

# Atuação do CO<sub>2</sub> supercrítico em processos de separação de mistura



Doutoranda: Letícia P. G. Felipe

- **2010- 2014 Graduação em Licenciatura em Química**

- ✓ **2012 Iniciação Científica voluntária**  
Processos Oxidativos Avançados

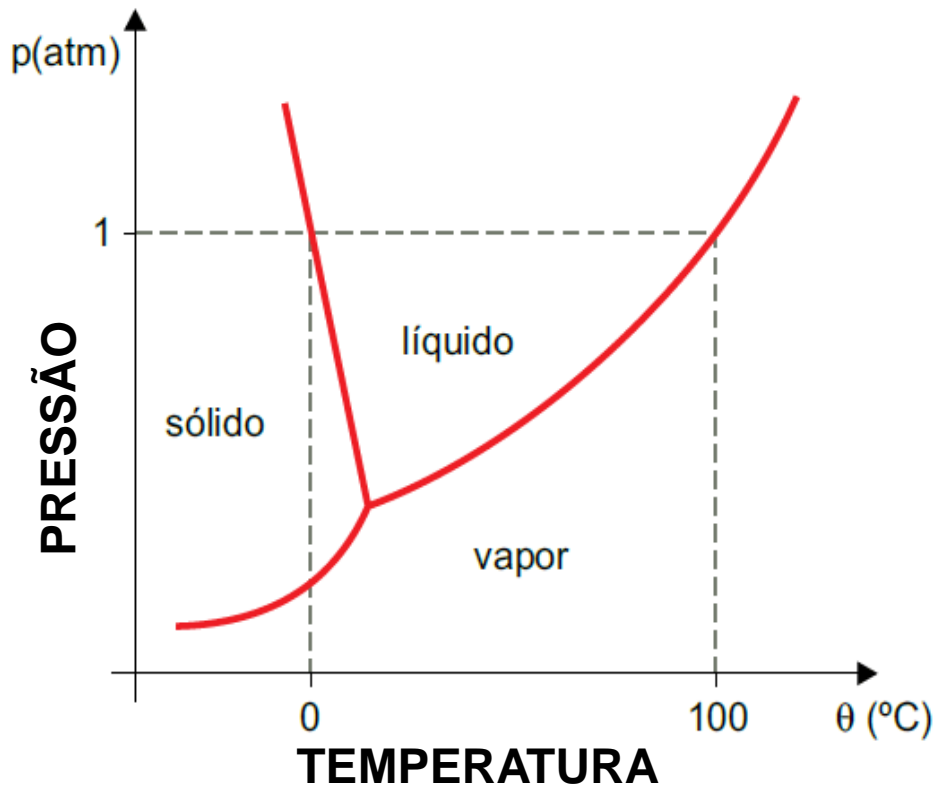


- **2014- 2016 Mestrado em Química Aplicada**  
Processos Oxidativos Avançados: foto-Fenton

- **Mai 2017- Atualmente**
- ✓ Microextração com fibra oca de polipropileno para extrair os produtos de degradação do Bisfenol-A.
- ✓ Processos Oxidativos Avançados:  
Fotocatálise heterogênea.

# Ponto crítico e supercrítico

✓ 1822 Fenômeno crítico e supercrítico

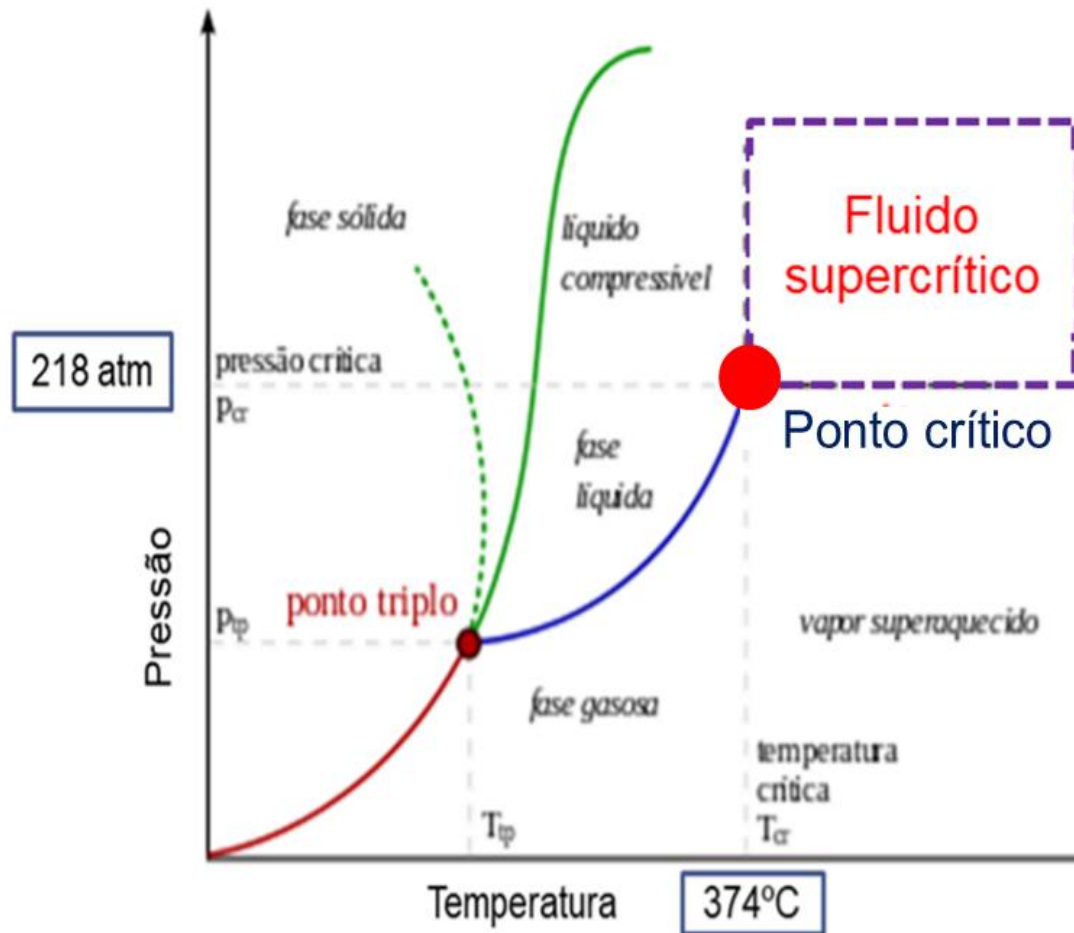


Charles Cagniard de la Tour



# Ponto crítico e supercrítico

✓ 1822 Fenômeno crítico e supercrítico



Charles Cagniard de la Tour



# Fluido supercrítico

Propriedades intermediárias  
dos líquidos e gases



Líquidos

Gases



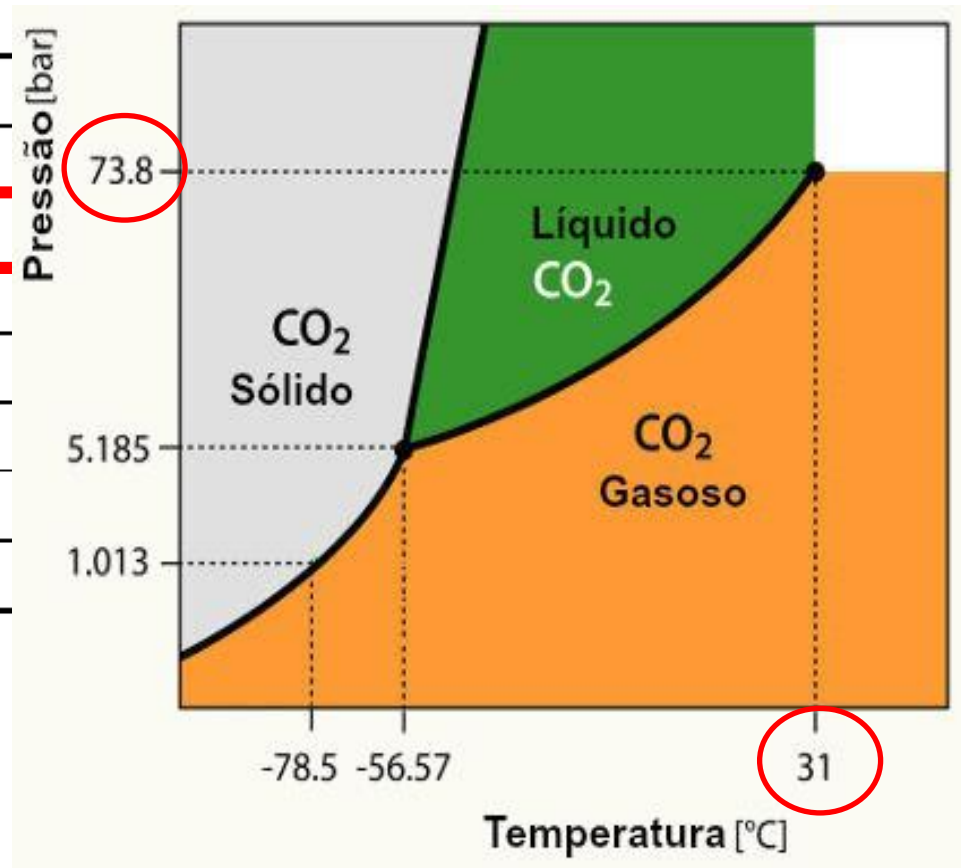
Solubilização e  
Densidade

Difusão e  
Viscosidade

# Fluido supercrítico



Fluido	Tc (°C)	Pc (bar)
Etileno	09	50
Xenônio	17	58
<b>Dióxido de Carbono</b>	<b>31</b>	<b>74</b>
Etano	32	49
Óxido Nitroso	37	72
Propano	97	43
Amônia	132	114
Água	374	221



# EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

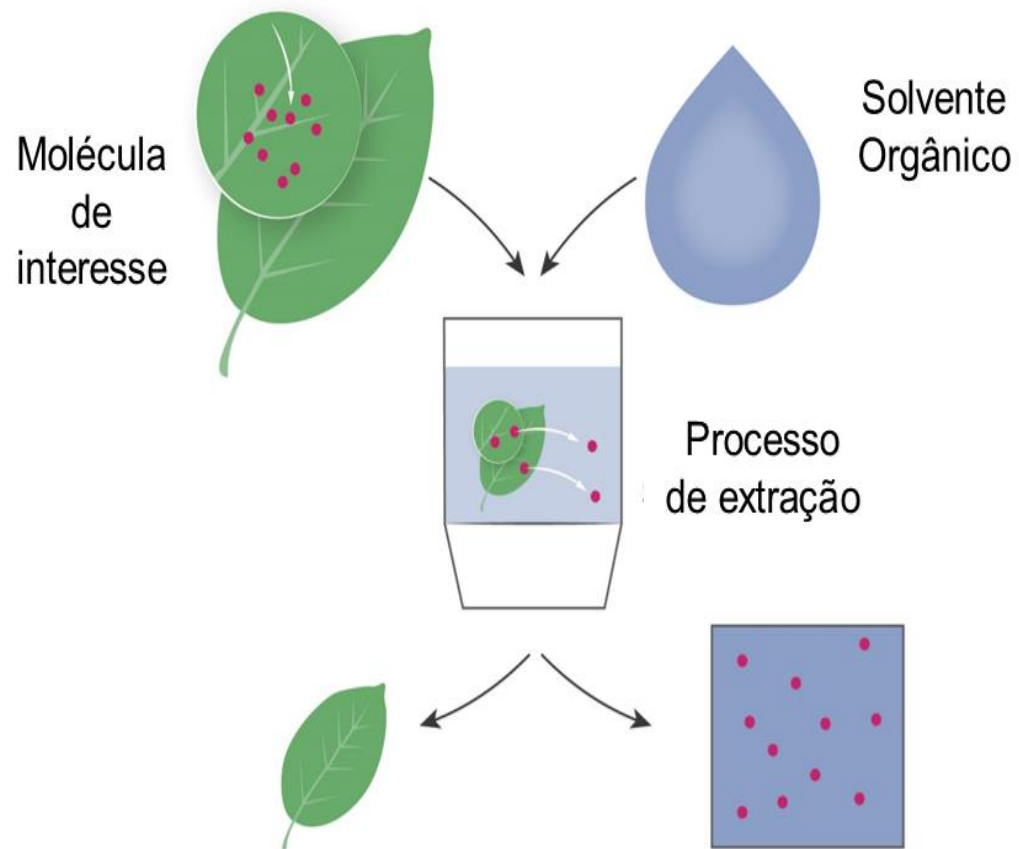
**SFE**

# CROMATOGRAFIA DE FLUIDO SUPERCRÍTICO

**SFC**

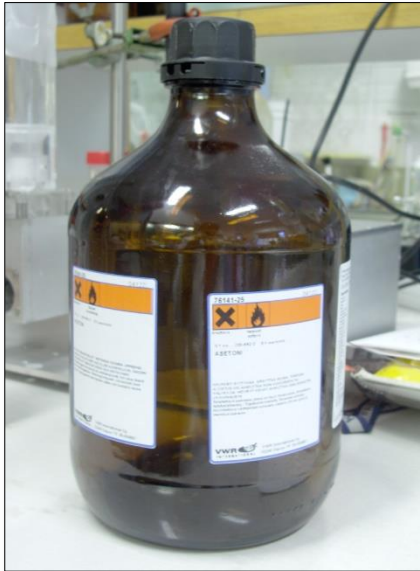


# O que é extração?





# Extração com solvente.



➤ **Grandes quantidades de solvente orgânico.**

- ✓ Tóxicos.
- ✓ Inflamáveis.
- ✓ Díficil reciclagem.
- ✓ Contaminação do meio ambiente.

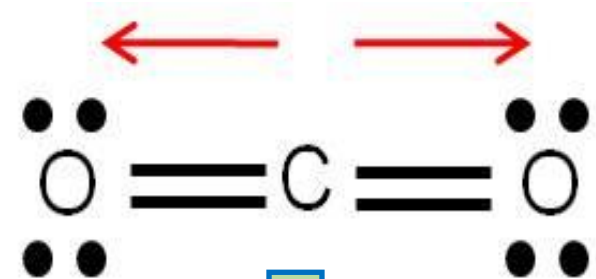


# Extração com CO<sub>2</sub>

SOLVENTES ORGÂNICOS	log Kow
HEXANO	3,90
TOLUENO	2,73
DICLOROMETANO	1,25
ACETATO DE ETILA	0,73
ACETONA	-0,24
ETANOL	-0,31
METANOL	-0,77

**Modificadores ou co-solventes**

Aumento da polaridade



**Extração de compostos apolares**



**Extração de compostos polares**



# Extração com CO<sub>2</sub>

SOLVENTES ORGÂNICOS	log Kow
HEXANO	3,90
TOLUENO	2,73
DICLOROMETANO	1,95
ACETATO DE ETILA	
ACETONA	
ETANOL	
METANOL	

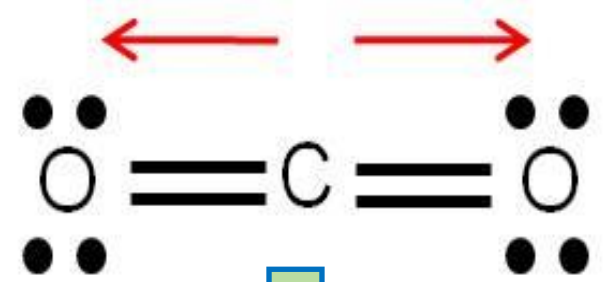
Aumentando

- ✓ Não é tóxico.
- ✓ Não é Inflamável.
- ✓ Reciclado.
- ✓ Condições supercríticas.
- ✓ Vantagens ao meio ambiente.

**Modificadores ou co-solventes**



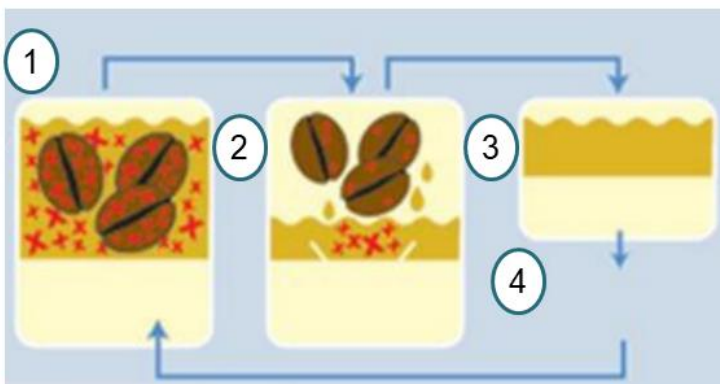
**Extração de compostos polares**



# Descafeinação do café

- Alemão Ludwig Roselius 1903
  - ✓ Solvente benzeno
  - ✓ Outros solventes estudados

**Acetato de etila ou  
Diclorometano**



Adaptado de Pereira e colaboradores (2017)

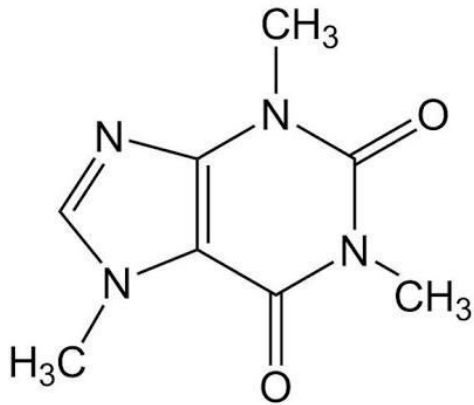
- ✓ **Legislação brasileira:  
Teor máximo de 0,1% de cafeína  
nos grãos.**



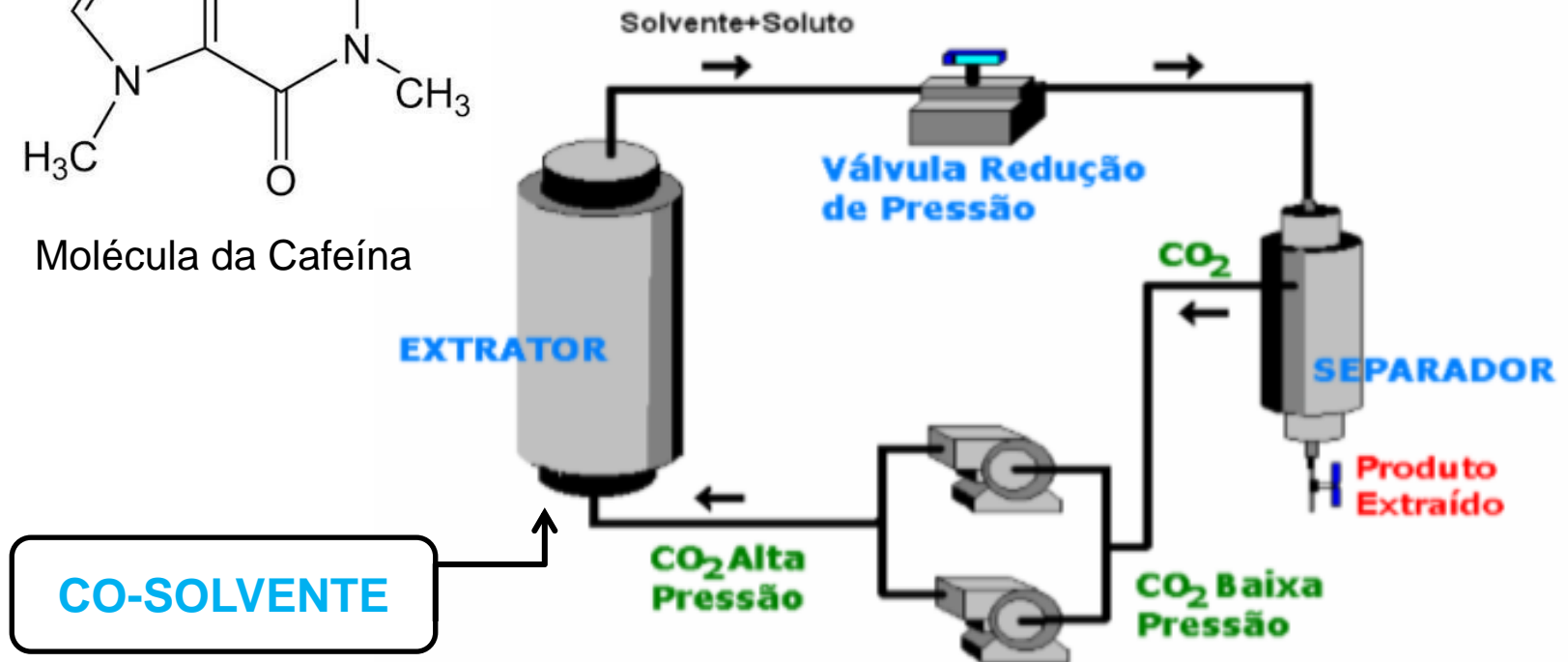
- ✓ **Custo operacional  
baixo**
- ✓ **Solventes tóxicos**
- ✓ **Não é uma extração  
seletiva**
- ✓ **Resíduos no café**

# Extração com CO<sub>2</sub> supercrítico

✓ 1970 Alemão Zosel



Molécula da Cafeína

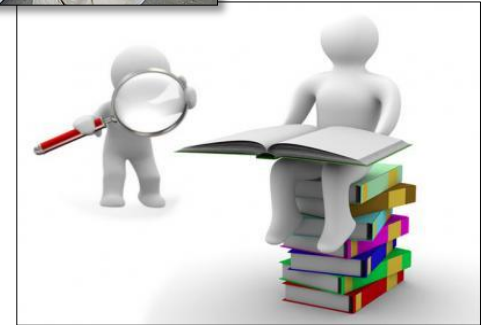
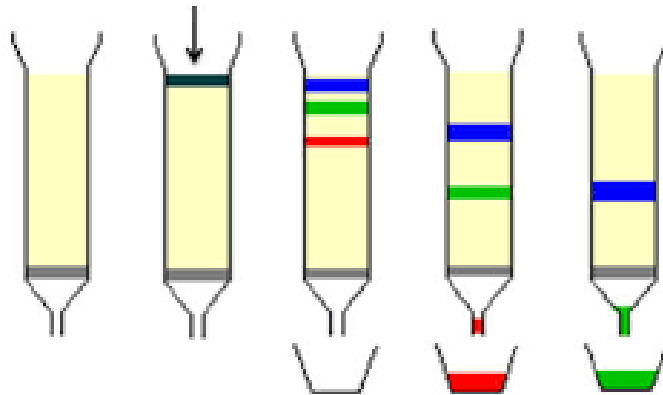


✓ **Café descafeinado Brasil- 1,2%**

adores (2017)

# Cromatografia

AMOSTRA

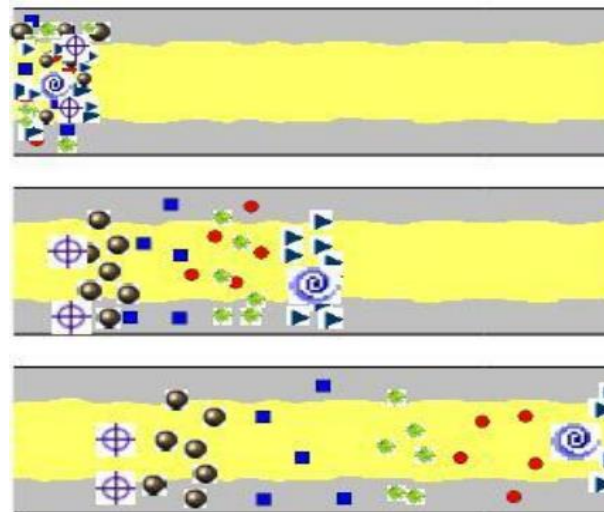


# Cromatografia em coluna

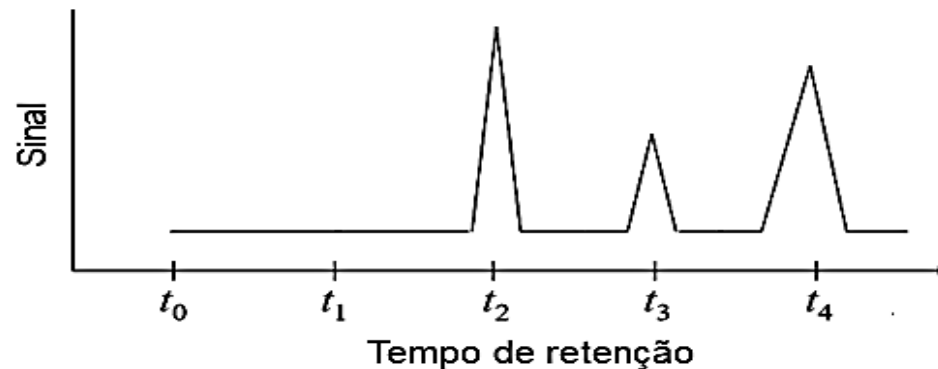
## FASE ESTACIONÁRIA COLUNA

## FASE MÓVEL

- ✓ GÁS
- ✓ LÍQUIDO
- ✓ FLUIDO SUPERCRÍTICO

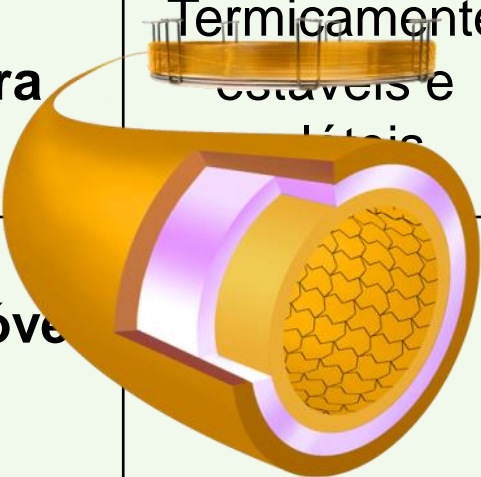


DETECTOR



	<b>Cromatografia gasosa GC</b>	<b>Cromatografia líquida de alta eficiência HPLC</b>	<b>Cromatografia de fluido supercrítico SFC</b>
<b>Início</b>	1952	1970	1980
<b>Amostra</b>	Termicamente estáveis e voláteis	Amostra solúvel na fase móvel	Amostra solúvel na fase móvel
<b>Fase Móvel</b>	Gás inerte He e N <sub>2</sub>	Água, solução tampão ou solventes orgânicos	Fluido supercrítico CO <sub>2</sub>
<b>Fase Estacionária</b>	Coluna capilar; filme fino de sílica.	Coluna empacotada; partículas de sílica	Coluna empacotada; partículas de sílica



	<b>Cromatografia gasosa GC</b>	<b>Cromatografia líquida de alta eficiência HPLC</b>	<b>Cromatografia de fluido supercrítico SFC</b>
<b>Início</b>	1952	1970	1980
<b>Amostra</b>	Termicamente estáveis e voláteis	Amostra solúvel na fase móvel	Amostra solúvel na fase móvel
<b>Fase Móvel</b>		Água, solução	Fluido supercrítico
<b>Fase Estacionária</b>	Coluna capilar; filme fino de sílica.	Coluna empacotada; partículas de sílica	Coluna empacotada; partículas de sílica

# Cromatografia de fluido supercrítico

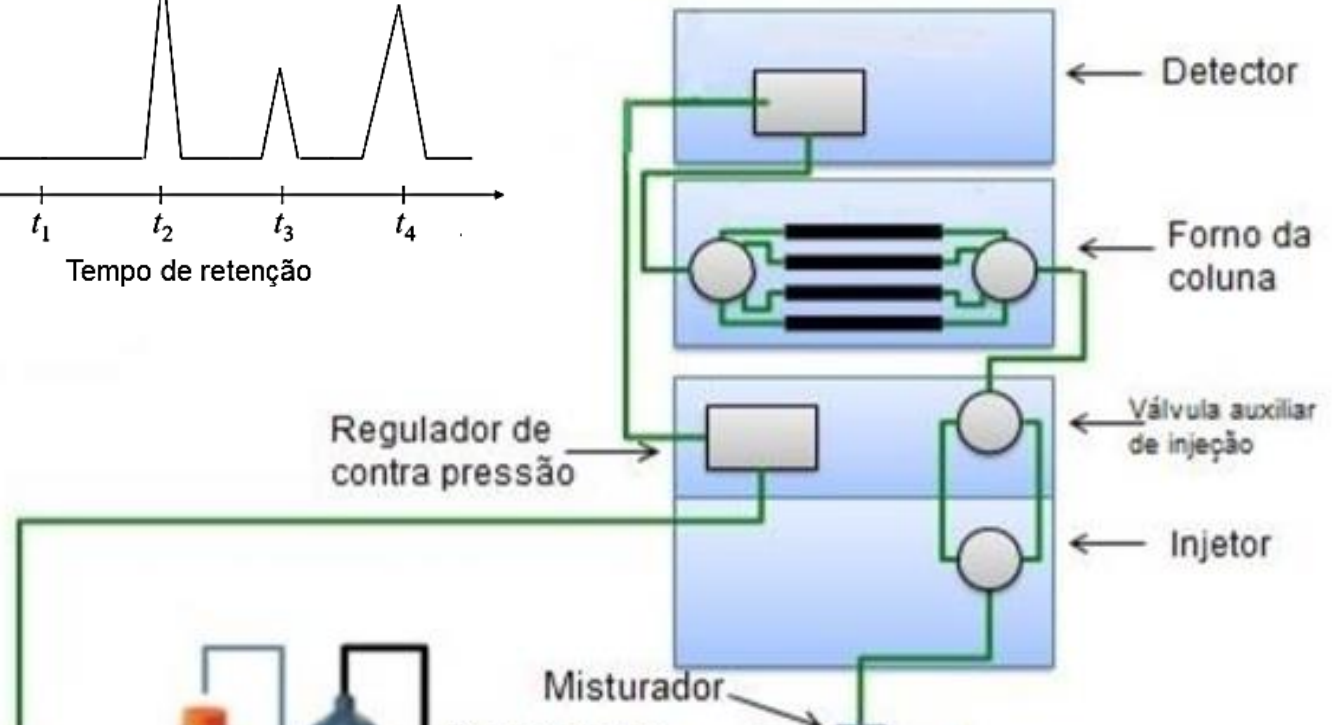
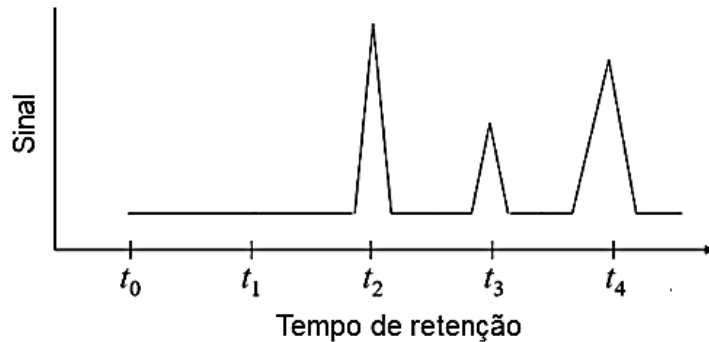
1981- SFC - sistema semelhante ao GC

1982- SFC Modificaram sistema de HPLC



**Cromatografia de fluido supercrítico (SFC)**

# Cromatografia de Fluido Supercrítico



✓ Capacidade de solvatação mais elevada que os solventes orgânicos.

✓ Análises 5X mais rápidas.

# Off-line e Online



SFE-R\$ 120 mil

**SFE**



**SFE**



SFC- R\$ 185 mil  
HPLC- R\$ 175 mil

**SFC**



**SFE-SFC-MS**

# Exemplo- SFE



# Exemplo- SFE



Journal of Food Engineering 109 (2012) 238–248



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Food Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jfoodeng](http://www.elsevier.com/locate/jfoodeng)



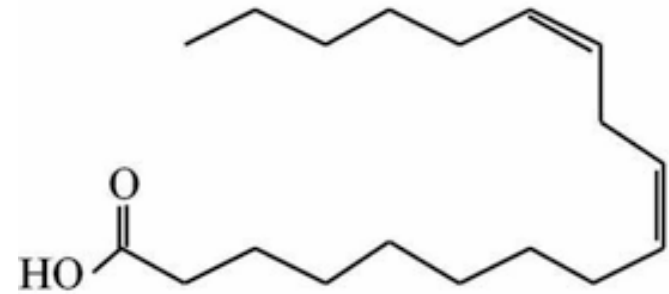
## Supercritical fluid extraction of fish oil from fish by-products: A comparison with other extraction methods

Nuria Rubio-Rodríguez, Sara M. de Diego, Sagrario Beltrán\*, Isabel Jaime, María Teresa Sanz, Jordi Rovira

*Department of Biotechnology and Food Science, University of Burgos, Plaza Misael Bañuelos s/n., 09001 Burgos, Spain*



# Exemplo- SFE



Ácidos graxos saturados  
ômega-3

## Tipo de peixe

- ✓ Laranja
- ✓ Merluza
- ✓ Salmão
- ✓ Fígado de Lula gigante



# Exemplo- SFE

Triturar 100 g de peixe

1

10 minutos



3

PROTEASE  
120 Minutos  
56°C

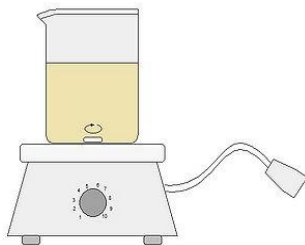
10 minutos



SFE

2

15 Minutos  
95°C

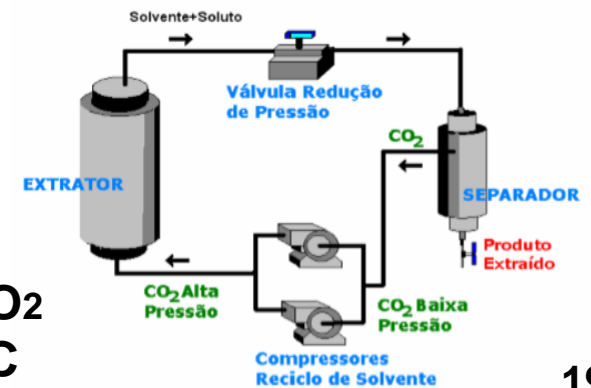


4

Retirar toda a água.



30 Kg CO<sub>2</sub>  
3h/ 40°C

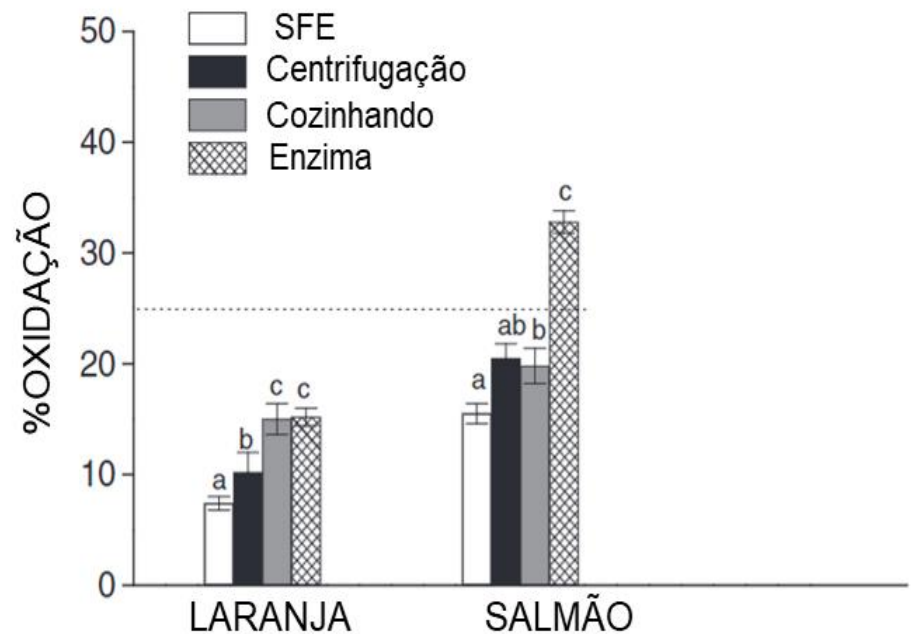




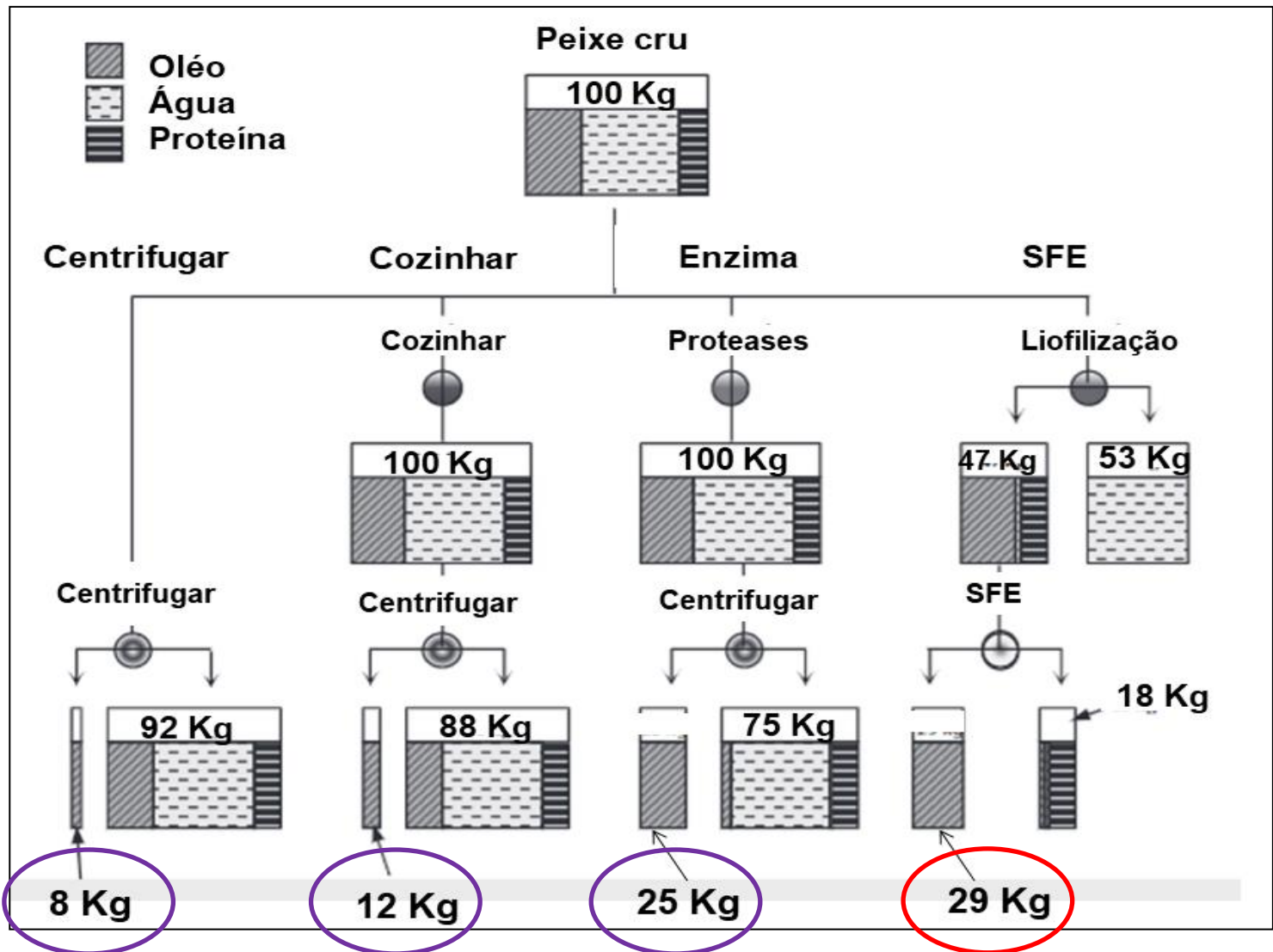
# Exemplo- SFE

**SFE** } Laranja, salmão, fígado de lula e merluza

**Centrifugação**  
**Cozinhando**  
**Enzima** } Laranja e salmão



# Exemplo- SFE





✓ Elevada solubilidade em comparação aos solventes orgânicos

✓ Evita a degradação da amostra por temperatura.

✓ O solvente supercrítico é recuperado no processo de extração.

✓ Não contamina amostra.



✓ Amigável ao meio ambiente.



✓ Separação de compostos apolares.

✓ Utilização de modificadores orgânicos.

✓ Equipamentos caros SFE.

# Pesquisa no Brasil- SFE



Prof. Dr. Haiko Hense



<http://latesc.ufsc.br/>

# Pesquisa no Brasil- SFC



LabFarQui

Laboratório de Pesquisas  
Farmacêuticas e Quimiometria



**UNICAMP**



Prof. Dra. Márcia Cristina Breikreitz



# Próximo seminário



Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 1



ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jpba](http://www.elsevier.com/locate/jpba)



Determination of garlic phenolic compounds using supercritical fluid extraction coupled to supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry



Jian Liu<sup>a,b</sup>, Feng Ji<sup>c</sup>, Fengming Chen<sup>a</sup>, Wei Guo<sup>a</sup>, Minli Yang<sup>a</sup>, Shengxiong Huang<sup>b</sup>,  
Feng Zhang<sup>a,\*</sup>, Yongsheng Liu<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Institute of Food Safety, Chinese Academy of Inspection & Quarantine, Beijing 100176, China

<sup>b</sup> School of Food Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

<sup>c</sup> Shimadzu (China) Co., LTD., Beijing, 100020, China

05/nov

Obrigada!

