



ValorNatural – Valorização de Recursos Naturais através da Extração de Ingredientes de Elevado Valor Acrescentado para Aplicações na Indústria Alimentar.

Entregável nº 6.1.1

Versão do Documento: 1

Data de Submissão: 28/02/2019

Responsável: UP (FEUP-LSRE)

Nome do Documento: Relatório com a lista dos requisitos de funcionamento do sistema laboratorial de extração SFE-CO₂.

Histórico de Revisão

Revisão	Data	Parceiros Envolvidos	Descrição

Lista de Autores

José Carlos Lopes

Madalena Dias

Cláudia Almeida

Isabel Martins

Sumário

Este entregável apresenta os requisitos de funcionamento do sistema laboratorial de extração SFE-CO₂.

Índice

1. Identificação.....	5
2. Informação.....	6

1. Identificação

<i>Deliverable</i>	6.1.1 Relatório com a lista dos requisitos de funcionamento do sistema laboratorial de extração SFE-CO ₂ .
Tipo de <i>deliverable</i>	Relatório
Nível de disseminação	Confidencial
PPS	6. Inovação em processos de extração, refinação e técnicas de conservação.

2. Informação

No âmbito do projeto “Valor Natural” pretende-se construir um sistema laboratorial de extração SFE-CO₂ que seja versátil e facilmente adaptável a diferentes matérias-primas provenientes do setor agroalimentar (nomeadamente, a beterraba, a cereja, os cogumelos, entre outros). O sistema de extração será um equipamento inovador e versátil que deverá permitir a recirculação do dióxido de carbono durante a fase extração a pressão constante.

De modo a definir as especificações da instalação de extração em fluido supercrítico foi feita uma análise exaustiva às diferentes matérias-primas envolvidas no projeto. A Tabela 1 resume as diferentes condições de operação, nomeadamente a temperatura e pressão usadas no processo de extração usando CO₂ supercrítico.

Tabela 1 - Condições de operação do processo de extração com CO₂ supercrítico para diferentes matérias-primas.

Matéria-Prima	Nome Científico	Condições de Operação	Rendimento / % m/m	Ref.
Cereja	<i>Prunus avium</i> L.	T = 20 – 60 °C P = 25 – 250 bar Q = 20 – 40 L _{CO₂} /kg _{amostra} 0 – 20 % m/m EtOH	0.5 – 8	[1-3]
Sabugueiro	<i>Sambucus nigra</i> L.	T = 40 °C P = 200 bar		[4]
Medronho	<i>Arbutus unedo</i> L.	T = 40 – 80 °C P = 150 – 300 bar Q = 30 kg _{CO₂} /kg _{amostra} 0 – 20 % m/m EtOH		[1]
Hibisco	<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.	T = 40 – 80 °C P = 200 – 400 bar		[1]
Rosa	<i>Rosa damascena</i> ‘Alexandria’ <i>R. gallica</i> ‘Francesa’ enxertada em <i>R. canina</i>	T = 30 – 80 °C P = 250 – 450 bar Q = 0.4 – 1.6 kg _{CO₂} /kg _{amostra}	5.72	[1, 5]
Cogumelos	<i>Agaricus bisporus</i> L.	T = 40 °C P = 90 – 300 bar Q _{CO₂} = 3.4 kg/h 0 – 10 % v/v EtOH	0.5 – 2	[6]
Mirtilo	<i>Vaccinium myrtillus</i> L.	T = 40 °C P = 150 – 250 bar Q _{CO₂} = 0.4 – 0.5 kg/h	1.84 – 2.19	[7]

Tendo em conta que a matéria-prima de interesse são cogumelos da espécie *Agaricus Bisporus* L. (em especial, os compostos ergosterol e o ergocalciferol) indica-se, na Tabela 2, a composição dos cogumelos desta espécie e os métodos de análise que foram usados para a sua quantificação.

Tabela 2 - Composição da matéria-prima (*Agaricus Bisporus* L.).

Matéria-Prima	Composição (mg / 100 g _{dry weight})	Método de Análise	Ref.
Cogumelos (incluindo <i>Agaricus Bisporus</i> L.)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ergosterol: 602 – 654 ▪ Ergosta-7,22-dienol: 14.6 – 15.2 ▪ Ergosta-7,5-dienol: 47.1 – 94.0 ▪ Fungisterol: 13.5 – 25.8 	GS-MS	[8]
Cogumelos (incluindo <i>Agaricus Bisporus</i> L.)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ergosterol: 671.5 ± 0.5 ($\approx 90\%$ da fração de esteróis) 	HPLC – UV	[9]

Assim, e de acordo com a pesquisa efetuada, ficou definido que o sistema de extração supercrítica deveria suportar temperaturas máximas até 80 °C e pressões até 450 bar. O caudal máximo de dióxido de carbono deverá estar na gama dos 0.1 – 5 litros/minuto e o extrator deverá ter uma capacidade compreendida entre os 0.5 – 5 litros. Esta gama de volumes foi definida com base na necessidade de se obter ca. 10 g de extrato para a sua caracterização e sabendo que cogumelos da espécie *Agaricus Bisporus* L. contêm cerca de 90 % m/m de água [10]. Estima-se que para um extrator com capacidade de ca. 2 litros, seja possível tratar numa amostra de 1 kg, sendo que 900 g correspondem a água e o restante a matéria-prima de base seca que contém os compostos extraíveis. Assumindo que 10 % desta matéria-prima seca é extraível, é possível obter aproximadamente 10 g de extrato.

Adicionalmente, a instalação deve permitir a recirculação do dióxido de carbono em ciclo fechado, de modo a atingir o limite de solubilidade dos compostos alvo no CO₂, ou seja permitir extrair o máximo de extrato durante a etapa de extração a pressão constante. Este sistema de extração deverá integrar um sensor em linha para monitorizar a concentração do extrato na corrente de CO₂ e, conseqüentemente, determinar o fim da etapa de extração. De referir que o método de espectroscopia por absorção UV/vis atualmente é utilizado com sucesso para pressões até 180 bar, sendo provável a possibilidade de operação a pressões superiores.

Para além disso, e com o objetivo de conservar todas as propriedades naturais da matéria-prima, será estudada a possibilidade de se utilizar a matéria-prima sem pré-tratamento, isto é, na sua forma hidratada. O uso da matéria-prima hidratada seria um passo inovador no design do processo de extração já que atualmente as matérias-primas passam por um processo de desidratação antes da etapa de extração. Na etapa de extração, a água seria arrastada pelo dióxido de carbono e, posteriormente, separada deste num separador com um sistema de purga para a remoção da água. Dado que o ergosterol (composto de interesse) é cerca de 1000 vezes mais solúvel em dióxido de carbono supercrítico do que em água, este composto seguirá na corrente de CO₂.

Após a secção de extração, o sistema terá dois separadores, com controlo independente de temperatura e pressão para permitir o fracionamento do extrato (produto extraído). Será estudado

o efeito da injeção de co-solvente no extrator e/ou nos separadores com o objetivo de aumentar o rendimento de extração e/ou recuperar a totalidade do extrato.

Referências

- [1] - Melo, M.M.R., A.J.D. Silvestre, and C.M. Silva, Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2014. 92: p. 115-176.
- [2] - Bernardo-Gil, G., C. Oneto, P. Antunes, M.F. Rodrigues, and J.M. Empis, Extraction of lipids from cherry seed oil using supercritical carbon dioxide. *European Food Research and Technology*, 2001. 212(2): p. 170-174.
- [3] - Serra, A.T., I.J. Seabra, M.E.M. Braga, M.R. Bronze, H.C. de Sousa, and C.M.M. Duarte, Processing cherries (*Prunus avium*) using supercritical fluid technology. Part 1: Recovery of extract fractions rich in bioactive compounds. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010. 55(1): p. 184-191.
- [4] - Seabra, I.J., M.E.M. Braga, M.T.P. Batista, and H.C. de Sousa, Fractioned High Pressure Extraction of Anthocyanins from Elderberry (*Sambucus nigra* L.) Pomace. *Food and Bioprocess Technology*, 2008. 3(5): p. 674-683.
- [5] - Herrero, M., J.A. Mendiola, A. Cifuentes, and E. Ibanez, Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *J Chromatogr A*, 2010. 1217(16): p. 2495-511.
- [6] - Gil-Ramírez, A., L. Aldars-García, M. Palanisamy, R.M. Jiverdeanu, A. Ruiz-Rodríguez, F.R. Marín, G. Reglero, and C. Soler-Rivas, Sterol enriched fractions obtained from *Agaricus bisporus* fruiting bodies and by-products by compressed fluid technologies (PLE and SFE). *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2013. 18: p. 101-107.
- [7] - Paes, J., R. Dotta, G.F. Barbero, and J. Martínez, Extraction of phenolic compounds and anthocyanins from blueberry (*Vaccinium myrtillus* L.) residues using supercritical CO₂ and pressurized liquids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2014. 95: p. 8-16.
- [8] - Mattila, P., A.-M. Lampi, R. Ronkainen, J. Toivo, and V. Pironen, Sterol and vitamin D₂ contents in some wild and cultivated mushrooms. *Food Chemistry*, 2002. 76(3): p. 293-298.
- [9] - Heleno, S.A., P. Diz, M.A. Prieto, L. Barros, A. Rodrigues, M.F. Barreiro, and I.C. Ferreira, Optimization of ultrasound-assisted extraction to obtain mycosterols from *Agaricus bisporus* L. by response surface methodology and comparison with conventional Soxhlet extraction. *Food Chem*, 2016. 197 Pt B: p. 1054-63.
- [10] - National Nutrient Database for Standard Reference. 2018.