ANOVA), apresentada na TABELA 6.

$$Y_1 = 2,04 - 0,59x_1 + 0,99x_2 \quad (14)$$

A análise de variância (ANOVA - Tabela 6) foi utilizada para verificar se o modelo de regressão linear dos dados experimentais da resposta rendimento, Equação (14), apresenta significância estatística, ao nível de 95% de confiança. Foram calculados os parâmetros estatísticos pelo teste de Fisher, ou teste F, e o coeficiente de determinação (R²).

TABELA 6 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA AVALIAÇÃO DA SIGNIFICÂNCIA ESTATÍSTICA DO MODELO PARA O RENDIMENTO GLOBAL DA EXTRAÇÃO DAS INFLORESCÊNCIAS DA *Musa paradisiaca* L. USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE.

Causa de variação	Soma Quadrática	GL	Média Quadrática	F Calculado	F Tabelado
Falta de ajuste	5,36	3	1,79	35,38	9,28
Erro puro	0,15	3	0,05		
Total	5,51	6			

R² = 0,97

Pela análise da TABELA 6, verifica-se que o modelo é validado estatisticamente a 95% de confiança, pois apresenta o valor de $F_{\text{calculado}}$ (35,38) maior que o F_{tabelado} (9,28). O coeficiente de determinação do modelo R^2 (0,97) sugere que a regressão explica 97% do total de variação nas condições estudadas. Isso indica que existe uma boa concordância entre os valores preditos pelo modelo e os observados experimentalmente,

A partir do modelo foi possível a construção da superfície de resposta apresentada na FIGURA 8. A superfície evidencia o efeito negativo da temperatura e o efeito positivo na pressão sob o rendimento do extrato.

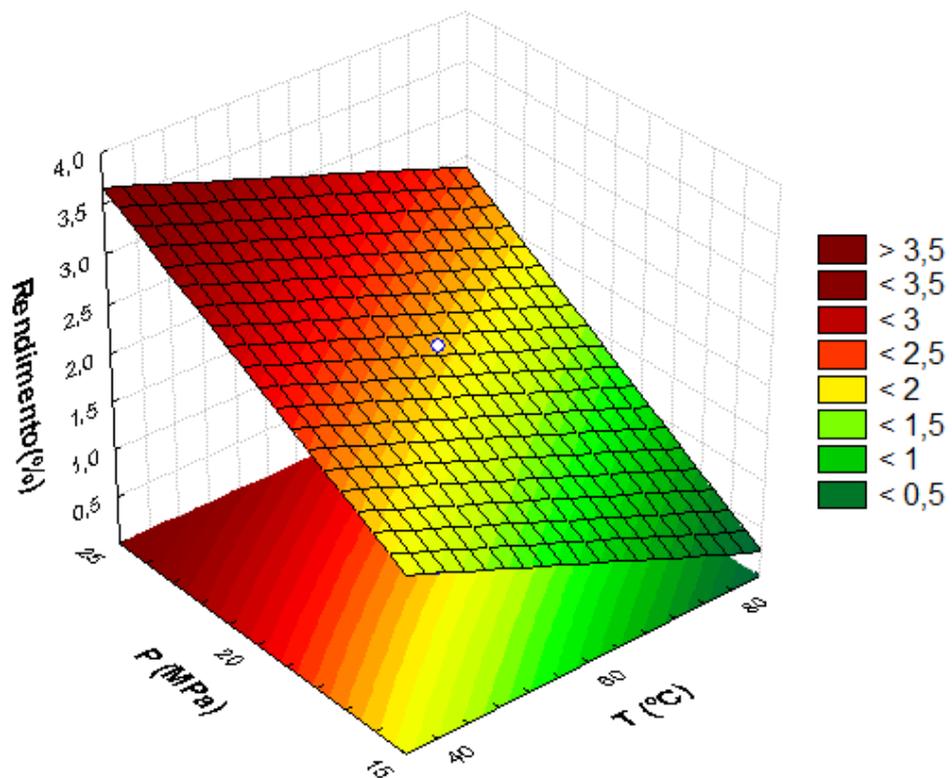


FIGURA 8- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O RENDIMENTO DE EXTRATO DAS INFLORESCÊNCIAS DA *Musa paradisiaca* L. OBTIDOS USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE EM RELAÇÃO À TEMPERATURA E PRESSÃO.

Para a resposta rendimento de extrato, apresentada na TABELA 4, das extrações com propano comprimido, foram calculados os coeficientes de regressão e os desvios padrão, apresentados na TABELA 7. O efeito pressão não foi

significativo ($p < 0,05$) e ($p < 0,10$) e os modelos não foram validados, então foi ignorado para a construção do modelo com 90% de confiança.

TABELA 7 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA RENDIMENTO DOS EXTRATOS DAS INFLORESCÊNCIAS DA *Musa paradisiaca* L USANDO PROPANO COMPRIMIDO COMO SOLVENTE.

Fonte de variação	Coefficiente de regressão	de Erro padrão	t (4)	p
Média	2,81	0,06	48,14	0,00*
(X ₃) Temperatura (°C)	0,25	0,07	3,17	0,03*
(X ₃) x (X ₄)	0,08	0,07	0,97	0,39

*Efeito significativo com 90% de confiança ($p < 0,10$).

A equação 15 descreve o modelo empírico codificado obtido para o rendimento de extratos das inflorescências obtidos com propano comprimido (Y_2), na faixa das condições estudadas. O parâmetro não significativo foi adicionado a falta de ajuste para a análise de variância (ANOVA), apresentada na TABELA 8.

$$Y_2 = 2,81 + 0,25x_3 \quad (15)$$

A análise de variância (ANOVA - Tabela 8) foi utilizada para verificar se o modelo de regressão linear para os dados experimentais da resposta rendimento, Equação (15), apresenta significância estatística, ao nível de 90% de confiança. Foram calculados os parâmetros estatísticos pelo teste de Fisher, ou teste F, e o coeficiente de determinação (R^2).

TABELA 8 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA AVALIAÇÃO DA SIGNIFICÂNCIA ESTATÍSTICA DO MODELO PARA O RENDIMENTO GLOBAL DOS EXTRATOS DAS INFLORESCÊNCIAS DA *Musa paradisiaca* L. USANDO PROPANO COMPRIMIDO COMO SOLVENTE.

Causa de variação	Soma Quadrática	GL	Média Quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Falta de ajuste	0,26	2	0,10	5,51	4,32
Erro puro	0,10	3	0,02		
Total	0,36	5			

Observação: $R^2 = 0,73$

Pela análise da TABELA 8, verifica-se que o modelo é validado estatisticamente a 90% de confiança, pois apresenta o valor de $F_{\text{calculado}}$ (5,52) maior que o F_{tabelado} (4,32). O coeficiente de determinação do modelo $R^2(0,73)$ sugere que a regressão explica apenas 73% do total de variação. Isso indica que não existe uma boa concordância entre os valores previstos pelo modelo e os observados experimentalmente nas condições estudadas.

Para extrações usando propano comprimido como solvente, o efeito da temperatura é significativo e o efeito da pressão é não significativo nas condições experimentais estudadas, pois nessas condições o líquido comprimido sofre pouca alteração na densidade com as variações de pressão do experimento, conforme pode ser observada na TABELA 11. A temperatura tem um efeito positivo sobre o rendimento, quando a pressão se mantém constante. Resultados semelhantes em relação aos efeitos da pressão e temperatura em extrações com matrizes vegetais utilizando propano pressurizado foram obtidos nos trabalhos realizados por Corso et al. (2010), ao estudarem a extração de óleo de semente de gergelim; no trabalho de Pederssetti et al. (2011) ao estudarem a extração do óleo de canola com propano pressurizado e por Pessoa (2013) ao estudar a extração de óleo de polpa de pequi utilizando propano subcrítico. Isso é devido ao fato de que a solubilidade do solvente na região subcrítica o fator dominante é a temperatura e não a pressão.

A influência da temperatura em relação ao rendimento da extração acontece devido a solubilidade e, esta é influenciada pela combinação de dois efeitos a densidade do solvente e pressão de vapor do soluto: onde um aumento na temperatura provoca uma elevação de pressão de vapor do soluto, o que aumenta sua solubilidade no solvente. Por outro lado, provoca também a redução da densidade do solvente e conseqüentemente a redução da solubilidade (GALVÃO, 2001). Como estes efeitos sobre a solubilidade do soluto no fluido são antagônicos, a influência da temperatura é considerada complexa (JAHN, 2004).

4.3 CURVAS GLOBAIS DE EXTRAÇÃO: ENSAIOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM CINÉTICA

Para melhorar a compreensão dos fenômenos envolvidos nos processos de extração das inflorescências de *Musa Paradisiaca* L., em extrator de leito fixo usando CO₂ supercrítico e propano comprimido como solventes, os dados cinéticos foram obtidos sob diferentes condições de pressão e temperatura. Os parâmetros cinéticos do modelo, os valores de densidade e viscosidade do CO₂ supercrítico e do propano comprimido, nas condições experimentais estudadas, são apresentados nas TABELAS 9, 10 e 11. O número de Reynolds (Re) para todas as condições experimentais foi calculado e os valores obtidos na faixa de 14 a 50.

TABELA 9 – VAZÃO MÁSSICA DOS EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO COM PROPANO COMPRIMIDO E CO₂ SUPERCRÍTICO.

T (°C)	P (MPa)	Densidade (kg.m ⁻³) ^a	\dot{q} [g.min ⁻¹]
Propano 5	3	526,92	1,05
	10	539,37	1,08
	6,5	533,48	1,07
CO ₂ 5	15	977,38	1,96
	25	1020,30	2,04
	20	1000,70	2,00

^a Valores obtidos em Linstrom e Mallard (2011).

TABELA 10 - PARÂMETROS AJUSTADOS DO MODELO CINÉTICO PARA AS EXTRAÇÕES UTILIZANDO CO₂ SUPERCRÍTICO.

T (°C)	P (MPa)	Densidade (kg.m ⁻³) ^a	Viscosidade (Pa.s)x10 ⁵ ^a	y^{Sat}	x_m	K	%DA
40	15	780,23	6,7739	0,003689	0,55	123,71	13,68
80	15	427,15	3,2488	0,000514	0,55	250,00	73,96
40	25	879,49	8,6627	0,004992	0,55	3,64	5,04
80	25	686,22	5,6030	0,006001	0,55	27,36	2,95
60	20	723,68	6,0042	0,002615	0,55	13,76	9,03

^a Valores obtidos em Linstrom e Mallard (2011).

y^{Sat} = fração mássica do soluto em fase fluida saturada; x_m = fração mássica na primeira monocamada; K =coeficiente de equilíbrio de sorção; %DA=desvio absoluto

TABELA 11 - PARÂMETROS AJUSTADOS DO MODELO CINÉTICO PARA AS EXTRAÇÕES UTILIZANDO PROPANO COMPRIMIDO

T (°C)	P (MPa)	Densidade (kg.m ⁻³) ^a	Viscosidade (Pa.s)x10 ⁵ ^a	y^{Sat}	x_m	K	%DA
35	3	482,62	9,1227	0,0216	0,41	1260,03	1,89
35	10	502,16	10,397	0,0254	0,42	2063,23	1,56
65	3	422,35	6,3701	0,0183	0,40	125,58	1,90
65	10	459,57	7,9608	0,0239	0,39	81,37	2,02
50	6,5	470,38	8,4695	0,0219	0,41	202,32	0,78

^a Valores obtidos em Linstrom e Mallard (2011).

y^{Sat} = fração mássica do soluto em fase fluida saturada; x_m = fração mássica na primeira monocamada; K=coeficiente de equilíbrio de sorção; %DA=desvio absoluto.

A FIGURA 9 apresenta os valores experimentais e os valores calculados a partir do modelo cinético ajustado. O modelo cinético descreve adequadamente os resultados experimentais para o processo de extração das inflorescências da *Musa Paradisiaca* L. em extrator de leito fixo usando CO₂ supercrítico sob condições diferentes, tal como pode ser observado na Figura 9. No entanto a dispersão dos dados experimentais como pode ser visualizado nas curvas faz com que os valores do desvio absoluto (%DA) sejam maiores. Além de que no caso do Ensaio 2 que possui o maior %DA, o baixo rendimento da extração contribuiu ainda mais para o aumento do %DA.

A FIGURA 10 apresenta os valores experimentais e os valores calculados a partir do modelo cinético ajustado. O modelo cinético descreve adequadamente os resultados experimentais para o processo de extração das inflorescências da *Musa Paradisiaca* L. em extrator de leito fixo usando propano comprimido, sob condições diferentes, tal como pode ser observado na Figura 10, e também pelos baixos valores de desvio absoluto (%DA), mostrados na TABELA 12.

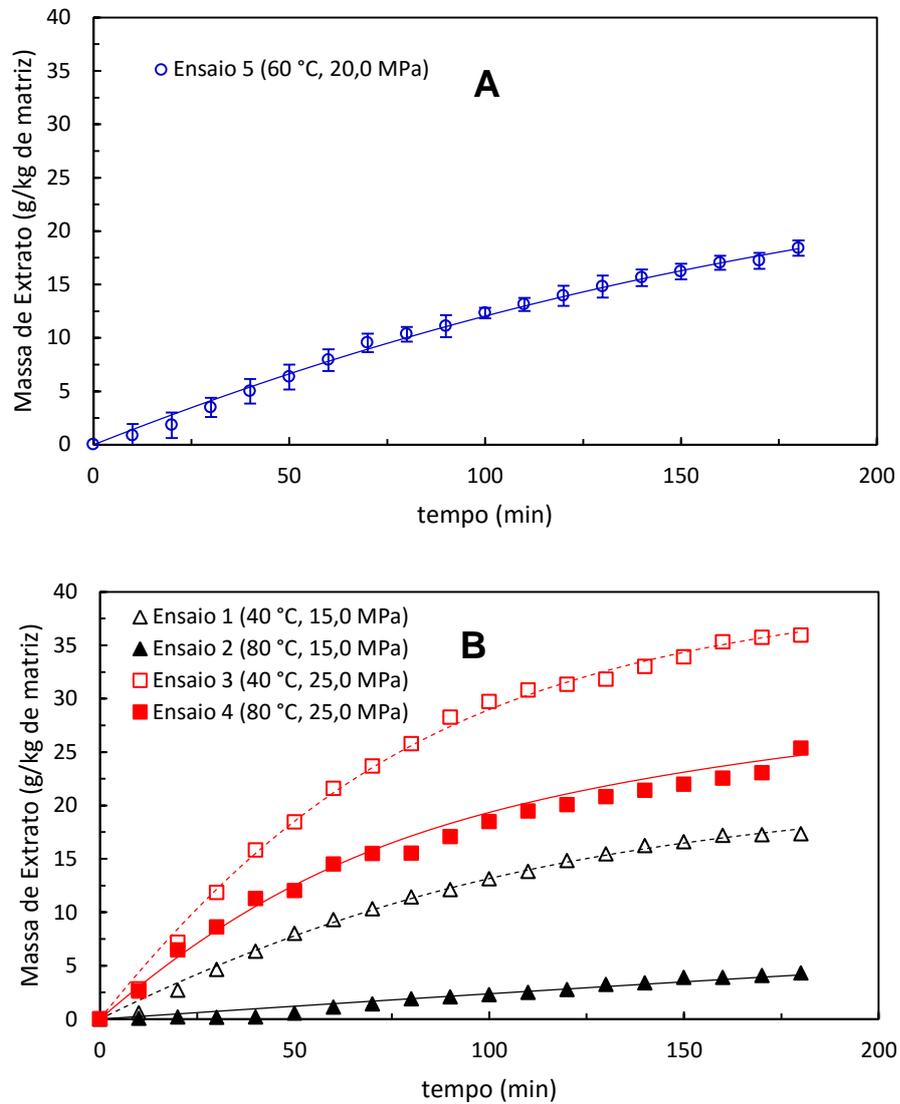


FIGURA 9 - CINÉTICA DE MODELO DAS EXTRAÇÕES UTILIZANDO CO₂ SUPERCRTICO COMO SOLVENTE (A) PONTO CENTRAL COM AS MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO (B) DEMAIS CONDIÇÕES.

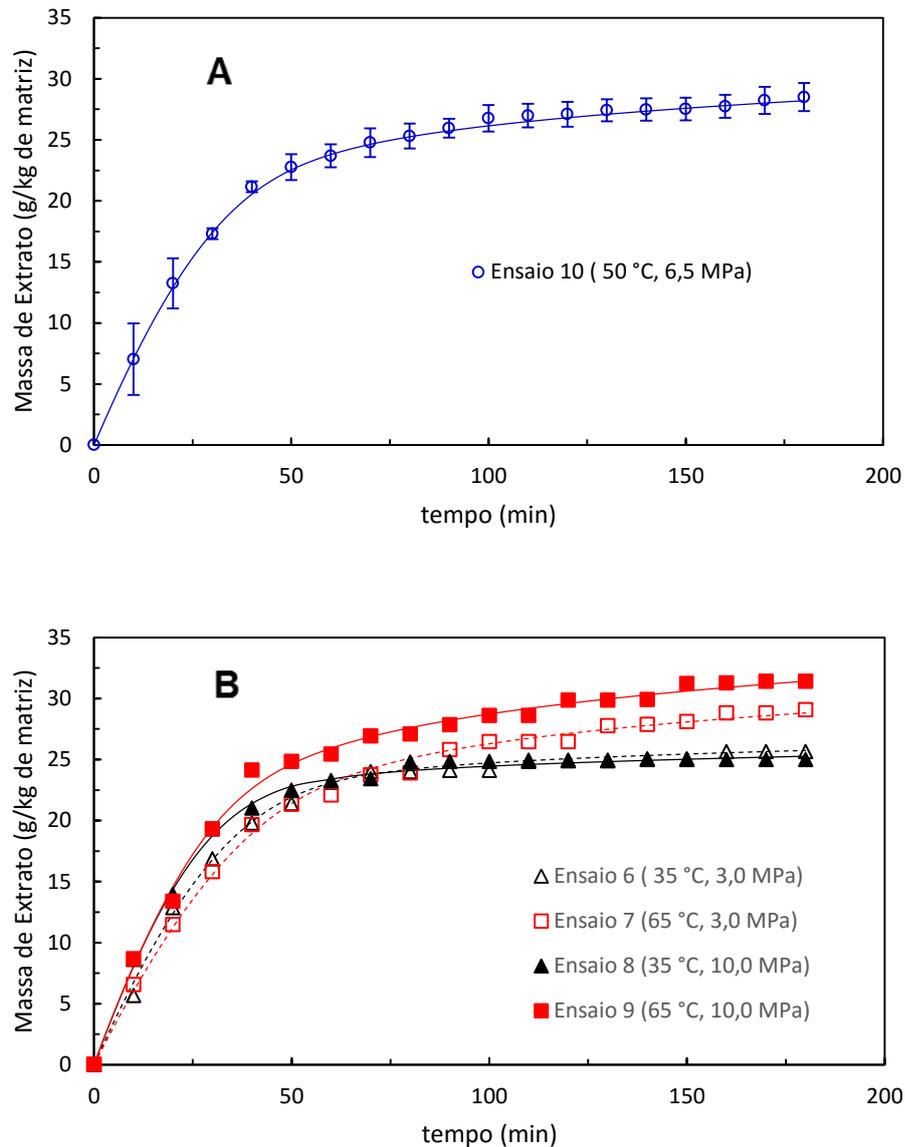


FIGURA 10 - CINÉTICA DE MODELO DAS EXTRAÇÕES UTILIZANDO PROPANO COMPRIMIDO COMO SOLVENTE (A) PONTO CENTRAL COM AS MÉDIAS E DESVIO-PADRÃO (B) DEMAIS CONDIÇÕES.

Pode ser observado na FIGURA 9 que a maior taxa de extração ocorreu sob as condições de 40°C e 25 MPa (Ensaio 3), durante a todo o período de extração. Assim, esta é a condição mais eficiente, proporcionando uma alta taxa inicial e o maior rendimento final de extração. As curvas obtidas para a extração com CO₂ supercrítico mostram o comportamento típico de curvas de extração, usando um fluido supercrítico.

A partir das curvas cinéticas com propano comprimido (FIGURA 10) pode-se observar que a maior taxa de extração inicial foi obtido sob as condições de 65 °C e 10,0 MPa (Ensaio 9), que continua a ser o mais elevado e eficiente até ao final do processo. Quase toda a extração ocorre durante os primeiros 40 min do processo e durante este período, a taxa de extração aumentou quase linearmente ao longo do tempo, devido à transferência de massa ser facilitada pelo o extrato presente na superfície das partículas (SPARKS *et al*, 2006). Depois de 40-80 min, a massa do extrato obtido permaneceu praticamente constante (ou aumentada linearmente), com nenhum aumento significativo no rendimento da extração. Após este período, a massa extraída aumentou lentamente e manteve-se constante até o final do processo. As curvas obtidas mostram o comportamento típico de curvas de extração, usando um fluido supercrítico, no entanto, em algumas condições a segunda fase (FER) não foi observada experimentalmente, assim o fenômeno de transferência de massa passa da convecção (CER) diretamente para a difusão (DC).

A FIGURA 11 apresenta a cinética de modelo das extrações do Ensaio 3 e do Ensaio 9 que representam as condições de maior rendimento e de taxa de extração para cada um dos solventes estudados.

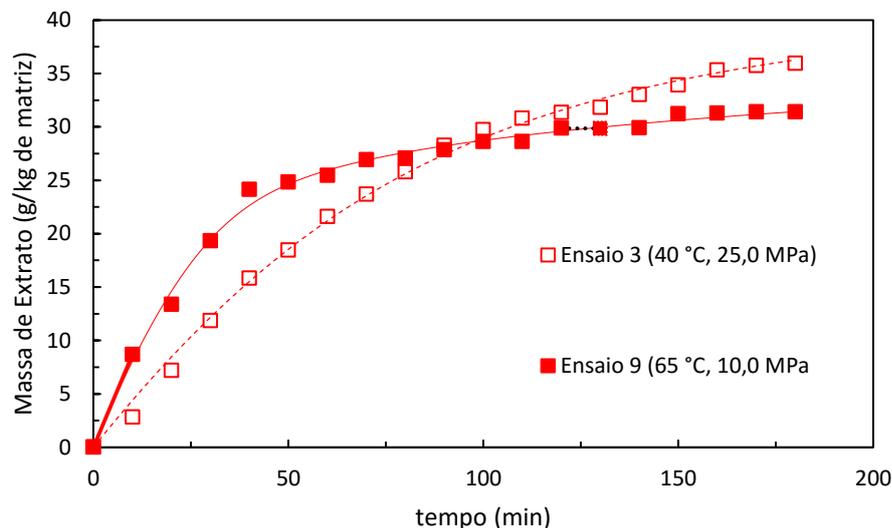


FIGURA 11 - CINÉTICA DE MODELO DAS EXTRAÇÕES PARA O ENSAIO 3 E ENSAIO 9.

Pela FIGURA 11 pode-se observar que o Ensaio 3 (40° C e 25 MPa) utilizando CO₂ supercrítico, na primeira hora de extração o rendimento obtido foi de

60 % da massa total de matriz utilizada no processo, e no final do segunda hora, o rendimento foi de 87 % da massa total. Para o Ensaio 9 (65° C e 10 MPa) utilizando propano comprimido, 81% massa total foi atingida durante a primeira hora, enquanto que 95 % da massa total foi obtida no final da segunda hora. Assim, extrações com propano comprimido nas condições estudadas foram mais rápidas do que as utilizando CO₂ supercrítico como solvente.

4.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EXTRATOS DE INFLORESCÊNCIAS DA *Musa paradisiaca* L.

Os compostos identificados e semi-quantificados pela análise descrita no item 3.6.2 das extrações da inflorescência da *Musa paradisiaca* L. utilizando CO₂ supercrítico e propano comprimido como solventes são apresentados na TABELA 12. A composição relativa das amostras está apresentada em ordem crescente do índice de Kovats calculado. Cabe destacar que neste trabalho é reportada pela primeira vez a composição química da fração volátil da inflorescência da *Musa paradisiaca* L.

No total foram identificados 16 compostos para a extração com CO₂ supercrítico, os quais representam aproximadamente 75,6 % da massa de extrato. Enquanto que, somente 6 compostos foram identificados na extração por propano comprimido, no qual estes representam aproximadamente 47,6 % da massa total do extrato. A extração utilizando propano comprimido foi mais seletiva do que a empregando-se o CO₂ supercrítico, uma vez que, o propano comprimido só conseguiu extrair os compostos mais lipofílicos das inflorescências da *Musa Paradisiaca* L.

TABELA 12 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%) DA FRAÇÃO VOLÁTIL DOS EXTRATOS DAS INFLORESCÊNCIAS DA *Musa paradisiaca* L.

Compostos	TR (min)	IK ^a	IK ^b	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5 ^c	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10 ^c
Docosane	9,76	2200	2200	2,91	0,83	0,79	0,93	1,59±0,01	-	-	-	-	-
3,6,9-Pentacosatriene	12,72	2477	2479	2,09	2,26	2,17	1,88	1,68±0,41	-	-	-	-	-
Pentacosane	13,16	2502	2500	11,12	9,72	10,98	9,30	8,89±0,56	-	-	-	-	-
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	13,99	2551	2553	1,32	1,35	0,33	0,18	1,39±0,26	-	-	-	-	-
Methyl 2-hydroxy-2-(3-nitrophenyl)-2-(4-nitrophenyl)-acetate	16,16	2679	2677	11,50	8,96	11,17	9,48	9,45±1,29	-	-	-	-	-
Heptacosane	16,58	2703	2700	8,63	5,89	8,57	7,31	6,91±0,77	-	-	-	-	-
3,6,9-Nonacosatriene	19,53	2881	2882	10,61	6,13	9,69	8,22	8,33±0,86	-	-	-	-	-
Nonacosane	19,87	2901	2900	2,39	1,35	2,33	2,01	2,00±0,23	-	-	-	-	-
10-Hentriacontene	22,76	3082	3081	10,27	4,82	9,62	8,19	8,94±0,52	-	-	-	-	-
2,3,4,7,9-Pentabromodibenzofuran	22,85	3088	3088	0,94	0,47	0,91	0,82	0,87±0,06	-	-	-	-	-
Stigmasterol	25,44	3258	3248	0,60	1,05	0,86	1,07	1,38±0,20	2,33	3,74	3,08	3,26	2,21±0,29
5,13-Dimethyldotriacontane	25,80	3282	3281	4,25	1,92	4,32	4,04	4,16±0,24	-	-	-	-	-
γ-Sitosterol	26,31	3317	3351	1,19	1,49	1,65	1,71	2,20±0,77	2,29	3,18	2,79	2,97	2,08±0,22
7,23-Dimethyltritriacontane	27,11	3371	3372	5,33	3,96	5,06	4,70	7,46±2,22	9,20	16,32	14,86	16,53	13,70±1,53
Lup-20(29)-en-3-one	27,33	3386	3384	11,54	7,23	10,77	9,63	14,56±2,68	15,39	27,71	25,02	29,29	23,57±2,40
Stigmast-5-en-3beta-ol	27,67	3409	3048	0,27	0,89	0,51	0,69	0,52±0,11	2,65	2,07	1,94	1,81	2,19±0,34
Naphtho[1,2-k]fluoranthene	28,06	3432	3432	-	-	-	-	-	3,21	1,63	2,50	1,87	2,21±1,18
TOTAL				84,96	58,29	79,73	70,15	80,32±1,31	35,06	54,64	47,69	53,86	45,96±4,62

TR, tempo de retenção.

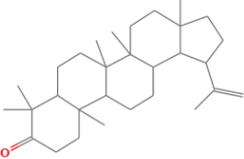
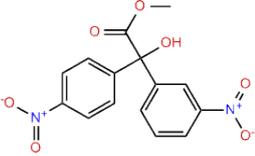
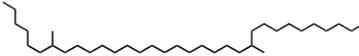
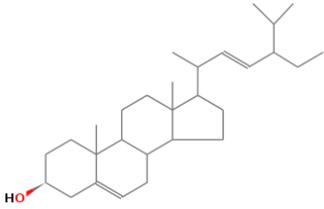
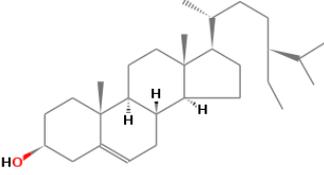
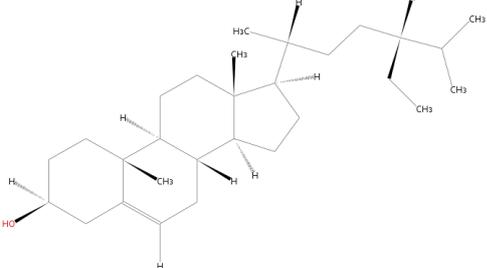
^a Índice de Kovats calculado.^b Índice de Kovats da literatura (Pherobase e Leffingwell) .^c Valores médios e desvio padrão de triplicata.

-, não detectado.

Os principais compostos identificados nos extratos com CO₂ supercrítico foram Lup-20(29)-en-3-one (11,37 %), Methyl 2-hydroxy-2-(3-nitrophenyl)-2-(4-nitrophenyl)-acetate (10,00 %), Pentacosane (9,81 %), 3,6,9-Nonacosatriene (8,55%), 10-Hentriacontene (8,46 %), 7,23-Dimethyltrtriacontane (5,66 %). Alguns fitoesteróis também foram identificamos como o Stigmasterol (1,05 %), o γ -sitosterol (1,74 %) e o Stigmast-5-en-3beta-ol (0,56 %).

Para os extratos com propano comprimido os principais compostos foram Lup-20(29)-en-3-one (24,02 %) e o 7,23-Dimethyltrtriacontane (14,00 %). Os fitoesteróis também estavam presentes, Stigmasterol (2,71 %), to γ -sitosterol (2,49 %) o Stigmast-5-en-3beta-ol (2,14 %) . A baixa quantidade dos compostos identificados para o extrato pode estar relacionada com a presença de grande quantidade de ceras presente no extrato de alto peso molecular, que podem não ter sido identificadas pela coluna e/ou não tenham sido detectados porque possuíam tempo de retenção maior que a faixa estudada.

TABELA 13 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS ENCONTRADOS NOS EXTRATOS OBTIDOS DE INFLORESCÊNCIAS DE *Musa paradisíaca* L.

Compostos	Formula estrutural
Lup-20(29)-en-3-one	
Methyl 2-hydroxy-2-(3-nitrophenyl)-2-(4-nitrophenyl)-acetate	
Pentacosane	
3,6,9-Nonacosatriene	
10-Hentriacontene	
7,23-Dimethyltrtriacontane	
Stigmasterol	
γ-sitosterol	
Stigmast-5-en-3beta-ol	

O composto Lup-20(29)-en-3-one (Lupenone) obtido de extratos de *Erica multiflora*, uma planta medicinal da região do Mediterrâneo possui possíveis agentes terapêuticos para o tratamento de doenças de hipopigmentação (ACTON, 2013). Este composto foi identificado em todos os extratos obtidos, sendo o composto principal identificado nos extratos com propano comprimido, em mais de 15 %. O calculo da ANOVA foi realizado para avaliar o efeito das variáveis pressão e temperatura sobre a resposta da porcentagem de Lupenone nas extrações com CO₂ supercrítico e propano comprimido como solventes. No entanto, para ambos os solventes os efeitos de temperatura e pressão não foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$), em termos de resposta de Lupenone.

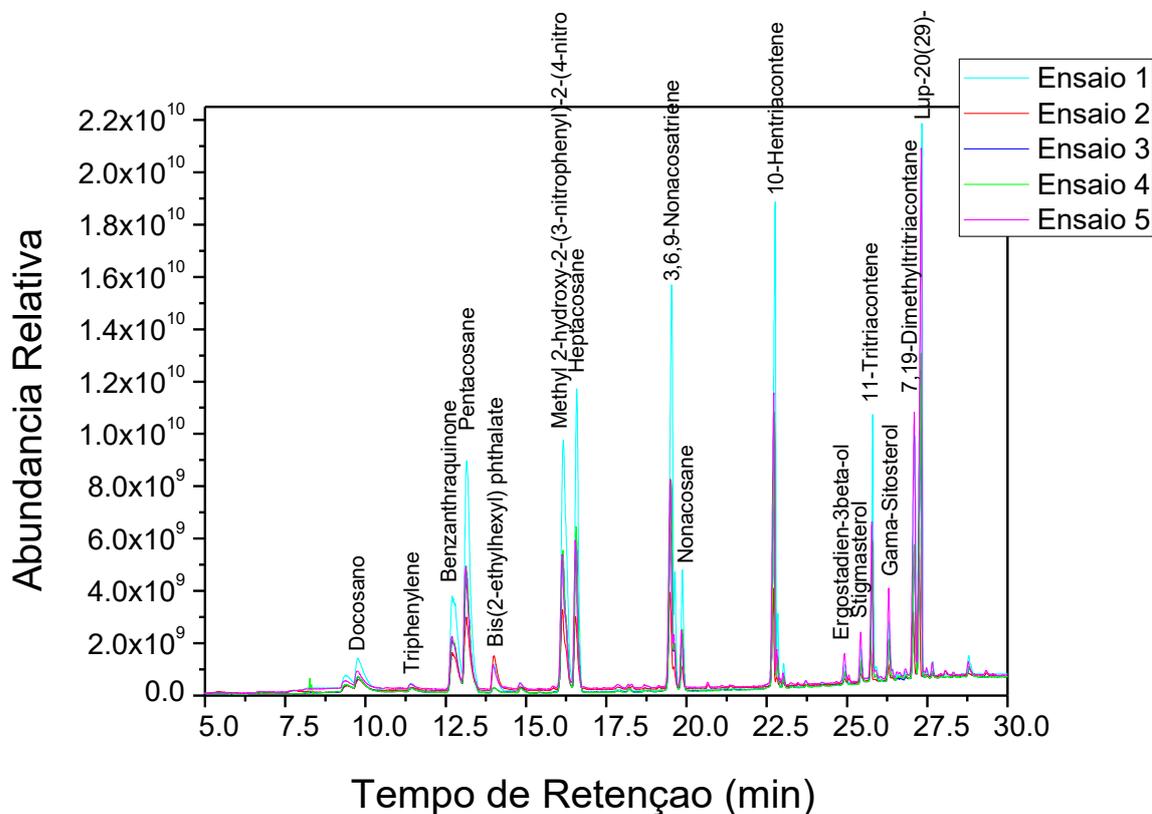


FIGURA 12 – CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS OBTIDOS DE INFLORESCÊNCIAS DA *Musa paradisiaca* L. OBTIDOS COM CO₂ SUPERCRITICO.

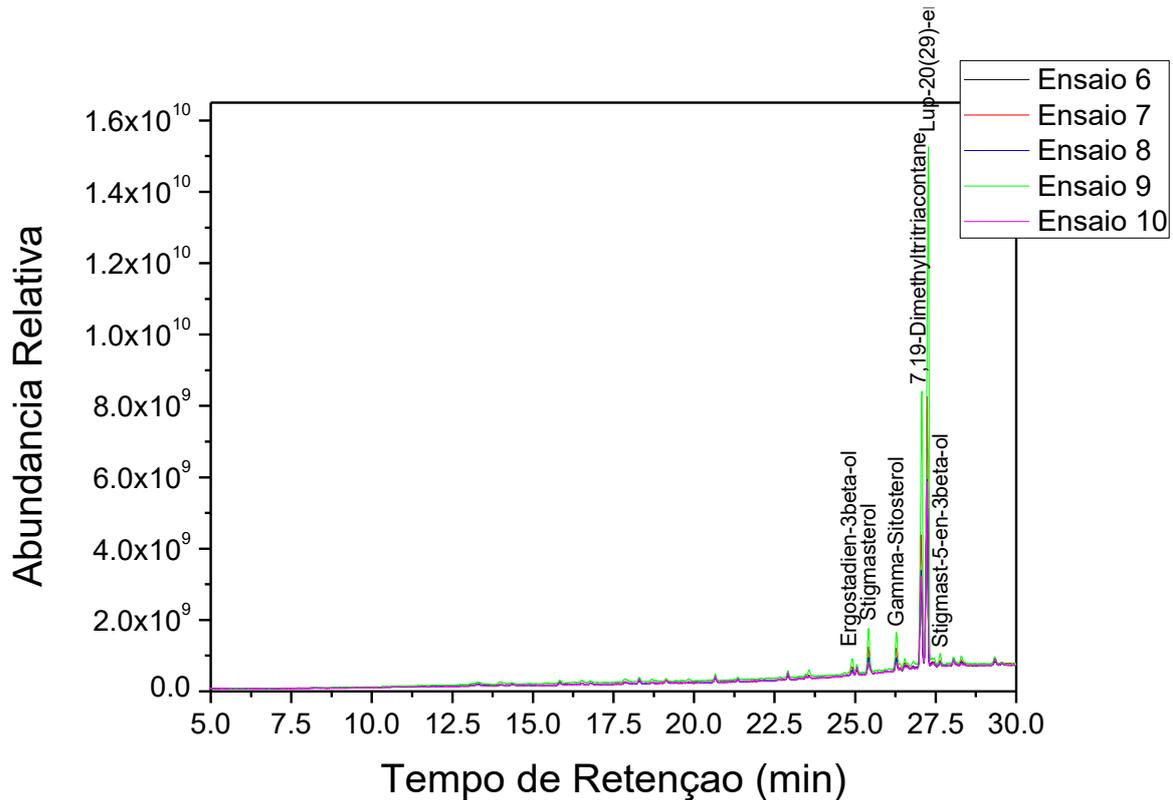


FIGURA 13 – CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS OBTIDOS DE INFLORESCÊNCIAS DA *Musa paradisiaca* L. OBTIDOS COM PROPANO COMPRIMIDO.

Estudos demonstraram que o composto γ -Sitosterol isolado de fontes vegetais, possui atividade antiperiglicêmica (BALAMURUGAN et al., 2012). Este composto foi identificado em todos os extratos obtidos com os diferentes solventes. O cálculo da ANOVA foi realizado para avaliar o efeito das variáveis pressão e temperatura sobre a resposta da porcentagem de γ -Sitosterol nas extrações com CO_2 supercrítico e propano comprimido como solventes. No entanto para ambos os solventes os efeitos de temperatura e pressão não foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$), em termos de resposta de γ -Sitosterol.

O Stigmasterol, o γ -Sitosterol e o Stigmast-5-en-3beta-ol são conhecidos por diminuir os níveis plasmáticos do LDL (Lipoproteínas de baixa densidade) tendo efeitos na diminuição do colesterol (RUDKOWSKA, 2010).

4.5 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS OBTIDOS DE INFLORESCÊNCIAS DA *Musa paradisiaca* L.

A TABELA 14 mostra a média e o desvio padrão calculados para a atividade antioxidante total, expressa em mg de α -tocoferol por g de extrato, para os extratos das inflorescências de *Musa paradisiaca* L. obtidos em diferentes condições de temperatura e pressão usando CO₂ supercrítico e propano comprimido como solventes. Os resultados foram analisados estatisticamente e os efeitos da pressão e temperatura foram significativos ($p < 0,1$) para faixas de condições estudadas.

TABELA 14 - ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS OBTIDOS DE INFLORESCÊNCIAS DE *Musa paradisiaca* L.

Condições	AA ^a (mg de α -tocoferol/g _{extrato})
Ensaio 1 (40 °C; 15,0 MPa)	3290,88 \pm 14,33
Ensaio 2 (80 °C; 15,0 MPa)	3314,53 \pm 17,37
Ensaio 3 (40 °C; 25,0 MPa)	3475,44 \pm 10,54
Ensaio 4 (80 °C; 25,0 MPa)	3576,86 \pm 18,36
Ensaio 5 (60 °C; 20,0 MPa)	3346,71 \pm 22,76
Ensaio 6 (35°C; 3,0 MPa)	*
Ensaio 7 (65°C; 3,0 MPa)	34,32 \pm 0,58
Ensaio 8 (35°C; 10,0 MPa)	101,84 \pm 5,97
Ensaio 9 (65°C; 10,0 MPa)	43,98 \pm 3,88
Ensaio 10 (50°C; 6,5 MPa)	50,38 \pm 2,09

^a Atividade Antioxidante

* Não havia extrato suficiente para quantificação da atividade antioxidante

O extrato com atividade antioxidante total maior (3576,86 \pm 18,36 mg de α -tocoferol/g de extrato) foi obtido nas condições de maior pressão e maior temperatura estudadas para o CO₂ (Ensaio 4).

Em todas as condições os valores de atividade antioxidante dos extratos de CO₂ supercrítico foram maiores que as encontradas pelo mesmo método por: Mesomo et al (2012) para os extratos de Gengibre (*Zingiber officinale* R.) obtidos com CO₂ supercrítico (931.67 ± 2.51 mg de α-tocoferol/g de extrato), Czaikoski et al (2015a) para os extratos de *Eupatorium intermedium* obtidos com CO₂ supercrítico (293,47 ± 6,86 mg de α-tocoferol/g de extrato). Os extratos de *Campomanesia xanthocarpa* obtidos por Czaikoski et al (2015b) com CO₂ supercrítico nas condições de 80 °C / 15 MPa apresentaram um resultado próximo (3205.13 ± 6.98 α-tocoferol/g de extrato) com os encontrados para os extratos das inflorescências de *Musa paradisiaca* L. estudados.

O extrato com atividade antioxidante maior (101,84 ± 5,97 mg de α-tocoferol/g de extrato) foi obtido nas condições de maior pressão e menor temperatura estudadas para o propano comprimido (Ensaio 8).

A atividade antioxidante baixa dos extratos de *Musa paradisiaca* L. pode ser considerada baixa e este resultado pode ser atribuído, possivelmente, a polaridade do propano, o que resulta preferencialmente na extração de compostos apolares, tais como resinas, entre outros, os quais tem baixa atividade antioxidante (MENSOR et al., 2001).

Quando comparado os resultados da atividade antioxidante entre os dois solventes, a grande diferença apresentada pode ser atribuída a composição química dos compostos, onde os extratos obtidos com CO₂ supercrítico apresentou uma maior variedade de compostos identificados e em quantidade, que os extratos obtidos com o propano comprimido. Em relação aos quais compostos que apresentam atividade antioxidante é difícil identificar quais são devido a complexidade da matriz e para fazer sua identificação seria preciso isolar cada composto e analisar sua atividade antioxidante sozinho e/ou em sinergismo com os outros compostos.

Alguns estudos têm relatado que a atividade antioxidante é principalmente influenciada pelo método de determinação, e, assim, os resultados mostrados na literatura são de difícil comparação (EL-GHORAB; MANSOUR; EL-MASSRY, 2004; LEE; SHIBAMOTO, 2001; LEE; SHIBAMOTO, 2002).

4.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados apresentados nesse capítulo, verificou-se que as inflorescências de *Musa paradisíaca* L. proporcionam a obtenção de bons rendimentos de extratos por extração supercrítica, quando comparado com o processo tradicional por solvente orgânico (Soxhlet). O maior rendimento de extrato obtido utilizando CO₂ supercrítico foi na temperatura de 40 °C e pressão de 25,0 MPa (3,60 %). Para o propano comprimido o maior rendimento foi 3,14 %, obtido a 65 °C 10,0 MPa.

Com relação ao efeito das variáveis do processo, para o CO₂ supercrítico ambas as variáveis apresentaram efeitos significativos, sendo que a pressão produziu um efeito positivo e a temperatura um efeito negativo sob o rendimento nas faixas estudadas. Já para o propano apenas a temperatura apresentou efeito significativo sob o rendimento, sendo esse efeito positivo nas condições estudadas.

O estudo das curvas globais de extração possibilitou confirmar que as extrações realizadas neste trabalho apresentaram o comportamento típico dos processos de extração supercrítica. Ainda, foi possível verificar que a maior taxa de extração utilizando CO₂ supercrítico, foi na condição de menor temperatura e maior pressão (40°C e 25 MPa), durante a todo o período de extração. A partir das curvas cinéticas com propano comprimido foi possível observar que a maior taxa de extração inicial foi obtida sob as condições de 50 °C e 6,5 MPa que corresponde ao ponto central. No entanto, após 30 min, a maior taxa de extração é observada para a extração realizada a maior temperatura e pressão (65 °C e 10,0 MPa) que continua a ser a mais elevada e eficiente até ao final do processo. Quase toda a extração com o propano ocorre durante os primeiros 40 min do processo, sendo a extração com propano mais rápida que a do CO₂ supercrítico. Com relação ao modelo cinético aplicado, ele forneceu uma boa correlação para as curvas de extração experimentais para ambos os solventes empregados, mesmo com os dados para o CO₂ supercrítico serem mais dispersos.

A composição química dos extratos revelaram resultados interessantes, pois a composição foi diferente entre os extratos com CO₂ e propano comprimido, o que não costuma acontecer com outras matrizes vegetais estudadas. No total foram identificados 16 compostos para a extração com CO₂ supercrítico, representando aproximadamente 75,6 % da massa de extrato. Já somente 6 compostos foram identificados na extração por propano comprimido, no qual estes representam aproximadamente 47,6 % da massa total do extrato. O que se pode concluir é que a extração com propano foi mais seletiva, extraíndo somente compostos mais lipofílicos, devido esse solvente ser altamente apolar, extraíndo compostos cerosos e de alto peso molecular. Os compostos encontrados em maior quantidade nos extratos de CO₂ supercrítico foram: Lupenone, Methyl 2-hydroxy-2-(3-nitrophenyl)-2-(4-nitrophenyl)-acetate, Pentacosane, 3,6,9-Nonacosatriene, 10-Hentriacontene e 7,23-Dimethyltritriacontane; para os extratos obtidos com propano comprimido foram: Lupenone e 7,23-Dimethyltritriacontane. Alguns fitosteróis foram encontrados nos extratos obtidos com ambos os solventes: Stigmasterol, γ -sitosterol e Stigmast-5-en-3beta-ol.

Os baixos rendimentos de extrato obtidos em algumas das condições estudadas para ambos os solventes e eventuais percas impossibilitaram a avaliação da atividade biológica dos extratos por diferentes métodos. No entanto a atividade antioxidante total pode ser avaliada pelo método de redução do complexo fosfomolibdico. Onde os extratos de CO₂ apresentaram maior atividade antioxidante entre 3314,53 \pm 17,37 e 3576,86 \pm 18,36 mg de α -tocoferol/g de extrato. Já os extratos obtidos com propano comprimido apresentaram bem mais baixa atividade antioxidante entre 34,32 \pm 0,58 e 101,84 \pm 5,97 mg de α -tocoferol/g de extrato. Essa diferença pode ser explicada pela diferença na composição química dos extratos dos dois solventes onde possivelmente se deve a polaridade do propano, o que resulta preferencialmente na extração de compostos apolares, como resinas pigmentos, entre outros, os quais possuem baixa atividade antioxidante.

Diante do exposto, em relação ao rendimento os dois solventes apresentaram rendimentos máximos próximos com aproximadamente o CO₂ com um rendimento 13% maior em relação ao propano, no entanto deve-se considerar que a extração com propano possui uma taxa mais elevada e condições mais brandas de operação, o que seria interessante no ponto de vista econômico mesmo

o propano sendo mais caro. Assim nesses aspectos a extração da *Musa paradisíaca* L. com propano comprimido possui suas vantagens. No entanto os extratos com CO₂ apresentaram uma maior diversidade de compostos identificados e uma atividade antioxidante muito maior que os extratos com propano comprimido, portanto para essa finalidade o CO₂ em suas condições de rendimento máximo seria o solvente mais adequado.

5 CONCLUSÕES

O presente estudo apresenta resultados de extração de inflorescências de *Musa paradisiaca* L. utilizando CO₂ supercrítico (scCO₂) e propano comprimido como solventes. Os resultados mostraram bons rendimentos de extratos de inflorescências de *Musa paradisiaca* L. podem ser obtidos utilizando ambos fluidos como solventes. Os maiores rendimentos obtidos foram de 36,0 g de extrato/kg de inflorescências de *Musa paradisiaca* L. usando scCO₂ à 40 °C e 25,0 MPa e de 31,6 g de extrato/kg de inflorescências de *Musa paradisiaca* L. com propano comprimido a 65 °C e 10,0 MPa.

O modelo cinético aplicado neste trabalho apresentou uma boa correlação para as curvas experimentais tanto para o CO₂ supercrítico quanto para o propano comprimido. Em relação aos efeitos das variáveis, a pressão e a temperatura tiveram efeito significativo sobre o rendimento da extração com scCO₂, sendo que a pressão apresentou um efeito positivo e a temperatura um efeito negativo nas condições avaliadas. Para as extrações com propano comprimido apenas a temperatura teve efeito significativo sobre o rendimento de extração, com efeito positivo na faixa estudada.

A composição química dos extratos obtidos com scCO₂ foi identificada como sendo composta por: Lupenone, Methyl 2-hydroxy-2-(3-nitrophenyl)-2-(4-nitrophenyl)-acetate, Pentacosane, 3,6,9-Nonacosatriene, 10-Hentriacontene e 7,23-Dimethyltrtriacontane; para os extratos obtidos com propano comprimido foram: Lupenone e 7,23-Dimethyltrtriacontane. Alguns fitosteróis foram encontrados nos extratos obtidos com ambos os solventes: Stigmasterol, γ -sitosterol e Stigmast-5-en-3beta-ol. O propano comprimido foi capaz de extrair os compostos mais lipofílicos presentes nas inflorescências de *Musa paradisiaca* L.

A atividade antioxidante avaliada nos extratos obtidos com scCO₂ foi boa (entre 3314,53 \pm 17,37 e 3576,86 \pm 18,36 mg de α -tocoferol/g de extrato). No entanto, para o propano comprimido os valores de atividade observados pelo mesmo método foram baixos (34,32 \pm 0,58 e 101,84 \pm 5,97 mg de α -tocoferol/g de

extrato). Estes baixos valores de atividade antioxidante observados para os extratos obtidos com propano comprimido é causada possivelmente pela grande quantidade de compostos apolares extraídos por esse solvente, tais como resinas, entre outros, os quais possuem baixa atividade antioxidante.

De maneira geral, o estudo da obtenção de extratos de inflorescências da *Musa paradisiaca* L., principalmente utilizando scCO₂, demonstrou que as inflorescências possuem potencial para utilização no desenvolvimento de bioprodutos, devido aos altos rendimentos de extrato, classes e tipos de compostos identificados e atividade antioxidante medida.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito de diferentes tamanhos de partículas no rendimento e características dos extratos.
- Quantificar a atividade antioxidante por outros métodos como método do β -caroteno, que de acordo com a literatura se configura como um método bastante adequado para avaliar o potencial antioxidante de extratos constituídos na grande maioria por compostos apolares.
- Avaliar a atividade antimicrobiana dos extratos em fungos e bactérias.
- Avaliar a composição química e o potencial biológico de extratos de *Musa paradisíaca* L. obtidos com extração com ultrassom e com água pressurizada.
- Estudar a adição de co-solventes no processo de obtenção de extratos de *Musa paradisíaca* L.
- Realizar extrações sequenciais após a supercrítica e avaliar a composição dos extratos e atividade biológica.

REFERÊNCIAS

- ABAROUDI, K.; TRABELSI, F.; CALLOUD-GABRIEL, B.; RECANSENS, F. Mass transport enhancement in modified supercritical fluid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 38, 3505-3518, 1999.
- ACTON, Q.A. **Skin Cancer: New Insights for the Healthcare Professional**. Atlanta: ScholarlyBrief, 2013.
- AOAC. Official Methods of Analysis. **Association of Official Analytical Chemists International**, Arlington, 1999.
- AOCS. American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the A.O.C.S.** Fifth edition, U.S.A, 1998.
- BALAMURUGAN, R.; STALIN, A.; IGNACIMUTHU, S. Molecular docking of γ -sitosterol with some targets related to diabetes. Original. **Research Article European Journal of Medicinal Chemistry**, v.47, p.38-43, 2012.
- BASER, K.H.C.; BUCHBAUER, G. **Handbook of essencial oils: science, technology and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- BE-JEN WANG; YEN-HUI LIEN; ZER-RAN YU. Supercritical fluid extractive fractionation – study of the antioxidant activities of propolis. **Food Chemistry**. v.86, n. 2, p.237-243, 2004.
- BOVO, F. **Investigação das propriedades anti- inflamatória e antioxidante de extratos de inflorescências de *Musa. paradisíaca* L. em modelos experimentais *in vivo* e *in vitro*** Tese (Doutorado em ciências farmacêuticas) – Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- BRUM, L.F.W. **Obtenção e avaliação de extratos de folhas de eucalipto (*Eucalyptus dives*) como potenciais antioxidantes em alimentos**. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**. V.60, p.309–319, 1938.
- BRUNNER, G. **Gas extraction: an Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. 1 ed. Darmstadl: Steinkopff, 1994.
- BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, v.67, p.21–33, 2005.
- CARBERRY, J.J. and WENDEL, M.M. A computer model of the fixed bed catalytic reactor: The adiabatic and quasi-adiabatic cases. **AIChE Journal**, V. 9, p.129–133, 1963.

CARRILHO, E; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M. Fluidos supercríticos em química analítica. I. cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4, 2001.

COLEGATE, S. M.; MOLYNEUX, R. J. **Bioactive natural products: detection, isolation, and structural determination**. Boca Raton: CRC Press, 1993.

CORSO, M. P.; FAGUNDES-KLEIN, M. R.; SILVA, E. A.; CARDOZO-FILHO, L.; SANTOS, J. N.; FREITAS, L. S.; DARIVA, C. Extraction of sesame seed (*Sesamunindicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v.52, p.56-61, 2010.

CORTESI, A.; KIKIC, I.; ALESSI, P.; TURTOI, G.; GARNIER, S. Effect of chemical structure on the solubility of antioxidants in supercritical carbon dioxide: experimental data and correlation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, n. 2, p. 139-144, 1999.

CZAIKOSKI, K.; MESOMO, M.C.; SCHEER, A.P.; DALLA SANTA; O.R., QUEIROGA, C.L.; CORAZZA, M.L. Kinetics, composition and biological activity of *Eupatorium intermedium* flower extracts obtained from scCO₂ and compressed propane. **The Journal of Supercritical Fluids**. V.97, p. 145–153, 2015a.

CZAIKOSKI, K.; MESOMO, M.C.; KRUGER, R.L.; QUEIROGA, M.L.; CORAZZA, M.L. Extraction of *Campomanesia xanthocarpa* fruit using supercritical CO₂ and bioactivity assessments. **The Journal of Supercritical Fluids**, V.98, p. 79–85, 2015b.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DANH, L. T.; MAMMUCARI, R.; TRUONG, R.; FOSTER, N. Response surface method applied to supercritical carbon dioxide extraction of *Vetiveria zizanioides* essential oil. **Chemical Engineering Journal**, v.155, p.617-626, 2009.

DEL VALLE, J.M.; DE LA FUENTE, J.C. Supercritical CO₂ extraction of oil seeds: Review of kinetic and equilibrium models. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 46 p.131-160, 2006.

DIEHL, L.C.P. **Extração e fracionamento de compostos com princípios ativos de própolis usando o dióxido de carbono supercrítico**. 248 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

DUARTE-ALMEIDA, J. M.; SANTOS, R. J.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema β -caroteno/ácido linoleico e método de sequestro de radicais DPPH•. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 26(2), p. 446-452, 2006.

EL-GHORAB, A. H.; NAUMAN, M.; ANJUM, F. M.; HUSSAIN, S.; NADEEM, M. A comparative study on chemical composition and antioxidant activity of ginger (*Zingiber officinale*) and cumin (*Cuminum cyminum*). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.58, p.8231-8237, 2010.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPACNPS. p.212, 1997.

FAO - Food And Agriculture Organization Of The United Nations. **Banana market review 2013-2014**. Disponível em: <<http://www.fao.org/economic/est/est-commodities/bananas/en/>>. Acesso em: 22 out. 2014.

FENNER, R.; BETTI, A. H.; MENTZ, L. A.; RATES, S. M. K. Plantas utilizadas na medicina popular brasileira com potencial atividade antifúngica. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 42, n 3, p. 369-394, 2006.

FILLIPIS, F. M. **Extração com CO₂ supercrítico de óleos essenciais de Hon-sho e Ho-sho**: experimentos e modelagem. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

FREITAS L. S.; OLIVEIRA J. V.; DARIVA, C.; JACQUES R. A.; CARAMÃO, E. B. Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, p.2558-2564, 2008.

GALVÃO, L.E. **Extração do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* J. com CO₂ pressurizado**. Dissertação(Mestrado em Engenharia química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

GÁMEZ-MEZA, N. et al. Antioxidant activity in soybean oil of extracts from Thompson grape bagasse. **Journal of the American Oil Chemists Society, Chicago**, v. 76, n. 12, p. 1445-1447, 1999.

GARMUS, T. T.; PAVIANI, L. C.; QUEIROGA, C. L.; MAGALHÃES, P. M.; CABRAL, F. A. Extraction of phenolic compounds from pitanga (*Eugenia uniflora* L.) leaves by sequential extraction in fixed bed extractor using supercritical CO₂, ethanol and water as solvents. **Journal of Supercritical Fluids**, v.86, p.4-14, 2014.

GOMIDE, R. Operações com sistemas sólidos granulares, in: R. Gomide (Ed.), **Operações Unitárias**, vol. 1, Edição do autor, São Paulo, 1983.

GOTO, M., ROY, B.C., KODAMA, A. and HIROSE, T.. Modelling supercritical fluid extraction process involving solute-solid interaction. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.31, p.171–177, 1998.

HAMDAN, S.; DAOOD, H.G.; TOTH-MARKUS, M.; ILLÉS, V. Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane. **Journal of Supercritical Fluids**, v.44, p. 25–30, 2008.

HIERRO, M. T. G. **Temas Avanzados de Análisis Químicas**. Edinford S. A., Madrid, 1994.

HORIGOME, T.; SAKAGUCHI, E.; KISHIMOTO, C. Hypocholesterolaemic effect of banana (*Musa sapientum* L. var. Cavendishii) pulp in the rat fed on a cholesterol-containing diet. **British Journal of Nutrition**. v.68, p.231-244, 1992.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2013)). Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. 25(2), 1–88. Disponível em

<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/>. Acesso em 21 de set. 2015.

ILLÉS, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L.; THEN, M. Extraction of coriander seed oil by CO₂ and propane at super and subcritical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v.17, p.177-186, 2000.

ILLÉS, V.; SZALAI, O.; THEN, M.; DAOOD, H.; PERNECZKI, S. Extraction of hiprose fruit by supercritical CO₂ and propane. **Journal of Supercritical Fluids**, v.10, p.209-218, 1997.

JAHN, G. B. **Extração supercrítica do óleo de farelo de arroz e obtenção de frações enriquecidas em γ - Orizanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos) -Faculdade de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

JAWLA, S; KUMAR, Y; KHAN, M.S.Y. Antimicrobial and antihyperglycemic activities of *Musa paradisiaca* flowers Asian Pacific. **Journal of Tropical Biomedicine**. v. 2, n. 2, p. 914-918, 2012.

JUNTACHOTE, T.; BERGHOFER, E. Antioxidant properties and stability of ethanolic extracts of Holy basil and Galangal. **Food Chemistry**, v. 92, n. 2, p. 193-202, 2005.

JUNTACHOTE, T.; BERGHOFER, E. Antioxidant properties and stability of ethanolic extracts of Holy basil and Galangal. **Food Chemistry**, v. 92, n. 2, p. 193-202, 2005.

LADEIRA, A.M. **Plantas medicinais com óleos essenciais**. São Paulo: Instituto de Botânica, 2002.

LEAL, P. F. et al. Functional properties of spices extracts obtained via supercritical fluid extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 9, p. 2520-2525, 2003.

LEE, K. G.; SHIBAMOTO, T. Inhibition of malonaldehyde formation from blood plasma oxidation by aroma extracts and aroma components isolated from clove and eucalyptus. **Food and Chemical Toxicology**, v.39 n.12, p.1199–1204, 2001.

LEE, K. G.; SHIBAMOTO, T. J. Determination of Antioxidant Potential of Volatile Extracts Isolated from Various Herbs and Spices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n.15, p.4947-4952, 2002.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W.G. **National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899**, Disponível em <<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>> Acesso em 27 de abr. 2015.

MARTINEZ, J. **Extração de Óleos Voláteis e Outros Compostos com CO₂ Supercrítico: Desenvolvimento de uma Metodologia de Aumento de Escala a partir da Modelagem Matemática do Processo e Avaliação dos Extratos Obtidos**. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MARTINEZ-CORREA, H. A. **Compostos bioativos de extratos naturais: combinação de processos de extração com dióxido de carbono supercrítico,**

etanol e água. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2010.

MARTINEZ-CORREA, H.A., MAGALHÃES, P.M.; QUEIROGA, C.L.; PEIXOTO, C.A.; OLIVEIRA, A.L.; CABRAL, F.A. Extracts from pitanga (*Eugenia uniflora* L.) leaves: Influence of Extraction process on antioxidant properties and yield of phenolic compounds. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, p. 998-1006, 2011.

MAUL, A. A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M. Extração por fluido supercrítico. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, Curitiba, v.5, n. 2, p. 185-200, 1996.

MEDEIROS, A. F. T.; FONSECA, V. S.; ANDREATA, R. H. P. Plantas medicinais e seus usos pelos sítios da Reserva Rio das Pedras. **Acta Botanica Brasilica**. v. 18, n. 2, p. 391-399, 2004.

MELECCHI, M.I.S. **Caracterização química de extratos de *Hibiscus tiliaceus* L: estudo comparativo de métodos de extração.** 197 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

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

MESOMO, M. C.; SCHEER, A. DE P.; PEREZ, E.; NDIAYE, P. M.; CORAZZA, M. L. Ginger (*Zingiber officinale* R.) extracts obtained using supercritical CO₂ and compressed propane: Kinetics and antioxidant activity evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.71, p.102-109, 2012.

MESOMO, M. C. **Obtenção de extrato de gengibre (*Zingiber officinale roscoe*) usando CO₂ supercrítico e propano comprimido:** cinética de extração e atividade biológica. 74 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

MESOMO, M.C.; CORAZZA, M.L.; NADIAYE, P.M.; DALLA SANTA, O.R.; CARDOZO, L.; SCHEER, A.P. Supercritical CO₂ extracts and essential oil of ginger (*Zingiber officinale* R.): Chemical composition and antibacterial activity. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 80, p. 44-49, 2013.

MILIAUSKAS, G.; VENSKUTONIS, P.R.; van BEEK, T.A. Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. **Food Chemistry**, v.85, p.231–237, 2004.

MORAES, F.P.; COLLA, L. M. Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, Legislação e benefícios à saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v.3, n.2, p.109-122, 2006.

MORTON, J. F. **Fruits of warm climates.** Florida Flair Books, Miami, p. 29-46, 1987.

MUDGE, K. W.; BRENNAN, E. B. **Clonal Propagation of Multipurpose and Fruit Trees used in Agroforestry.** Nova York, p. 157-190, 1995.

NETO, A. R. MELO, B. **A Cultura da Bananeira**. Núcleo de Estudos em Fruticultura no Cerrado – Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Ciências Agrárias, 2003.

OLIVEIRA, D.A. de. **Caracterização fitoquímica e biológica de extratos obtidos de bagaço de uva (*Vitis vinifera*) das variedades merlot e syrah**. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

PARDO, C., VELÁSQUEZ, M. and BOLAÑOS, G. Simple Models for Supercritical Extraction of Natural Matter. **Journal of Supercritical Fluids**, v.97, p.165–173, 2015.

PEDERSSETTI, M. M.; PALÚ, F.; SILVA, E. A.; ROHLING, J. H.; CARDOZO-FILHO, L.; DARIVA, C. Extraction of Canola Seed (*Brassica napus*) Oil using Compressed Propane and Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Food Engineering**, v. 102, p. 189-196, 2010.

PEREIRA, C.G.; MARQUES, M. O. M.; BARRETO, A. S.; SIANI, A. C.; FERNANDES, E. C.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of indole alkaloids from *Tabernaemontana catharinensis* using supercritical CO₂ + ethanol: an evaluation of the process variables and the raw material origin. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 30, n.1, p. 51-61, 2004.

PERRIER, X. Multidisciplinary perspectives on banana (*Musa* spp.) domestication. **Proceedings of the National Academy of Sciences of USA**, v.108, n.28, p.1311-1318, 2011.

PESSOA, A.S. **Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar coriaceum*) utilizando propano subcrítico e cossolvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos) – Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PRIETO, P.; PINEDA, M.; AGUILAR, M. Spectrophotometric quantification of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E. **Analytical Biochemistry**, v.269, p.337-341, 1999.

RAVENTÓS, M.; DUARTE, S.; ALARCÓN, R. Application and possibilities of supercritical CO₂ extraction in food processing industry: an overview. **Food Science and Technology International**, v. 8, n. 5, p. 269-284, 2002.

REHMAN, Z.; HABIB, F.; SHAH, W. H. Utilization of potato peels extract as a natural antioxidant in soy bean oil. **Food Chemistry**, v. 85, n. 2, p. 215-220, 2004.

RICE-EVANS, C.; MILLER, N.; PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 20, n. 7, p. 933-956, 1996.

RUDKOWSKA, I. Plant sterol and stanols for healthy ageing. *Maturitas*, v.66, p. 158-162, 2010.

SALEHI P.; SONBOLI, A.; EFTEKHAR, F.; NEJAD-EBRAHIMI, S.; YOUSEFZADI, M. Essential Oil Composition, Antibacterial and Antioxidant Activity of the Oil and Various Extracts of *Ziziphora clinopodioides* subsp. rigida (BOISS.) RECH. f. from Iran. **Biological & Pharmaceutical Bulletin**, v. 28, n.10, p.1892-1896, 2005.

SANTOS, D.N. **Extração com dióxido de carbono supercrítico e estudo da composição dos extratos de sementes de Pitanga (*Eugenia uniflora* L.)**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SHAIIDI, F; NACZK, M. **Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications**. Lancaster: Technomic Publishing, p. 281-319,1995.

SILVA, EB et al. Avaliação antitumoral das inflorescências de *Musa paradisíaca* D. Kuntze (Musaceae) no tumor Ascítico de Ehrlich (TAE). **AGORA : REVISTA DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA**, [Online] vol. 16, no. 2(A), 2009, pages 414 - 423 Disponível em: <<http://www.periodicos.unc.br/index.php/agora/article/viewFile/131/209>>. Acesso em 23 de set. 2014.

SINGH, H.N.P.; PRASAD, M.M.;SINHA, K.K. Efficacy of leaf extracts of some medicinal plants against disease development in banana. **Letters in Applied Microbiology**. v.17, p. 269-271, 1993.

SMITH, R.M. Supercritical fluids in separation science – the dreams, the reality and the future. **Journal of Chromatography A**, v.856, p.83–115, 1999.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - I. Modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, p. 409-414, 1994.

SPARKS, D.; HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M.; BLACKWELL, D. ; FLEMING, T. Extraction of rice bran oil using supercritical carbon dioxide and propane. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.83, p.885-891, 2006.

STEFFANI, E. **Modelagem Matemática do Processo de Extração Supercrítica de Óleo Essencial de Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm var. *linaloolifera* Fujita) Utilizando CO₂**. 92 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SWATHI, JYOTHI; SRAVANTHI C. A Review Pharmacognostic studies and Pharmacological actions of *M. paradisíaca*.. **International Journal Of Pharmaceutical Research And Development**, v.2, n.2, p.122-125, 2011.

TAYLOR, L. T.; HEDRICK, J. L.; MULKAHEY, L. J. Supercritical Fluid Extraction. **Mikrochimica**, n. 108, p. 115-132, 1992.

YEPES, B.; ESPINOSA, M.; LÓPEZ, S.; BOLAÑOS, G. Producing antioxidant fractions from herbaceous matrices by supercritical fluid extraction. **Fluid Phase Equilibria**. v. 194-197, p. 879-884, 2002.

ZANDONADI, R. P. **Massa de banana verde: uma alternativa para a exclusão do glúten**. 106f. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde) – Faculdade de ciências da saúde, Universidade de Brasília, Brasília. 2009.