



Avaliação de eficiência e rendimento da extração de compostos de valor agregado do bagaço de uva pela simulação de diferentes rotas

Assessment of efficiency and yield of grape pomace value-added compounds extraction through simulation of different routes

Matheus Henrique Schwarz Silva*, Sidmara Bedin[†],
Lucio Cardozo-Filho[‡], Lucas Bonfim-Rocha[§]

RESUMO

Todos os anos são produzidos milhões de toneladas de uva no Brasil e no mundo, destinadas principalmente para a produção de vinhos. Resta como rejeito do processo de produção o bagaço de uva, constituído de talos, casca e sementes. O bagaço de uva contém uma gama de produtos de alto valor agregado em sua composição, entre eles óleos e compostos fenólicos. Foram feitas simulações no software Aspen Plus dos processos de extração com CO₂ supercrítico, propano comprimido e hexano, visando a extração de ácidos graxos e, com mistura de etanol/água e água subcrítica, visando a extração de compostos fenólicos. A partir das simulações, foram determinadas as eficiências e rendimentos de cada processo. Os maiores rendimentos e eficiências para extração dos ácidos graxos e dos compostos fenólicos foram alcançados com a extração com propano comprimido (i.e., 3,16% e 60,23%) e mistura etanol/água (i.e., 2,94% e 85,64%), respectivamente.

Palavras-chave: Ácidos graxos, compostos fenólicos, modelagem.

ABSTRACT

Every year millions of tons of grapes are produced in Brazil and in the world, destined mainly for the production of wines. The leftover from the production process is the grape pomace, consisting of stalks, skin and seeds. Grape marc contains a range of products with high added value in its composition, including oils and phenolic compounds. Simulations were made in Aspen Plus software of the extraction processes with supercritical CO₂, compressed propane and hexane, aiming at the extraction of fatty acids and, with a mixture of ethanol/water and subcritical water, aiming at the extraction of phenolic compounds. From the simulations, the efficiencies and yields of each process. The highest yields and efficiencies for the extraction of fatty acids and phenolic compounds were achieved with the extraction with compressed propane (i.e., 3.16% e 60.23%) and ethanol/water mixture (i.e., 2.94% e 85.64%), respectively.

Keywords: fatty acids, phenolic compounds, modeling



1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, aproximadamente 70-80 milhões de toneladas de uva foram produzidas anualmente em todo o mundo, cenário em que China, Itália, Espanha e Estados Unidos foram os maiores produtores. Com potencial de crescimento, o Brasil também tem contribuído significativamente para a produção mundial, com cerca de 1,5 milhão de toneladas por ano, permanecendo entre os quinze maiores produtores do mundo (FAOSTAT, 2020). Nesse setor em crescimento, produtos obtidos a partir do bagaço da uva têm sido explorados, como bioativos, principalmente fenóis, e recuperação de ácido tartárico. Já em escala industrial, o uso de bagaço de uva está bem estabelecido para a obtenção de corantes alimentícios e óleo de uva, principalmente na Europa (García-Lomillo e González-SanJosé, 2017). Apesar disso, no Brasil, o óleo de uva não é amplamente consumido e são necessários estudos que demonstrem sua viabilidade de aplicação no processo em outras regiões. Recentemente, Ilyas et al. (2021) publicaram um artigo de revisão sobre o processamento de bagaço de uva com o objetivo de obter produtos de valor agregado. Entre outros produtos importantes e valiosos, os autores citam açúcares não fermentados, polifenóis, pigmentos e taninos.

O óleo de uva possui em sua composição uma elevada quantidade de ácidos graxos poli-insaturados (PUFAs), cerca de 85 a 90% (Shinagawa et al., 2015), principalmente os ácidos linoléico e oleico (Hixson et al., 2016). A maioria dos ácidos graxos vem da semente de uva, que compreende 14-17% deles (García-Lomillo e González-SanJosé, 2017). Os ácidos graxos representam uma alternativa alimentar principalmente às gorduras animais, como manteiga e banha. Além disso, é possível encontrar compostos com atividade antioxidante no óleo de uva, incluindo fitoesteróis, tocoferóis, tocotrienóis, flavonóides, ácidos fenólicos e carotenóides (Shinagawa et al., 2015). Por conta de tal composição, os óleos orgânicos têm aplicação como matéria-prima nas indústrias alimentícia, cosmética, farmacêutica e de tintas.

Normalmente, os dois processos comumente implementados para obter óleo de uva são a prensagem a frio e a extração com solvente hexano (Passos et al., 2010; Prado et al., 2012). A prensagem a frio é reconhecida por apresentar baixo rendimento, mas devido à ausência de solventes orgânicos e processamento térmico no processo, o óleo obtido tem alta qualidade e, portanto, maior valor de mercado. Por outro lado, a extração com solvente tem apresentado rendimentos maiores, atentando-se que é necessário separar o hexano do óleo, podendo causar vestígios de solvente remanescente no óleo, o que pode desvalorizá-lo (Prado et al., 2012).

No contexto da escala industrial, os processos extrativos são adaptados ao uso de solventes orgânicos. Esses solventes podem ser tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente, o que significa que procedimentos rigorosos de remoção dos mesmos são necessários sempre que produtos ou extratos são ingeridos ou apresentam potencial risco ambiental. Além disso, os próprios solventes estão associados a custos operacionais caros devido à exigência de alta pureza e muitas vezes não podem ser descartados ou recuperados facilmente, demandando tempo e dinheiro. Consequentemente, há uma demanda por técnicas de extração ou solventes atóxicas, especialmente na extração de compostos para serem ingeridos pelas pessoas, como o óleo de uva. Nos últimos anos, diferentes solventes de extração foram investigados por pesquisadores e introduzidos com base nas propriedades exclusivas dos fluidos supercríticos e subcríticos.

Fatores importantes para avaliar a performance de novos solventes e técnicas em processos de extração são a eficiência e o rendimento de extração. Assim, dentre os diferentes solventes disponíveis em estudos atuais, qual processo e rota de extração apresentaria maior eficiência e rendimento? Neste sentido, este trabalho tem como objetivo avaliar o processo de produção de óleo de uva e extração de fenóis utilizando modelagem robusta e técnicas de simulação na comparação de rotas de processos extrativos considerando o uso de CO₂ supercrítico, hexano, propano comprimido, mistura etanol/água e água subcrítica para avaliar seus rendimentos e eficiências de extração.



2 MÉTODO

Para avaliar o desempenho de diferentes tecnologias de obtenção de compostos derivados do bagaço de uva, foram modelados e simulados os principais processos: extração por CO₂ supercrítico, propano comprimido e hexano, para obtenção de óleos orgânicos e mistura subcrítica água e etanol/água, visando a obtenção de compostos fenólicos. Considerando que os compostos apolares e polares estão presentes no material e que os diferentes solventes possuem afinidades diferentes com as substâncias presentes, devido às suas polaridades, espera-se que a composição do extrato seja diferente de acordo com o solvente.

A modelagem e simulação de processos em cada um dos cenários avaliados foram realizadas usando o simulador de processos Aspen Plus[®] V12. Na modelagem do processo de extração química, os compostos envolvidos foram selecionados de forma a atender a composição do bagaço de uva de trabalhos anteriores que objetivaram a caracterização química do material (Hixson et al., 2016; Milinčić et al., 2021; Rockenbach et al., 2011), como compostos orgânicos (ácido tartárico), óleos orgânicos (ácidos linoléico, oleico, linolênico, palmítico e esteárico) e compostos fenólicos, representados na simulação pelo composto ácido gálico, em sua composição (5,0%). A umidade contida no material foi adotada como 50% em massa, de acordo com o trabalho de Laurenson e Houlbrooke (2012). O restante da composição do bagaço é composto por carboidratos (fibras e açúcares), que foram modelados como quitosana (78%). A capacidade do processo foi estabelecida de acordo com uma planta de produção em escala piloto que opera continuamente com uma alimentação de 417 kg/h de bagaço de uva no extrator (Duba e Fiori, 2019). O modelo termodinâmico SR-Polar foi selecionado para cálculos de equilíbrio do sistema, dada sua capacidade de modelar efetivamente o comportamento do CO₂ em um estado supercrítico em misturas não ideais em altas pressões (Zamudio et al., 2013).

No início do processo, o bagaço de uva requer um processo de pré-tratamento que consiste na redução do tamanho do material e na retirada de sua umidade, etapas que não foram contempladas na simulação, por se tratar de uma operação apenas mecânica, que ocorre em regime permanente. A umidade residual do material na entrada do extrator foi considerada 5% em massa. Ao longo das simulações de todos os cenários, 80% de eficiências isentrópicas foram assumidas para bombas e compressores. Com a convergência da simulação dos modelos propostos, foram determinadas as eficiências e rendimentos dos processos. O equacionamento do cálculo de eficiência (E) e de rendimento (R) são representado pelas Eqs. (1) e (2).

$$\text{Eficiência (E)} = \frac{\text{quantidade de produto recuperado}}{\text{quantidade de produto contido originalmente}} \quad (1)$$

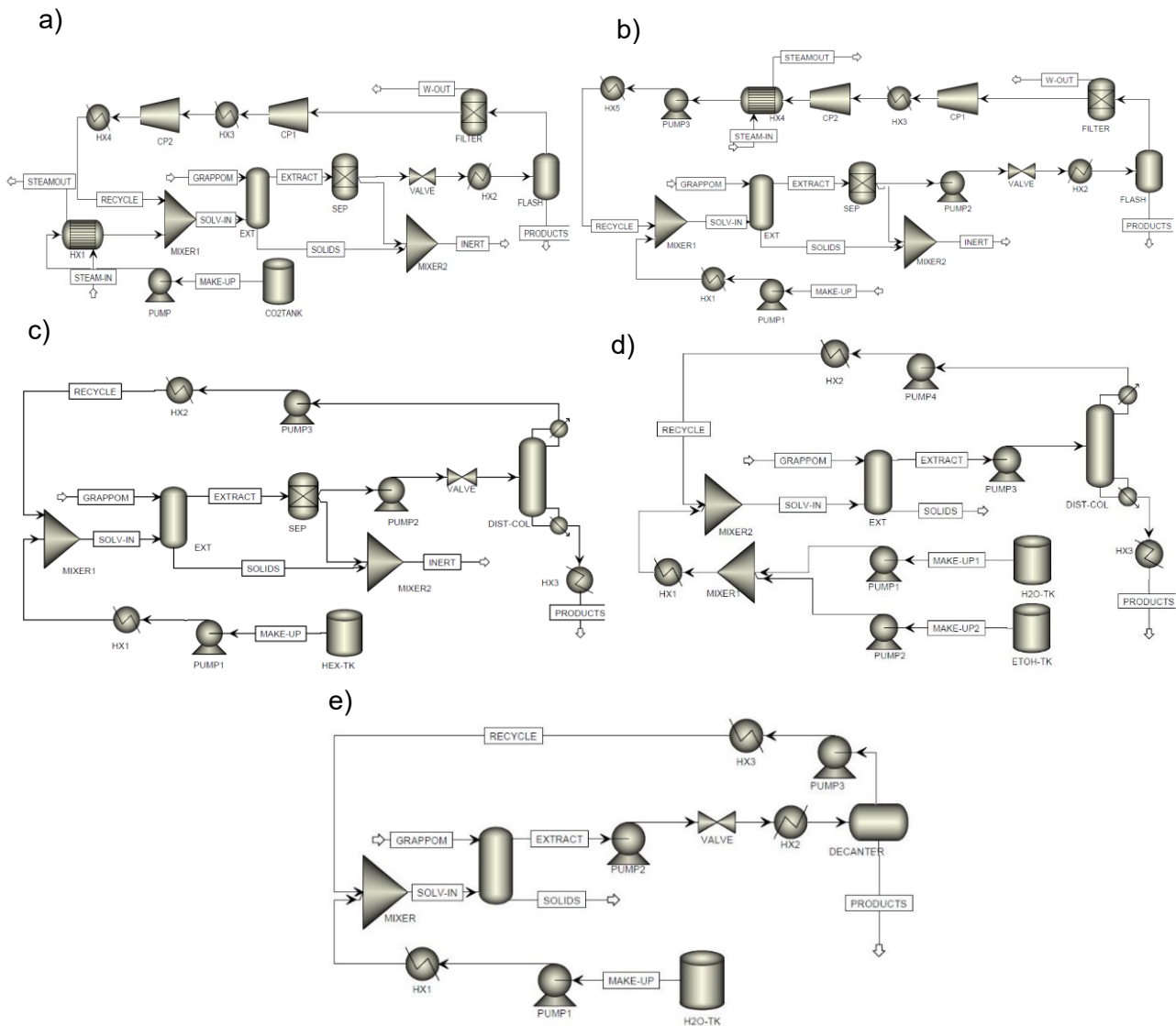
$$\text{Rendimento (R)} = \frac{\text{quantidade de produto recuperado}}{\text{quantidade de solvente utilizado}} \quad (2)$$

3 RESULTADOS

As simulações envolveram a utilização de compressores, bombas, trocadores de calor, válvulas, colunas de extração, destilação *flash* e fracionada, e decantadores. No processo de extração com CO₂, propano e hexano, há o bombeamento do *make-up* do solvente, que se junta à corrente de reciclo e entra na coluna de extração, em que o bagaço de uva é adicionado. Há duas correntes de produto da coluna, a de extrato e a de refinado. A de extrato passa por processos de separação (destilação *flash* ou fracionada) e o solvente retorna para o processo como forma de reciclo. No processo de extração com etanol/água e água subcrítica, o solvente

é bombeado dos reservatórios, entra na coluna de extração, no qual o bagaço de uva é adicionado e depois passam por processos de separação a fim de que haja recuperação do solvente e purificação dos produtos. Na Figura 1 é possível observar os fluxogramas dos processos sintetizados.

Figura 1 – Fluxograma do processo de extração de a) CO₂ supercrítico, b) propano comprimido, c) hexano, d) etanol/água, e) água subcrítica

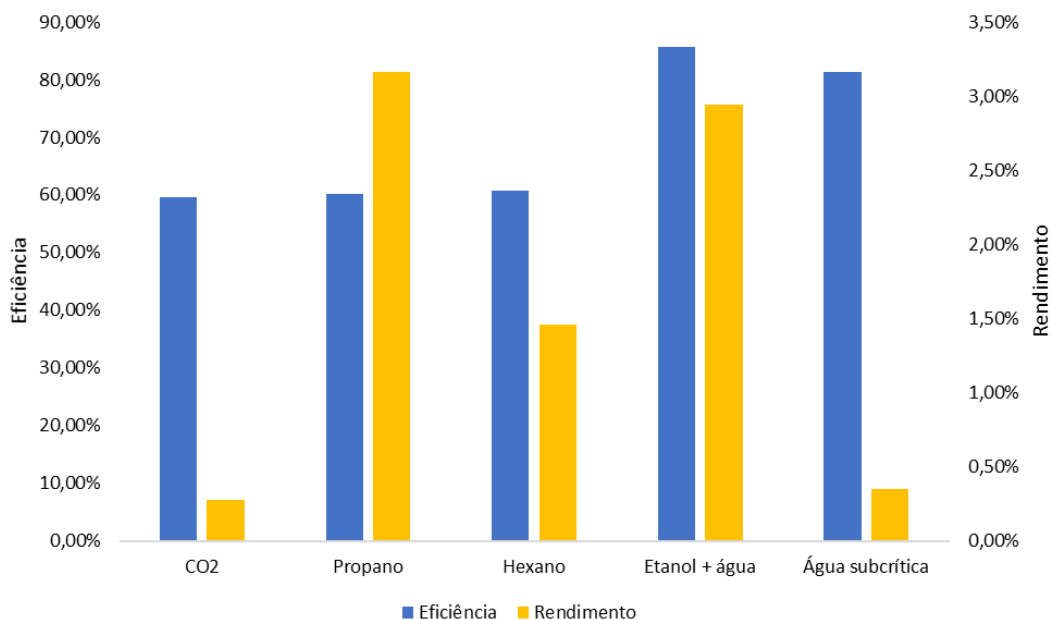


Fonte: Autoria própria (2021).

A partir das simulações realizadas, foram obtidas as vazões mássicas das correntes de entrada e saída do extrator, com as quais foram calculadas as eficiências e rendimentos. Nos processos de extração com CO₂, propano e hexano, foram calculadas as eficiências com base nos óleos, fenóis e ácido tartárico, enquanto nos processos com água e mistura etanol/água, foi calculada a eficiência com base somente nos fenóis e ácido tartárico. Na Figura 2 é possível observar os resultados obtidos graficamente.



Figura 2 – Comparação entre rendimento e eficiência dos diferentes processos.



Fonte: Autoria própria (2021).

É possível observar que entre os processos de extração de óleos, a eficiência foi muito próxima, perto de 60%, enquanto houve variação significativa no rendimento, com o processo de extração com propano ($R = 3,16\%$) sendo mais vantajoso que o com hexano ($R = 1,46\%$), e este, mais vantajoso que o processo de extração com CO_2 ($R = 0,28\%$) se a análise for feita somente com esse critério. No caso dos processos que visam a extração de fenóis, o processo de extração com mistura etanol/água apresentou rendimento e eficiência maiores ($R = 2,94\%$ e $E = 85,64\%$) em relação ao processo com água subcrítica ($R = 0,35\%$ e $E = 81,25\%$), o que pode significar que tal processo é mais vantajoso. Tendo em vista que o rendimento de ambos os processos foi próximo, constata-se que o maior rendimento do primeiro processo se deve à menor vazão de solvente. Porém, em ambos os casos é necessário observar critérios como dificuldade de separação, custo (CAPEX e OPEX), gasto energético e fatores ambientais.

4 CONCLUSÃO

Foi possível determinar eficiências e rendimentos de extração com diferentes solventes através da simulação dos processos utilizando o software Aspen Plus. Observou-se que os processos que visam a extração de óleos apresentam eficiências próximas (perto de 60%) e rendimentos distintos, com a rota com propano apresentando o maior rendimento ($R = 3,16\%$), além de gastos energéticos e análise econômica na decisão da rota mais apropriada. Além disso, observou-se que o processo de extração com mistura etanol/água tem maior rendimento ($R = 2,94\%$) e eficiência ($E = 85,64\%$) comparado com o processo de extração com água subcrítica, também devendo ser considerados os gastos energéticos e econômicos na escolha da melhor rota.



REFERÊNCIAS

- Duba, K.S., Casazza, A.A., Mohamed, H. Ben, Perego, P., Fiori, L., 2015. **Extraction of polyphenols from grape skins and defatted grape seeds using subcritical water: Experiments and modeling.** Food Bioprod. Process. 94, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.01.001>
- FAOSTAT, F. and A.O. of the U.N., 2020. **Crops and livestock products data.** Disponível em: www.fao.org/faostat/en/#data/QCL. Acessado em: 13/09/2021.
- García-Lomillo, J., González-SanJosé, M.L., 2017. **Applications of Wine Pomace in the Food Industry: Approaches and Functions.** Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 16, 3–22. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12238>
- Hixson, J.L., Jacobs, J.L., Wilkes, E.N., Smith, P.A., 2016. **Survey of the Variation in Grape Marc Condensed Tannin Composition and Concentration and Analysis of Key Compositional Factors.** J. Agric. Food Chem. 64, 7076–7086. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b03126>
- Ilyas, T., Chowdhary, P., Chaurasia, D., Gnansounou, E., Pandey, A., Chaturvedi, P., 2021. **Sustainable green processing of grape pomace for the production of value-added products: An overview.** Environ. Technol. Innov. 23, 101592. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101592>
- Laurenson, S., Houlbrooke, D., 2012. **Review of guidelines for the management of winery wastewater and grape marc.** Ag Res.
- Milinić, D.D., Stanisavljević, N.S., Kostić, A., Soković Bajić, S., Kojić, M.O., Gašić, U.M., Barać, M.B., Stanojević, S.P., Lj Tešić, Ž., Pešić, M.B., 2021. **Phenolic compounds and biopotential of grape pomace extracts from Prokupac red grape variety.** LWT 138. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110739>
- Passos, C.P., Silva, R.M., Da Silva, F.A., Coimbra, M.A., Silva, C.M., 2010. **Supercritical fluid extraction of grape seed (Vitis vinifera L.) oil. Effect of the operating conditions upon oil composition and antioxidant capacity.** Chem. Eng. J. 160, 634–640. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.087>
- Prado, J.M., Dalmolin, I., Carareto, N.D.D., Basso, R.C., Meirelles, A.J.A., Oliveira, J.V., Batista, E.A.C., Meireles, M.A.A., 2012. **Supercritical fluid extraction of grape seed: Process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation.** J. Food Eng. 109, 24257. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.007>
- Rockenbach, I.I., Rodrigues, E., Gonzaga, L.V., Caliari, V., Genovese, M.I., Goncalves, A.E.D.S.S., Fett, R., 2011. **Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (Vitis vinifera L. and Vitis labrusca L.) widely produced in Brazil.** Food Chem. 127, 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.137>
- Shinagawa, F.B., de Santana, F.C., Torres, L.R.O., Mancini-Filho, J., 2015. **Grape seed oil: A potential functional food?** Food Sci. Technol. 35, 399–406. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.6826>
- Zamudio, M., Schwarz, C.E., Knoetze, J.H., 2013. **Experimental measurement and modelling with Aspen Plus® of the phase behaviour of supercritical CO₂ + (n-dodecane + 1-decanol + 3,7-dimethyl-1-octanol).** J. Supercrit. Fluids 84, 132–145. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.09.015>