



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

***ESTUDO SOBRE A POTENCIALIDADE DA EXTRAÇÃO DE PRODUTOS
NATURAIS UTILIZANDO CO₂ SUPERCRÍTICO***

PEDRO LUÍS MILLEN PENEDO

Engenheiro Químico

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**ESTUDO SOBRE A POTENCIALIDADE DA EXTRAÇÃO
*DE PRODUTOS NATURAIS UTILIZANDO
CO₂ SUPERCRÍTICO***

PEDRO LUÍS MILLEN PENEDO

Engenheiro Químico, MSc.

Sob a orientação do Prof. Dr. Gerson Luiz Vieira Coelho

*Tese submetida como requisito
para a obtenção do grau de Doutor
em Ciência e Tecnologia de*

Seropédica – Rio de Janeiro - 2007

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

PEDRO LUÍS MILLEN PENEDO

Engenheiro Químico

Aprovado em 24 de setembro de 2007

Prof. Gerson L. V. Coelho, Dr. -Ing.

DEQ / UFRRJ

(Presidente da Banca)

Prof. Luis Augusto da Cruz Meleiro, Dr. Sc.

DTA / UFRRJ

(Membro da Banca)

Prof^a. Marisa Fernandes Mendes, Dr. Sc.

DEQ / UFRRJ

(Membro da Banca)

Prof^a. Cheila Gonçalves Mothé, Dr. Sc.

EQ/UFRRJ

(Membro da Banca)

Pesq^a. Regina Lago, Dr. Sc.

Embrapa/CTAA

(Membro da Banca)

AGRADECIMENTOS

Ao grupo de técnicos e estagiários do Laboratório de Processos de Separação do Departamento de Engenharia Química da UFRRJ e do EMBRAPA/CTAA, que muito me auxiliou no desenvolvimento de toda a parte experimental.

Ao meu orientador e amigo Prof. Gerson L. V. Coelho, que ao longo de todos os anos pode me passar parte de seu conhecimento.

À Dr^a Regina Lago e à Prof^a Marisa Mendes, pela enorme boa vontade em discutir e propor diversas alternativas para os problemas que foram ocorrendo.

À minha família, que em todos os momentos esteve ao meu lado.

Finalmente agradeço a Deus e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho pudesse ser executado.

AUTOR: MSc. Pedro Luís Millen Penedo, Eng. Químico

Título: Estudo da Potencialidade da Extração de Produtos Naturais utilizando CO₂ Supercrítico.

Orientador: Dr. Gerson Luiz Vieira Coelho

Depto. de Engenharia Química – IT – UFRRJ - Outubro de 2006

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre diferentes segmentos industriais que podem utilizar a extração com fluido supercrítico como uma de suas etapas de processo. Foram desenvolvidas pesquisas nas áreas farmacêutica e alimentícia para a avaliação do potencial desta operação, realizando extrações de substâncias a partir de uma matriz, como, por exemplo, a obtenção de óleos essenciais a partir de folhas e sementes, e a purificação de óleos vegetais comestíveis, através da eliminação de ácidos graxos e pigmentos.

Foram escolhidos três processos para serem pesquisados. O primeiro visa a obtenção de dados experimentais para a desacidificação e clarificação do óleo de palma, onde a partir de pesquisas previamente desenvolvidas neste laboratório e de combinações das condições de operação, foram determinados o tempo (6 horas para a clarificação e 18 horas para a desacidificação), a temperatura ($T= 80^{\circ}\text{C}$) e a pressão ($P=190$ bar), onde ocorreu a maior eficiência no processo de extração (96,5% dos carotenos e 45,2% dos ácidos graxos livres).

O segundo projeto teve como finalidade a obtenção de avocatinas, uma família de substâncias com características antibióticas, a partir do caroço de abacate seco e fresco, procurando alcançar um extrato com a maior concentração possível destes compostos, sob condições de operação $P= 50, 75, 100, 125$ e 150 bar, $T= 50$ e 80°C por 24 horas. Para isso, foi desenvolvido um sistema de extração e análise “on line” em cromatografia gasosa (GC) para identificar e quantificar o produto extraído. Experimentos realizados a $P=100$ bar e $T=80^{\circ}\text{C}$ por 105 minutos apresentaram extratos com concentração de 54,28% de avocatinas.

Finalmente, foram obtidos extratos de óleos essenciais de espécies de piperáceas e mirtáceas, com o perfil cromatográfico semelhante aos daqueles obtidos por métodos tradicionais como a hidrodestilação.

Como complemento sobre o estudo da potencialidade da extração supercrítica, foi desenvolvido um modelo termodinâmico para a desacidificação de óleos comestíveis, utilizando a equação de estado de Peng-Robinson para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de cinco ácidos graxos em CO₂ supercrítico.

Os resultados obtidos em todas as aplicações mostram que a extração com fluidos supercríticos pode ser um processo alternativo de grande interesse nas indústrias de alimentos e de medicamentos, por se tratar de uma operação que conserva as características iniciais da matéria-prima e por ser um tipo de extração altamente seletivo.

Palavras-chave: CO₂ supercrítico, extração, modelagem termodinâmica.

AUTHOR: MSc. Pedro Luís Millen Penedo, Chem. Eng. *Title:* Study About the Potentiality of the Extraction of Natural Products Using Supercritical CO₂.

ORIENTOR: Professor Dr. Ing. Gerson Luiz Vieira Coelho

Chemical Engineering Dept. – IT – UFRRJ - October 2006

ABSTRACT

This study presents a work about different industrial segments that can use extraction with supercritical fluid as one of its stages in this process. Researches were carried out in the pharmaceutical and food development areas so as to evaluate its operation potential, carrying out extractions of substances out of a matrix as, for example, obtaining essential oils from leaves and seeds, and the purification of eatable vegetable oils and though the elimination of fatty acid and pigments.

Three processes were sorted to be researched. The first one aims to obtain an experiment data for the deacidification and clarification of palm oil, where out of researches previously developed by this laboratory and from combinations of the operating conditions, which time was determined, also temperature and pression where carried out the major efficiency in the extraction process.

The second project aimed to obtain the avocatines, a family with antibiotics characteristics substances from the avocado core, so as to attain an extract with the major concentration as possible of such compounds through the variation of the operating conditions. It was developed an online extraction and analysis system in a gas chromatography (GC) thereto. Therefore, the one can identify and quantify the extracted product.

Essential oils from piperaces and mirtaces were obtained with a chromatographic profile alike those ones obtained by traditional methods as the hydrodistillation one.

As a complement on the study of the potentiality of the supercritical extraction, it was developed a thermodynamic model to the deacidification of the eatable food, using the Peng-Robinson State Equation so as to calculate the gas-liquid equilibrium of the five fatty acids in supercritical CO₂.

The results obtained with all the applications show that the extraction with supercritical fluids can be an alternative process of great interest in the medication and food industry, as long as it deals about an operation that conservates its initial features of the raw material or because it is about a highly selective extraction.

Key words: supercritical CO₂ , extraction, thermodynamic modeling

ÍNDICE

Capítulo 1- APRESENTAÇÃO & OBJETIVOS.....	1
1– Motivação e Importância.....	2
Capítulo 2- EXTRAÇÃO COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	3
2.1: Apresentação da extração com fluido supercrítico.....	4
2.2: Apresentação do fluido supercrítico.....	5
2.3: A escolha do solvente.....	7
2.4: O uso de cossolventes na extração.....	8
Capítulo 3- O APARATO EXPERIMENTAL.....	9
3.1: Métodos Experimentais.....	10
3.1.1: Métodos Estáticos.....	10
3.1.2: Métodos Dinâmicos:.....	11
3.2: Extração Supercrítica com Análise Cromatográfica.....	13
3.2.1: Métodos de Coleta de Amostras para Análise Cromatográfica.....	14
3.3: Os aparatos utilizados neste trabalho.....	15
Capítulo 4- INDÚSTRIA DE ALIMENTOS: REFINO DE ÓLEO DE PALMA.....	18
4.1: Introdução.....	19
4.2: Revisão Bibliográfica.....	20
4.2.1: Processo de Extração de Óleos Vegetais Comestíveis.....	20
4.2.2: Refino: Processo tradicional x Processo com CO2 supercrítico.....	21
4.3: Material e Métodos.....	26
4.4: Resultados e Discussão.....	28
4.5: Conclusão.....	37
Capítulo 5- REFINO DE ÓLEOS: MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	39
5.1: Introdução.....	39
5.2: Revisão Bibliográfica.....	40
5.2.1: Modelagem Termodinâmica.....	43
5.3: Materiais e Métodos.....	44
5.3.1: Materiais.....	44
5.3.2: Procedimento Experimental.....	45
5.4: Resultados e Discussão.....	45
5.5: Conclusões.....	53
Capítulo 6- REFINO DE ÓLEOS: OTIMIZAÇÃO DA ENERGIA.....	54
6.1: Introdução.....	55
6.2: Desenvolvimento da Pesquisa.....	56
6.2.1: Determinação das condições ótimas de operação.....	56
6.2.2: Determinação da energia requerida para o processo.....	57
6.2.3: Definição do sistema para o cálculo termodinâmico.....	60
6.2.4: Parâmetros de Processo na Extração e Separação.....	62
6.2.5: Análise termodinâmica (ciclo do solvente).....	64
6.2.6: Otimização de uma planta de SFE.....	69
6.2.7: Determinação da energia requerida para o processo.....	70

Capítulo 7-INDÚSTRIA FARMACÊUTICA:EXTRAÇÃO DE AVOCATINAS.....	72
7.1: Introdução.....	73
7.2: Revisão Bibliográfica.....	74
7.3: Materiais e Métodos.....	78
7.4: Resultados e discussão.....	79
7.5: Conclusão.....	95
Capítulo8-INDÚSTRIA DE AROMAS:EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS.....	96
8.2: Revisão Bibliográfica.....	97
8.2.1: Óleos Essenciais.....	98
8.2.2: Características Gerais das Espécies Pesquisadas.....	100
8.2.3: Métodos de extração utilizados para a obtenção de óleos essenciais.....	102
8.3: Material e Métodos.....	103
8.4: Resultados e Discussão.....	104
8.5: Conclusão.....	108
Capítulo 9- CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÃO DE AÇÃO FUTURA.....	109
Capítulo 10- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema do processo de extração com fluido pressurizado.....	4
Figura 2.2: Diagrama pressão x temperatura para um componente puro.....	5
Figura 3.1: Diagrama esquemático da unidade.....	15
Figura 3.2: Esquema da unidade contínua com tomada “on-line”.	16
Figura 3.3: Foto do aparato utilizado nesse estudo, para extração contínua e análise cromatográfica acoplada.....	17
Figura 4.1: Diagrama de blocos do processo tradicional de obtenção e purificação de óleos vegetais.	22
Figura 4.2: Diagrama de blocos do processamento de óleos com CO ₂	25
Figura 4.3: Foto do equipamento utilizado na extração e separação.....	27
Figura 4.4: Relação entre a desacidificação do óleo de palma e o tempo de extração, sob pressão de 150 bar e 80°C.	31
Figura 4.5: Relação entre a clarificação do óleo de palma e o tempo, sob pressão de 150 bar e 80°C.	32
Figura 4.6: Relação entre a desacidificação do azeite de dendê e o tempo, sob pressão de 170 bar e 80°C.	33
Figura 4.7: Relação entre a clarificação do azeite de dendê e o tempo, sob pressão de 170 bar e 80°C.	34
Figura 4.8: Relação entre a desacidificação do óleo de palma e o tempo, sob pressão de 190 bar e 80°C.	35
Figura 4.9: Relação entre a clarificação do óleo de palma e o tempo, sob pressão de 190 bar e 80°C.	36
Figura 4.10: Foto comparativa das amostras clarificadas e do óleo de palma bruto.	36
Figura 5.1: Dados de equilíbrio líquido-vapor experimentais e calculados para C ₁₆ :0 e C ₁₈ :0.	47
Figura 5.2: Dados de equilíbrio líquido-vapor experimentais e calculados para C ₁₈ :1 e C ₁₈ :2.	47
Figura 5.3: Dados de equilíbrio líquido-vapor experimentais e calculados para C ₁₈ :3..	48
Figura 5.4: Curva de equilíbrio para o sistema CO ₂ -C ₁₆ , em T= 40, 60 e 80°C.	50

Figura 5.5: Curva de equilíbrio para o sistema CO ₂ -C18:0, em T= 40, 60 e 80°C.	50
Figura 5.6: Curva de equilíbrio para o sistema CO ₂ -C18:1, em T= 40, 60 e 80°C.	51
Figura 5.7: Curva de equilíbrio para o sistema CO ₂ -C18:2, em T= 40, 60 e 80°C.	51
Figura 5.8: Curva de equilíbrio para o sistema CO ₂ -C18:3, em T= 40, 60 e 80°C.	52
Figura 5.9: Coeficiente de distribuição em T= 80°C.	53
Figura 6.1: Ciclo ilustrativo do solvente e suas correspondentes mudanças de fases.	57
Figura 6.2:Esquema de uma planta de extração usando CO ₂ supercrítico.	59
Figura 6.3:Diagrama de sankey para o fluxo de energia do arranjo no. 4.	71
Figura 7.1: Estrutura do avocadeno (16-heptadeceno-1,2,4-trihidróxi)	74
Figura 7.2: Estruturas das avocatinas isoladas por Kashman e seus colaboradores.	74
Figura 7.3: Estruturas das avocatinas isoladas por Alves e seus colaboradores.	75
Figura 7.4: Fluxograma do processo tradicional de extração de avocatinas.	77
Figura 7.5: Efeito dos parâmetros pressão, temperatura e tempo na taxa de extração de avocatinas do caroço de abacate seco.	85
Figura 7.6: Efeito dos parâmetros pressão, temperatura e tempo na taxa de extração de avocatinas do caroço de abacate fresco.	86
Figura 7.7: Efeito dos parâmetros pressão, temperatura e tempo na taxa de extração de avocatinas do caroço de abacate seco.	91
Figura 7.8: Efeito dos parâmetros pressão, temperatura e tempo na taxa de extração de avocatinas do caroço de abacate fresco.	92
Figura 7.9: Resultados obtidos para extração de mono e sesquiterpenos na região de máxima taxa de extração das avocatinas do caroço de abacate seco (100 bar).	93
Figura 7.10: Resultados obtidos para extração de monoterpenos e sesquiterpenos na região de máxima taxa de extração das avocatinas do caroço de abacate fresco (p=100 bar).	93
Figura 7.11: Resultados comparativos obtidos para a taxa de extração de Avocatinas do caroço de abacate seco e fresco.	94
Figura 8.1: Aparelhagem para extração por hidrodestilação.....	98
Figura 8.2:Cromatograma dos componentes do óleo de Piper mollicomum obtido da extração com CO ₂ supercrítico a 100 bar e 50oC.	105

Figura 8.3: Cromatograma dos componentes do óleo de *Piper mollicomum* obtidos da hidrodestilação.106

Figura 8.4: Cromatograma dos componentes do óleo de *Eugenia copacabanensis* obtido da extração com CO₂ supercrítico a 70 bar e 50oC.107

Figura 8.5: Cromatograma dos componentes do óleo essencial de e *Eugenia copacabanensis* obtidos da hidrodestilação.107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades específicas dos fluidos em diferentes estados.	6
Tabela 2.2: Condições críticas de alguns dos solventes mais utilizados.	7
Tabela 4.1: Condições experimentais e resultados alcançados para os teores de ácidos graxos livres e carotenos do óleo de palma, na primeira série, em T=80°C.	28
Tabela 4.2: Condições experimentais e resultados alcançados para os teores de agl e caroteno do óleo de palma, na segunda série, em T=800C.	29
Tabela 5.1: Propriedades críticas dos ácidos graxos do óleo de soja, estimadas por métodos de contribuição de grupos.	44
Tabela 5.2: Condições operacionais da cromatografia.	45
Tabela 5.3: Frações molares dos ácidos graxos do óleo de soja e CO ₂ nas fases extrato e refinado.	46
Tabela 5.4: Desvio absoluto médio da pressão total e da composição da fase vapor para todos os sistemas pesquisados.	48
Tabela 5.5: Parâmetros de interação binária estimados para cada sistema.	49
Tabela 6.1: Ajuste de parâmetros para extração (subscrito 1) e separação (subscrito 2) no processo de extração com fluido supercrítico.	62
Tabela 6.2: Fluxo de energia calculado para o arranjo nº4.	71
Tabela 7.1: Condições experimentais da extração de óleo a partir de 130g de caroço de abacate moído, com CO ₂ -SC, a 50°C.	80
Tabela 7.2: Composição das frações obtidas nas extrações com CO ₂ -SC de caroço de abacate moído.	80
Tabela 7.3: Planejamento experimental, com 2 e 3 níveis, para seleção dos parâmetros de extração das avocatinas do caroço de abacate seco (umidade 0,66) e fresco (umidade 58%).	81
Tabela 7.4: Resultados experimentais obtidos a partir do planejamento fatorial completo para avaliar os parâmetros de extração das avocatinas do caroço de abacate seco.	82
Tabela 7.5: Resultados experimentais obtidos a partir do planejamento fatorial completo para avaliar os parâmetros de extração das avocatinas do caroço de abacate fresco.	83
Tabela 7.6: Resultados da análise de variância (extração do caroço seco).	84
Tabela 7.7: Resultados da análise de variância (caroço fresco).	84

Tabela 7.8: Planejamento experimental, com 2 e 3 níveis, adotado para otimizar a taxa de extração das avocatinas do caroço seco (umidade 0,66) e fresco (58%).	87
Tabela 7.9: Resultados experimentais obtidos a partir do planejamento fatorial completo, 2 e 3 níveis, adotado para otimizar a taxa de extração das avocatinas do caroço de abacate seco.	88
Tabela 7.10: Resultados experimentais obtidos a partir do planejamento fatorial completo, 2 e 3 níveis, adotado para otimizar a taxa de extração das avocatinas do caroço de abacate fresco.	89
Tabela 7.11: Resultados da análise de variância (caroço seco).	90
Tabela 7.12: Resultados da análise de variância (caroço fresco).	90
Tabela 7.13: Taxa de extração dos componentes voláteis do caroço moído e fresco de abacate, com 58,1% de umidade, com CO ₂ -SC.	97
Tabela 7.14: Taxa de extração dos componentes voláteis do caroço moído e seco, com 0,66% de umidade, com CO ₂ -SC.	98
Tabela 8.1: Resultados das análises cromatográficas para determinação dos componentes e suas frações presentes no óleo essencial de Piper mollicomum obtidos da hidrodestilação e da extração com CO ₂ supercrítico a 100 bar e 50oC.	105
Tabela 8.2: Resultados das análises cromatográficas para determinação dos componentes e suas frações presentes no óleo de Eugenia copacabanensis obtidos da hidrodestilação e da extração com CO ₂ supercrítico a 70 bar e 50oC.	106

Capítulo 1

APRESENTAÇÃO & OBJETIVOS

1– Apresentação e Objetivos:

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

Este trabalho teve como objetivo investigar o potencial da extração utilizando fluidos em condições subcríticas e supercríticas como solventes no processamento de produtos naturais.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os fundamentos teóricos que procuram explicar o processo de extração com fluidos supercríticos.

O capítulo 3 discute os diferentes tipos de aparatos experimentais utilizados em operações à altas pressões e o sistema empregado nesta pesquisa, que envolve a montagem de um equipamento com tomada de amostra e análise cromatográfica “on line”.

A análise do potencial da extração supercrítica foi dividida em 3 projetos para aplicação desta técnica às indústrias citadas acima. O primeiro, direcionado à indústria de alimentos (capítulo 4) determina experimentalmente as condições ideais para a desacidificação e a clarificação do óleo de palma. A partir de dados obtidos anteriormente pelo Laboratório de Processos de Separação/UFRRJ (Fortes e Coelho, 1995). O capítulo 5 apresenta um modelo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas CO₂-ácidos graxos, utilizando a Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson.

No capítulo 6 foram analisados alguns arranjos de unidades contínuas através de estudo da quantidade de energia requerida, determinada pelos diagramas de entropia.

A abordagem direcionada à indústria farmacêutica (capítulo 7), foi para obtenção de um extrato rico em avocatinas, a partir do caroço de abacate, utilizando CO₂ supercrítico como solvente e posterior caracterização e quantificação por cromatografia gasosa. Essas substâncias, ainda pouco conhecidas, demonstram uma atividade antibiótica frente a diversos microorganismos.

O capítulo 8, direcionado à indústria de aromas e sabores, buscou determinar a melhor condição para extração de óleos essenciais de piperáceas e mirtáceas com CO₂ supercrítico, seguida de caracterização das substâncias por cromatografia gasosa e posterior comparação dos perfis cromatográficos com aqueles obtidos por técnicas tradicionais, como a hidrodestilação.

Capítulo 2

EXTRAÇÃO COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

2.1: Apresentação da extração com fluido supercrítico:

A extração com fluido supercrítico é uma operação unitária, onde são empregados solventes acima de seus pontos críticos para extraírem componentes solúveis de uma mistura (Williams, 1981).

O potencial como solvente foi inicialmente estudado na década de 60, por uma equipe de pesquisadores russos em Kniipp, e nos Estados Unidos pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos na Califórnia. Os equipamentos em pequena e grande escalas, surgiram no mercado na década de 70 e as primeiras plantas em escala industrial surgiram na década de 80 na Alemanha, para a descafeinação de café e para a extração de lúpulo (substância utilizada na fabricação de cerveja, para conferir aroma). Esta operação, embora ainda não tenha uma larga aplicação industrial, tem despertado grande interesse de pesquisa devido as suas vantagens na qualidade dos produtos extraídos quando comparados com aqueles extraídos por técnica tradicionais (Rizvi et al., 1986 a).

Segundo Hung e Unger (1994), o processo de extração por fluido supercrítico consiste essencialmente de duas etapas: fracionamento e separação. A mistura entra em contato com o fluido no extrator. O material pode ser extraído por um sistema contínuo ou em batelada e após a fase de extração, a separação é realizada pela expansão do fluido saturado através de uma válvula de redução de pressão, onde a queda da pressão torna o soluto insolúvel e com possibilidade de separação. O fluido (solvente) pode ser recirculado ou não (figura 2.1).

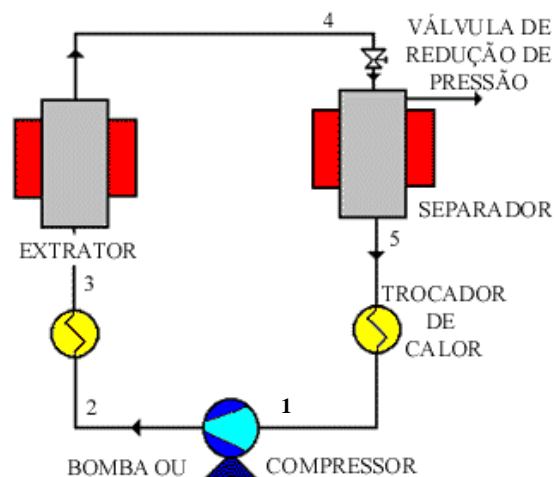


Figura 2.1: Esquema do processo de extração com fluido pressurizado.

A alta seletividade da etapa de separação é conseguida variando-se as condições de temperatura e pressão do sistema, sendo que é possível extrair-se maiores quantidades de

produtos desejáveis em alta pureza para uma determinada aplicação. Por estes motivos, seu emprego tem sido amplamente estudado para extração de produtos farmacêuticos, alimentícios, petroquímicos e de química fina (Schneider, 1983).

2.2: Apresentação do fluido supercrítico.

Segundo King et al. (1992), um fluido nas condições supercríticas é aquele que se encontra acima de sua temperatura crítica e pressão crítica, apresentando propriedades físico-químicas intermediárias entre o estado líquido e o estado gasoso (figura 2.2).

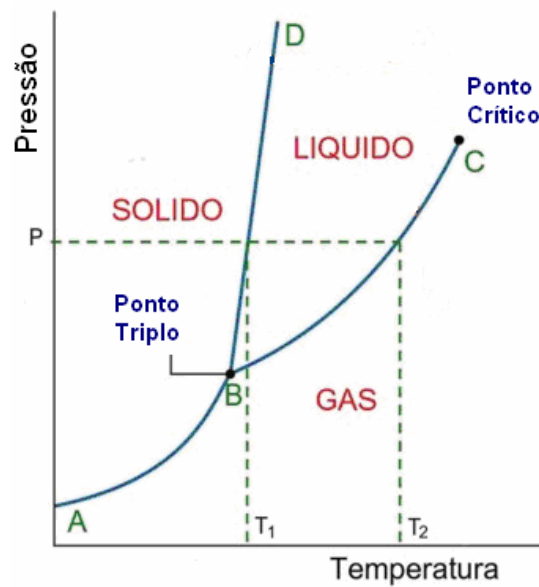


Figura 2.2: Diagrama pressão x temperatura para um componente puro.

Marentis (1988), em estudo a respeito das características das propriedades físico-químicas do fluido supercrítico, relatou que o gás acima de sua temperatura crítica (T_c) quando comprimido, tem suas propriedades alteradas, quando passa a se comportar com características de gás e líquido (tabela 2.1).

Tabela 2.1: Propriedades específicas dos fluidos em diferentes estados.

Propriedade específica	Estado Líquido	Estado supercrítico	Estado vapor
Densidade (g/cm³)	0,6-1,6	0,2-0,95	1,3x10 ⁻³
Viscosidade (Kg/ms)	0,2-3,0	5,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²
Difusividade (cm²/s)	1,0x10 ⁻⁵	4,0x10 ⁻²	0,1-0,4

O aumento da pressão, sob temperaturas baixas, aumenta substancialmente a densidade do fluido aproximando-se das características de um líquido, ou seja, aumentando seu poder de solvatação. Porém, sob pressões acima do ponto crítico (P_c) um aumento da temperatura diminui a densidade do fluido, sendo esta diminuição abrandada com um aumento excessivo da pressão.

Friedrich et al. (1982) mostraram que a solubilidade do óleo de soja em CO₂ supercrítico varia de acordo com a variação da pressão e temperatura do sistema. Com o aumento da pressão, evidenciou-se um aumento da solubilidade, enquanto que o aumento na temperatura nem sempre ocorreu um aumento de solubilidade, só se verificando esta relação a altas pressões (>6000psig). Este resultado está de acordo com as experiências semelhantes realizadas com óleo de maracujá por França et al. (1994). Tsekhanskaya et al. (1992) explicam que o motivo pelo qual a temperatura algumas vezes aumentou a solubilidade do óleo foi devido ao aumento da pressão de vapor do óleo.

Outras alterações das propriedades físico-químicas também ocorrem para que o fluido supercrítico tenha características de um bom solvente, como a difusividade, a viscosidade e ainda a tensão superficial.

Em valores de pressão próximos a pressão crítica, com o aumento da temperatura o fluido apresenta valores de difusividade semelhantes ao do gás. Quando comparada com a do fluido no estado líquido apresenta uma capacidade de transporte de massa de 10-100 vezes maior (Schneider, 1983).

A viscosidade do dióxido de carbono próximo à região crítica possui valores típicos dos gases, até mesmo nas zonas de altas pressões entre 300-400 bar sua viscosidade apresenta valores inferiores aos dos solventes orgânicos líquidos.

O aumento da temperatura acarreta uma diminuição da viscosidade que quando aliada às características de difusividade e ainda de tensão superficial dos gases, proporcionam aos solventes uma alta capacidade de penetração em micro poros o que implica em um aumento muito expressivo nas taxas de transferências de massa (Moyler, 1993).

2.3: A escolha do solvente

O solvente mais utilizado é o CO₂, devido a sua não toxidez, não flamabilidade, baixa temperatura crítica (31° C) e pressão crítica (75 bar), o que traz vantagens tanto na energia requerida, como na conservação de substâncias termolábeis (tabela 2.2), baixo custo, disponível em alta pureza, altamente seletivo, facilmente removido do produto extraído, pelo baixo ponto de ebulição (Yamaguchi, 1986).

O CO₂ quando utilizado na extração de óleos demonstra boa capacidade de solubilização pela baixa polaridade, não alterando as propriedades nutricionais e o óleo produzido é livre de contaminação por solventes (Brunetti, 1989; Reverchon e Ósseo, 1994).

Tabela 2.2: Condições críticas de alguns dos solventes mais utilizados.

Solventes Químicos	T_{crítica} (°C)	P_{crítica} (atm)
CO₂	31,1	72,8
Etano	32,3	48,2
Propano	96,7	41,9
Benzeno	289,0	48,3
Amônia	132,5	111,3
Água	374,0	217,6

Um método ideal de extração deve ser rápido, simples, barato, de boa eficiência para quantificação, sem perdas ou degradação das substâncias; deve produzir uma amostra pronta para análise sem a necessidade de adição de solventes ou de uma etapa de fracionamento e não deve acarretar rejeitos de produtos químicos no laboratório (King, 1985). Os solventes líquidos freqüentemente apresentam falhas em alguns destes aspectos. Tais solventes muitas vezes requerem várias horas ou alguns dias para fornecer resultados satisfatórios e resultam em extratos diluídos que devem ser concentrados por evaporação do solvente, quando as substâncias a serem analisadas estão presentes em pequenas quantidades. Finalmente, sob o

ponto de vista ecológico e de segurança, geram acúmulos de substâncias tóxicas ou emissão destas para a atmosfera durante a etapa de concentração (Hawthorne & Miller, 1990).

As limitações destes métodos convencionais despertam interesse para o desenvolvimento da extração por fluidos supercríticos, como uma alternativa às extrações com solventes líquidos.

2.4: O uso de cossolventes na extração.

Segundo Kur e Hron (1994) a utilização de cossolventes, como o etanol ou o isopropanol em comunhão com o CO₂, pode contribuir para um aumento da solubilidade do óleo, o que acarreta um aumento do coeficiente de transferência de massa e conseqüente aumento da eficiência da extração. Entretanto, o estudo mostrou que o óleo extraído com CO₂ puro apresentou uma cor clara e desejável, enquanto que o extraído com CO₂ e cossolvente apresentou uma cor escura. Portanto, ao se optar pelo uso de cossolvente devem-se ajustar as condições do processo de maneira a não se extrair substâncias indesejáveis.

Moyler (1993), também constatou que o uso de cossolventes, pode ser vantajoso em algumas extrações, pois seu objetivo é aumentar a polaridade do solvente, melhorando assim seu poder de solvatação. Sugeriu o uso de etanol ou até mesmo água como cossolventes para a extração na indústria de alimentos.

Capítulo 3

O APARATO EXPERIMENTAL

3.1: Métodos Experimentais:

A escolha do método experimental para o estudo de misturas em altas pressões está condicionada, principalmente, à natureza físico-química das substâncias envolvidas. Além disso, as variáveis a serem medidas e a precisão desejada influenciam nesta decisão. Portanto, é preciso conhecer as opções disponíveis, para que o método escolhido seja o mais adequado ao problema em questão (Dohrn e Brunner, 1995).

Faz-se a seguir uma classificação e descrição dos métodos experimentais utilizados em sistemas a altas pressões, para a montagem correta do aparato experimental a ser utilizado.

3.1.1: Métodos Estáticos:

Os métodos estáticos apresentam como característica fundamental o fato do sistema ser fechado, podendo ocorrer a retirada de amostras das fases em equilíbrio para posterior análise (estático e analítico) ou a composição das fases coexistentes ser determinada indiretamente (estático sintético).

No método estático, a célula de equilíbrio é carregada com substâncias de interesse (soluto (s) + solvente(s)). Os componentes são misturados por agitação da mistura ou da autoclave, ou recirculando uma ou duas fases nas outras. A pressão pode ser reajustada pela adição ou retirada de material, no caso de uso de célula de volume constante ou pela mudança de volume em célula de volume variável. Nas células de volume constante, a retirada de uma amostra pode provocar uma queda expressiva da pressão de equilíbrio. Para se evitar este problema, deve-se retirar pequenas quantidades de amostra por meio de válvula micrométrica. As amostras são coletadas no topo, na base e em algum ponto intermediário. Nas células de volume variável, a pressão do sistema é ajustada mais facilmente e mantida constante durante a retirada de amostra. Antes da análise da composição das fases coexistentes, a mistura permanece algum tempo sem agitação, movimentação ou recirculação com o objetivo de propiciar a separação das fases (Lentz e Weber, 1991).

3.1.1.1 Método Estático Analítico:

Esse método que sempre prevê a retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise, tem como principal vantagem a possibilidade de investigação de sistemas

multicomponentes, que faz com que este método seja mais utilizado que o sintético, apesar do aparato experimental sofrer uma aparente complicação. Nesse caso, não é necessário saber a composição global da mistura introduzida inicialmente na célula, já que a composição das fases coexistentes é determinada diretamente por análise (Wichterle, 1987).

O aparato experimental utilizado por este método compreende uma célula de equilíbrio, geralmente construída em aço inox, de volume constante ou variável. A célula de volume variável possibilita uma maior flexibilidade para o ajuste de pressão, devido à presença de um pistão móvel. A colocação de visores pode ser um acessório desejável, já que possibilita a observação de certos fenômenos como a transição e a inversão de fases

Quando mais de duas fases estão presentes no sistema, a visualização do interior da célula passa a ser imprescindível (Staby, 1993).

3.1.1.2 : Método Estático Sintético

No método sintético, uma mistura conhecida de compostos (solvente + soluto) é preparada e colocada em uma célula de equilíbrio de fases. Neste método as células possuem janelas de material transparente que permitem a visualização do seu interior, não sendo necessária coleta de amostras.

Após as quantidades conhecidas dos componentes terem sido colocadas na célula, a temperatura e a pressão são ajustadas até que se forme uma fase homogênea. A seguir a temperatura e/ou a pressão sofrem variação até que se observe a formação de uma nova fase. Cada experimento fornece dados de pressão, temperatura e composição para um ponto no diagrama de fases (P-T). Normalmente, o sistema é imerso num banho termostático (temperatura constante) e varia-se apenas a pressão (McHugh et al., 1984).

A principal vantagem deste método é dispensar a retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise. Isso além de preservar o estado de equilíbrio, faz com que o aparato experimental seja simplificado. Entretanto, em sistema de 3 ou mais componentes, não é possível calcular-se a composição das 2 fases em equilíbrio apenas com os valores de T e P (DiAndreth et al., 1987).

3.1.2: Métodos Dinâmicos:

Os métodos dinâmicos caracterizam-se por ter pelo menos uma das fases do sistema sujeita a um deslocamento em relação à outra. Podem ser divididos basicamente em 2

métodos: contínuo e extrativo. A pressão e a temperatura são mantidas constantes durante o experimento pelo fluxo dos efluentes e por um termostato, respectivamente (Richter e Sovová, 1993).

3.1.2.1: Método Dinâmico Extrativo:

A principal característica é a presença de um saturador (célula de equilíbrio), onde a fase não-volátil é introduzida de modo descontínuo, permanecendo como fase estacionária durante todo o experimento. Em geral, o saturador é uma coluna de recheio.

No método dinâmico extrativo para se medir o equilíbrio líquido-vapor, um fluxo de gás proveniente de um cilindro de alta pressão é bombeado para um termostato onde o fluido é pré-aquecido à temperatura desejada. Em seguida, percorre a célula de equilíbrio onde uma solução saturada é formada. Após atingir o equilíbrio, a solução passa por uma válvula aquecida, onde ocorre a queda de pressão para as condições atmosféricas, provocando a separação entre soluto e o solvente num coletor de amostras. O soluto condensa e o gás passa pelo coletor e pode ser determinado volumetricamente por um medidor de vazão. Em sistemas binários, a massa do soluto precipitada é determinada diretamente por gravimetria. Porém, em misturas multicomponentes, a amostra coletada deve ser analisada posteriormente (Dobbs & Jonhston, 1987).

A simplicidade na obtenção de amostras é a principal vantagem do método, e a possibilidade de se conseguir quantidades relativamente grandes delas permite que mesmo pequenos valores de solubilidade sejam detectados. Entretanto, apenas a fase rica no solvente supercrítico é analisada, ou seja, a composição da fase pesada não pode ser determinada (Rijkers et al., 1992).

3.1.2.2: Método Dinâmico Contínuo:

No método dinâmico contínuo, dois ou mais componentes são bombeados continuamente para uma célula de mistura e então misturados, até que o equilíbrio líquido-vapor seja atingido. As duas fases são então separadas numa célula (com ou sem visor) de alta pressão, sendo retiradas amostras do topo e da base continuamente, para análise das fases vapor e líquido, através de válvulas micrométricas que promovem a expansão dos efluentes até a pressão atmosférica. Estas válvulas, assim como a seção de baixa pressão, devem estar

aquecidas para se evitar a condensação de amostras durante o transporte das correntes (Inomato et al., 1986).

Este método foi desenvolvido principalmente para se estudar o comportamento de fases de misturas contendo compostos termossensíveis, pois o tempo de residência do material na zona de temperatura elevada do equipamento é reduzido, diminuindo assim, a decomposição térmica das amostras em estudo. Uma outra vantagem deste método é a possibilidade de se obter uma quantidade razoável de amostras para análise num tempo de extração reduzido (Suzuki et al., 1991).

O método dinâmico contínuo só se aplica a sistemas onde as fases em equilíbrio sejam fluidos em todas as condições de operação, sendo necessários bombas e trocadores de calor ao longo do processo. Outras desvantagens que podem ser destacadas são: a flutuação de pressão durante a corrida, que pode ser parcialmente controlada através da instalação de um tanque pulmão antes do extrator, e o grande consumo de material durante um experimento, visto que os compostos circulam continuamente pelo equipamento. A recirculação dos materiais pode reduzir estes gastos (Jenning et al., 1991).

3.2: Extração Supercrítica com Análise Cromatográfica.

Nas últimas décadas, a pesquisa analítica teve um grande avanço nas técnicas instrumentais de análise orgânica, particularmente nas áreas de cromatografia e espectrometria. Embora algumas substâncias se encontrem prontas para serem analisadas, a maioria requer que seja extraída de suas matrizes por solventes líquidos, sobretudo quando se deseja analisar quantitativamente pequenas quantidades de amostras (Hawthorne, 1990).

As técnicas mais modernas de cromatografia são capazes de separar, identificar e quantificar percentualmente volumes de até 1L de misturas complexas como, por exemplo, o sistema GC-MS, que consiste de um cromatógrafo a gás de coluna capilar acoplado a um espectrômetro de massa provido de biblioteca eletrônica que após a análise, realiza uma busca para identificação das prováveis estruturas das substâncias (Smith, 1988).

Os fluidos supercríticos são algumas vezes considerados “super solventes” mas isto não é verdade pois como discutido anteriormente (cap.2) seu poder de solvatação é menor que os dos solventes líquidos. Embora os fluidos supercríticos não possuam nenhuma vantagem quanto aos seus poderes de solvatação, quando comparados sob vários outros aspectos

mostram vantagens que o aproximam de um solvente ideal para extrações analíticas (Wright et al., 1987).

A extração com fluido supercrítico é rápida e possui um grande potencial na transferência de massa, que pode limitar a taxa de extração, pois seus valores de difusividade e viscosidade se aproximam dos gases que possuem melhores características quanto a transferência de massa quando comparados aos líquidos. Este processo geralmente é realizado de 10-60 minutos.

3.2.1: Métodos de Coleta de Amostras para Análise Cromatográfica.

Geralmente são utilizados dois métodos para coleta das amostras após a extração:

- **“off- line”**: Neste processo o extrato é coletado para posterior análise.
- **“on line” ou extração acoplada**: O extrato é diretamente transferido para um sistema de análise cromatográfica.

A extração com fluido supercrítico “off-line” é mais simples de ser realizada porque é necessário apenas a compreensão da etapa de extração e o extrato pode ser analisado por qualquer método apropriado.

O método “on-line” requer um entendimento tanto das condições da extração como da cromatografia e as amostras não são disponíveis para outro tipo de análise. As principais vantagens do sistema “on-line” são a eliminação do manuseio das amostras entre a extração e a análise cromatográfica e o máximo alcance de sensibilidade para a quantificação, pois não há perdas durante a transferência direta do extrato para a coluna cromatográfica.

No sistema “off-line” as amostras são, na maioria das vezes, coletadas numa pequena quantidade de solvente líquido e a análise do extrato é conduzida como qualquer extrato de solvente líquido convencional. Os extratos podem ainda ser coletados em adsorventes como sílica ou colunas empacotadas e posteriormente eluídas com um solvente líquido para análise (Levy et al., 1987).

O resfriamento causado pela expansão do fluido evita a rápida evaporação da amostra, causada pela alta taxa de fluxo de gás e então as substâncias mais voláteis podem ser coletadas. Quando grandes quantidades de extratos desejam ser separadas, a despressurização direta pode ser satisfatória, mas quando os produtos são traços de substâncias, a coleta em células coletoras (com ou sem resfriamento) é menos satisfatória

devido às perdas por formação de aerossóis. O sistema “off-line”, de forma geral, é mais empregado em processos químicos (Hawthorne e Krieger, 1989).

O método “on-line” na maioria das vezes é acoplado a um cromatógrafo a gás de coluna capilar. Pesquisas com HPLC (cromatografia líquida de alta pressão) acoplada são raras, talvez devido ao fato da maioria dos produtos extraídos com fluido supercrítico poder ser separada por cromatografia gasosa. A escolha do tipo de sistema “on-line” deve ser baseado na técnica cromatográfica capaz de realizar a melhor análise do extrato. O extrator pode ser acoplado de forma direta da válvula de restrição à coluna capilar ou pode ser conectado à uma porta de injeção. É possível se analisar concentrações da ordem de ppb (partes por bilhão) extraídas a partir de 1 mg de amostra.

3.3: Os aparatos utilizados neste trabalho:

A unidade utilizada para a desacidificação do óleo de palma foi do tipo dinâmica extrativa com sistema de coleta de amostras “off-line”, tanto para tomada da fase refinado como da fase extrato (figura 3.1).

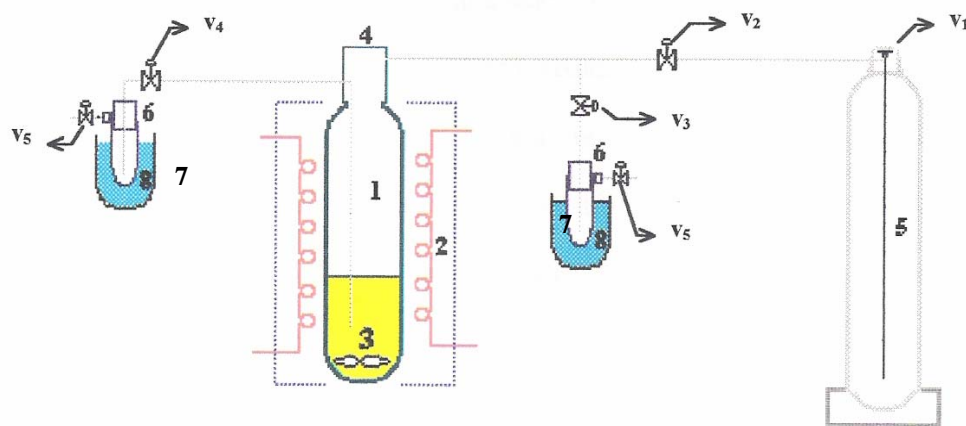


Figura 3.1: Diagrama esquemático da unidade.

Onde:

1 – extrator de 300ml, 2 – sistema de aquecimento por manta, 3 – barra magnética, 4 – disco de ruptura, 5 – cilindro de gás, v_1 – válvula do cilindro, v_2 – válvula de entrada de CO_2 no extrator, v_3 – válvula micrométrica de coleta de amostra da fase extrato, v_4 – válvula de coleta de amostra da fase refinado, v_5 – válvula de três vias para vácuo e retirada do CO_2 gasoso, 6 –

frascos de coleta de amostra das fases líquida e gasosa, 7- sistema resfriado para coleta de amostra e 8 – fluido refrigerante.

Como discutido anteriormente neste capítulo, este arranjo é eficaz para o processamento de grandes quantidades de amostras, como para o refino de óleos comestíveis, mas os resultados parciais obtidos nas extrações de avocatinas e de óleos essenciais revelaram uma ineficiência no processo de coleta dos extratos, pois as substâncias mais voláteis não foram capazes de serem condensadas no momento da despressurização, mesmo com o resfriamento do sistema.

Com o objetivo de contornar este problema foi montada uma unidade de extração estática analítica, com tomada de amostra da fase extrato do tipo “on-line” acoplada com um cromatógrafo a gás de coluna capilar (figura 3.2).

O novo sistema ainda conta com um medidor de fluxo para determinação do equilíbrio de fases entre os componentes das misturas.

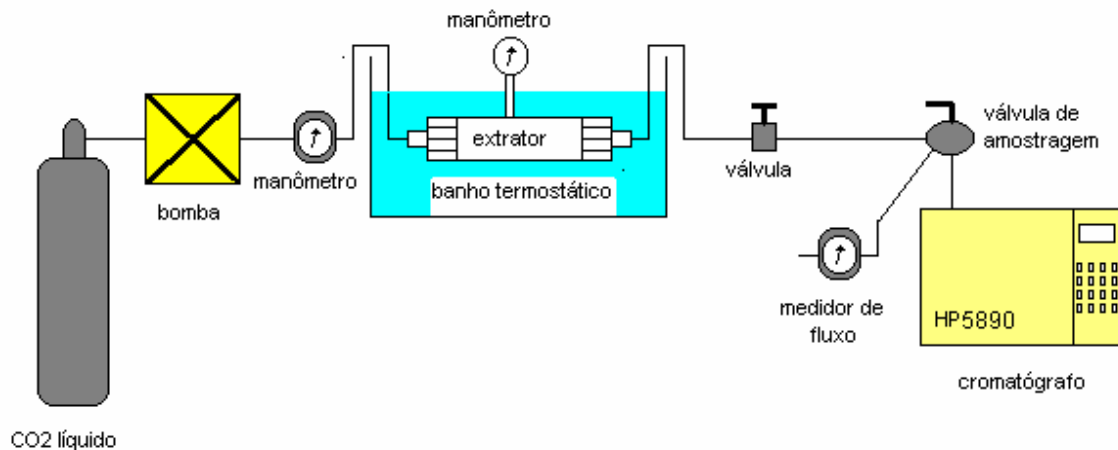


Figura 3.2: Esquema da unidade contínua com tomada “on-line”.

A análise simultânea do material extraído elimina a necessidade de coleta dos extratos e posterior manuseio, possibilitando assim, que todas as substâncias, inclusive as mais voláteis, sejam identificadas e quantificadas (figura 3.3).



Figura 3.3: Foto do aparato utilizado neste estudo, para extração contínua e análise cromatográfica acoplada.

Capítulo 4

INDÚSTRIA DE ALIMENTOS: REFINO DO ÓLEO DE PALMA

4.1: Introdução:

Os óleos vegetais brutos são refinados para que certos componentes indesejáveis sejam removidos, como os ácidos graxos livres (agl), fosfatídeos, pigmentos e traços de metais. Os processos tradicionais de refino compreendem etapas de degomagem, desacidificação alcalina ou por destilação, clarificação e desodorização.

A desacidificação alcalina, que utiliza geralmente soda para a neutralização, além da eliminação dos agl, pode causar perda de óleo neutro. O refino físico é mais indicado para os óleos com altos conteúdos de agl. Esse processo conta com uma etapa simples de aquecimento a 240-270° C e vácuo de 2-4 mmHg, com injeção de vapor. No processo que utiliza a destilação, compostos desejáveis como os tocoferóis podem ser removidos, além de substâncias termolábeis que podem ser destruídas.

A etapa de clarificação consiste do tratamento dos óleos com agentes clarificantes sob temperatura de 90-120° C e pressão de 200 mmHg, por 30 minutos. Durante a desodorização, o óleo é aquecido a 240°C por 1 hora, sob pressão de 5-6 mmHg e injeção de vapor. Essas condições de altas temperaturas destroem os pigmentos como os carotenóides, acarretando um produto mais claro, característico de óleos refinados. Simultaneamente 50% dos tocoferóis presentes também são destruídos, ocasionando assim um produto final mais susceptível à oxidação.

A extração com fluido supercrítico oferece diversas vantagens quando comparada com o refino tradicional, como a utilização de compostos menos agressivos aos óleos e condições mais amenas no processamento com CO₂ supercrítico.

O objetivo deste trabalho é dar seqüência no estudo sobre o refino de óleos vegetais utilizando CO₂ supercrítico, descrito anteriormente em trabalhos desenvolvido por Penedo e Coelho (1996). Desta vez, foi feito o fracionamento do óleo de palma brasileiro, para a obtenção de um óleo neutro e claro e de um extrato concentrado de carotenóides que poderá servir de fonte vitamínica em alimentos formulados. Como complementação ao estudo da extração utilizando fluidos supercríticos na indústria de óleos comestíveis, será proposto um modelo termodinâmico do equilíbrio líquido-vapor entre CO₂: ácidos graxos, a partir de dados experimentais gerados anteriormente por Fortes e Coelho, (1996), neste laboratório. Finalmente, será feito um estudo teórico dos diagramas TxS, para se chegar numa conformação ideal dos equipamentos, visando propor uma planta para o refino de óleos otimizando a quantidade de energia requerida.

4.2: Revisão Bibliográfica:

4.2.1: Processo de Extração de Óleos Vegetais Comestíveis

Os óleos vegetais são substâncias obtidas através da extração de sementes, tradicionalmente, é realizada por uma etapa de extração mecânica (esmagamento de sementes) e por uma etapa de extração com solventes orgânicos, embora seja necessária uma posterior remoção de impurezas e de gomas formadas neste processo. O solvente mais utilizado nesta etapa é o hexano, mas recentemente fatores econômicos e sociais acenderam interesses de governos e indústrias em busca de solventes mais econômicos e mais seguros. O etanol e o isopropanol foram estudados, mas o etanol não é um solvente efetivo para óleos, devido a água presente na mistura azeotrópica, e ainda tem problemas de custos. Já o isopropanol tem alto ponto de ebulição, portanto, tornando difícil a sua remoção do extraído.

O uso do CO₂ supercrítico na extração de óleo de palma pode ser uma alternativa viável, pois, segundo França e Meireles (2000), além das vantagens citadas anteriormente, o óleo apresenta características muito semelhantes ao extraído por hexano, no que se diz respeito a cor, sabor, e teor de ácidos graxos livres, ou seja, os padrões de qualidade são praticamente idênticos e sem resíduos de solvente. Entretanto, a quantidade de ferro é maior e a de tocoferóis é menor que no extraído por hexano, devido as suas solubilidades em CO₂ supercrítico. Isto acarreta uma perda na estabilidade oxidativa do óleo, visto que os tocoferóis são antioxidantes naturais e os metais pró-oxidantes. Portanto, diminui o tempo de estocagem do óleo de palma bruto (Chuang e Brunner, 2005).

Segundo Cocero e Alonso (2000), recentemente com o aumento do rigor nas legislações que dizem respeito a qualidade dos alimentos, os resíduos de solventes passaram a ser uma preocupação maior para as indústrias de alimentos, e este motivo gerou um aumento de interesse no estudo da extração com CO₂ supercrítico. Parte deste interesse deve-se ainda à alta eficiência do processo e à alta seletividade que o CO₂ supercrítico possui, proporcionando assim um amplo leque de recursos para a formulação de novos alimentos (enriquecidos ou abrandados), pois apenas com mudanças nas variáveis de processo (pressão e temperatura), é possível extrair ou conservar substâncias desejáveis ou não para determinado alimento.

Apesar de todas essas vantagens, a utilização deste processo em substituição aos processos tradicionais, ainda não é expressivo a nível industrial. Isto pode ser explicado pelos altos custos de instalação e operação, embora pressões de 300 atm sejam comuns hoje na

indústria química, a escassez de bases teóricas dos processos para determinação de dados de equilíbrio e a falta de condições ideais de operação em escala industrial (Rizvi et al., 1986b).

Reverchon & Ósseo (1994) fizeram uma análise dos custos operacionais de três plantas usando extração com CO₂ supercrítico e duas delas demonstraram que podem ser competitivas perante a extração tradicional com hexano no que se diz respeito ao rendimento e à energia requerida. Contudo, não se deve esquecer que o óleo de soja é amplamente usado. Portanto, suas indústrias tradicionais têm alta capacidade e podem operar 24hs por dia, ao contrário das plantas que usam CO₂ supercrítico, que ainda não foram testadas em processo contínuo em escala industrial.

4.2.2: Refino: Processo tradicional x Processo com CO₂ supercrítico:

Um dos importantes processos aplicados aos óleos e gorduras é sua purificação (refino), visando a obtenção de produtos comestíveis, através da eliminação das impurezas.

Os ácidos graxos livres reduzem o ponto de fumaça dos óleos, enquanto que os metais são pró-oxidantes do óleo, os fosfatídios precipitam, escurecendo e turvando o óleo às altas temperaturas de desodorização, os monos e diacilgliceróis, os ácidos graxos livres e outras substâncias polares deixam o óleo sujeito a espumar.

Atualmente o processo de refino amplamente usado nas indústrias de óleos comestíveis envolve as etapas de degomagem, desacidificação, clarificação e desodorização (figura 4.1).

Um método alternativo interessante poderia encontrar aplicações onde a qualidade e pureza dos componentes extraídos, fossem realmente importante.

Penedo e Coelho (1996) estudaram a aplicação do CO₂ supercrítico para a desacidificação de óleo de soja e de castanha do Pará. Pela comparação das solubilidades em diferentes condições de temperatura e pressão, dentro da faixa supercrítica, dos ácidos graxos puros e dos triglicerídeos puros, concluíram que ocorre a extração de cerca de 57% dos agl do óleo em condições de extração de 140 bar e temperatura de 80°C.

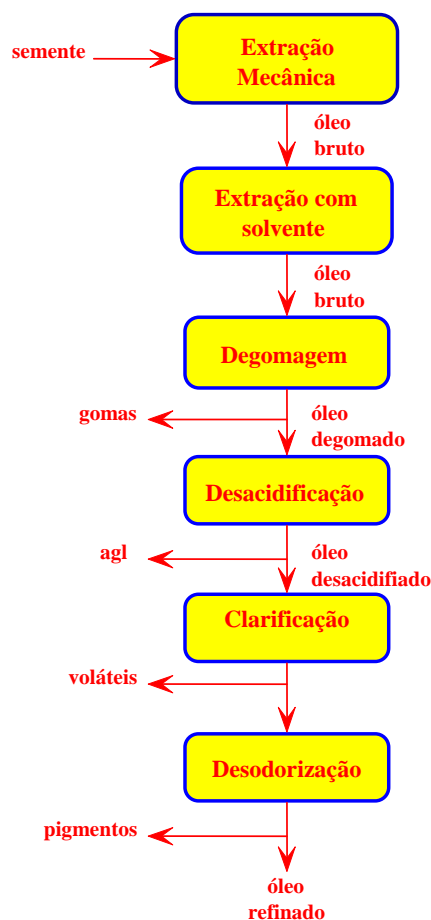


Figura 4.1: Diagrama de blocos do processo tradicional de obtenção e purificação de óleos vegetais.

Segundo Buchold (1995), as gomas são fosfolipídeos que se dividem em dois grupos, os fosfolipídeos hidratáveis e os fosfolipídeos não hidratáveis. Este segundo grupo é formado, principalmente, por sais de cálcio e magnésio do ácido fosfatídico, que possuem baixa velocidade de hidratação.

A degomagem tem como finalidade a remoção destes fosfatídeos, além da separação simultânea de substâncias coloidais, proteínas e produtos de suas decomposições. Geralmente, é realizada pela adição de 1 a 4% de água ao óleo aquecido a 70°C e mantido sob agitação por 30 minutos, formando assim um precipitado que é removido do óleo por centrifugação. Essas gomas possuem cerca de 50% de umidade que, após secagem sob vácuo, é denominada “lecitina comercial”, um valioso produto que possui cerca de 60% de fosfatídeos na sua composição final (Diez, 1996). Este processo remove os fosfatídeos hidratáveis, porém muitos óleos, especialmente os óleos brutos de soja produzidos no Brasil,

contêm uma considerável quantidade de fosfatídeos hidratáveis que não são removidos por simples hidratação. Estes óleos, após degomagem com água, devem ser submetidos a uma degomagem total, como a proposta por Dikjistra & Vab Opstal (1996), que consiste em um tratamento em pequenas quantidades de ácido cítrico ou fosfórico, seguido de adição de hidróxido de sódio. Os ácidos são sequestrantes de metais, removendo cálcio e magnésio que estão ligados aos fosfatídeos não hidratáveis, e a soda neutraliza o ácido fosfatídico, aumentando assim a sua capacidade de hidratação.

Hartman et al. (1996), citaram que a etapa de degomagem é fundamental no processo de refino físico, pois as gomas associam-se aos agl aumentando seu peso molecular, conseqüentemente aumentando seu ponto de ebulição e diminuindo a eficiência. Com base nestas informações, traçou-se um paralelo para a extração com fluido supercrítico, pois também neste processo é importante que os agl não estejam associados à outras substâncias, para que não dificulte a sua difusão.

Segundo Ziegler e Liaw (1993), dois processos são tradicionalmente empregados na desacidificação. O refino químico, ou desacidificação por neutralização, é o tratamento do óleo extraído com solução de soda cáustica. O refino físico, ou desacidificação por destilação, é a remoção dos ácidos graxos livres através da diferença de ponto de ebulição entre estas substâncias e os triglicerídeos. Este processo ocorre à temperaturas elevadas e pressões reduzidas, o que torna o ácido graxo livre altamente corrosivo e gera graves problemas em tubulações de aço e autoclaves, além dos altos gastos de energia para a produção de vapor. Alguns processos alternativos como a extração líquido-líquido com 98% de metanol e a destilação sem arraste de vapor foram realizados. O ácido graxo extraído por metanol apresentou boa qualidade, embora tenha sido aplicado para uma pequena faixa de gorduras caras com altos teores de acidez livre.

A clarificação é efetuada através do uso de terras clarificantes ativadas ou naturais tornando os óleos e gorduras praticamente incolores, além de remover resíduos de sabões, fosfatídeos, metais, etc. As terras ativadas usadas para clarificar os óleos são preparadas por aquecimento de silicato de alumínio com ácido clorídrico ou sulfúrico, lavagem com água, secagem e moagem. A terra clarificadora é adicionada ao óleo seco à temperatura de 90°C sob vácuo e depois de agitação por 30 minutos, o óleo é filtrado em filtro prensa e a borra é usualmente desprezada (Hartman et al., 1996). França et al (1999) realizaram a extração supercrítica de carotenóides do óleo de buriti em pressões de 20 e 30 MPa e temperaturas de 313 e 328 K.

As substâncias de odor dos óleos podem ser originadas de três fontes principais:

- i) Substâncias características de odor e sabor dos óleos, que são hidrocarbonetos insaturados, esteróides, tocoferóis, aldeídos, cetonas ésteres e álcoois;
- ii) Substâncias características da degradação do óleo, como os ácidos graxos livres de baixo peso molecular (ácido butírico e ácido capróico), os ácidos graxos oxidados e produtos da decomposição de substâncias nitrogenadas que acompanham os óleos;
- iii) Substâncias formadas durante os processos tradicionais de neutralização, clarificação e hidrogenação e ainda pelas mudanças de temperatura durante a desodorização;
- iv) Alguns traços de reagentes utilizados nas etapas de extração, clarificação e hidrogenação também podem conferir alterações de odor e sabor aos óleos.

A desodorização é um processo para eliminar estas substâncias que conferem odores e sabores indesejáveis aos óleos. Este processo é essencial para sua adequação ao consumo humano e para que este possua valor de mercado. Estas substâncias são tradicionalmente extraídas durante o refino de óleos, por destilação e arraste de vapor, em pressões reduzidas e temperatura de 150 a 250°C, visto que estas substâncias são facilmente arrastadas. As plantas de desodorização podem trabalhar em sistema contínuo, semi-contínuo, ou em batelada, e o seu custo operacional é alto devido às unidades de geração de vapor e vácuo.

Segundo Reverchon & Della Porta (1995) além das desvantagens no campo energético, este processo de extração produz uma degradação de compostos termolábeis pelas altas temperaturas empregadas, uma perda de compostos hidrossolúveis pelo arraste de vapor, e ainda uma co-extração de compostos antioxidantes naturais do óleo.

A extração com CO₂ supercrítico para desodorização de óleos em substituição aos métodos tradicionais foi proposta por Moyler (1993), Stahl (1997) e Chen & Ho (1998). A operação ocorre em baixas temperaturas, e o CO₂ não contamina os produtos, porém pode haver a co-extração de outras substâncias. Este problema pode ser contornado ajustando-se as condições de temperatura e pressão da extração, tornando assim o CO₂ seletivo para a extração dos compostos responsáveis pelos odores.

Temelli (1999), estudaram a solubilidade dos compostos de odores dos óleos em CO₂ supercrítico, e descobriram que a maior solubilização ocorre em baixas densidades (P=97bar e T=70°C). Estas condições favorecem a seletividade, mas envolvem baixos rendimentos,

enquanto que a 120bar e $T=40^{\circ}\text{C}$ a extração ocorre com menor seletividade, mas com maiores rendimentos.

Após purificação com CO_2 supercrítico o óleo apresenta características de cor (baixa concentração de carotenóides) e “flavour” (baixa concentração de compostos que acarretam odores e sabores indesejáveis) bem superiores àqueles refinados pelos processos tradicionais. Isto nos leva a concluir que a extração por CO_2 supercrítico pode abrandar tratamentos posteriores como a clarificação, o que seria interessante tanto pelo aspecto econômico, pois o processo ocorreria com um número menor de etapas (figura 4.2), quanto pelo aspecto de qualidade, pois o óleo sofreria menos agressões causadas pelos reagentes e condições drásticas empregadas nas etapas do processo tradicional, (Brunetti et al., 1989).

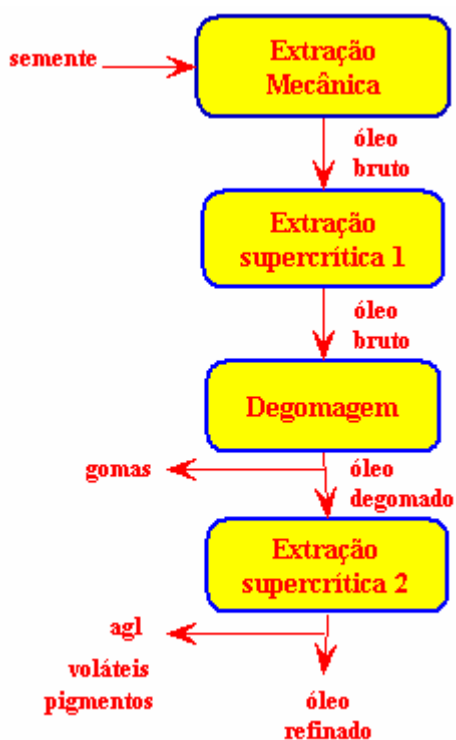


Figura 4.2: Diagrama de blocos do processamento de óleos vegetais com CO_2 .

Simões et al. (1999) relataram que os carotenóides presentes no óleo de palma podem ser recuperados através de tratamento ácido seguido de destilação molecular. Eles obtiveram uma fração contendo quatro vezes mais carotenóides que o original.

Chuang e Brunner (2005) obtiveram óleo de palma neutro por extração líquido-líquido, usando solução alcoólica em coluna empacotada. O óleo refinado foi enriquecido em 6% por compostos carotenóides.

Temelli (2004) utilizando uma relação mássica CO₂ : óleo de palma de 0.39 a 50°C e 300 bar, obtiveram um óleo aceitavelmente neutro, com 0,04% de acidez, através de um processo semi-contínuo.

Ooi et al. (1996) estudaram o refino supercrítico de amostras de óleo de palma, contendo 2,35% (em ácido oleico) de agl, em temperaturas de 50 e 60°C e condições de pressão bastante elevadas (maiores que 250 bar). O produto obtido apresentou um teor de carotenóides 1,2 vezes maior que ao da amostra original e foi alcançada uma eficiência de 70,3% na desacidificação utilizando etanol como cossolvente.

Choo et al. (1999) promoveram o fracionamento do óleo de palma utilizando cromatografia com fluido supercrítico, baseando-se nas diferenças entre os grupos funcionais dos componentes envolvidos, e obtiveram com sucesso frações de tri, di e monoglicerídeos, ácidos graxos livres, carotenóides e tocoferóis.

Markom et al. (2001) relataram que a variação de pressão é mais significativa que a variação de temperatura, para o processo de fracionamento do óleo de palma. Além disso, os autores observaram que a extração dos ácidos graxos saturados de baixo peso molecular (C12:0, C14:0 e C16:0) dar-se-á primeiro que a dos insaturados de cadeias longas (C18:2, C18:3) e que a extração dos carotenóides em pressões superiores é dificultada, produzindo um refinado de cor amarela intensa.

Birtgh et al. (1999) obtiveram extratos ricos em carotenóides e tocoferóis a partir do tratamento dos resíduos do processamento mecânico do óleo de palma com CO₂ supercrítico.

No Brasil o óleo de palma bruto geralmente apresenta uma acidez mais elevada (4,0-4,5% agl) e, portanto, se faz necessária uma investigação de processos alternativos que possam ser eficientes e menos agressivos aos produtos desejados.

A possibilidade de se realizar as etapas de degomagem, desacidificação, desodorização e clarificação em apenas uma etapa de extração com CO₂ supercrítico foi estudada por List et al. (1993). As condições de operação empregadas foram de 550 bar e 70°C, portanto apesar de ser possível, a pressão é bem mais elevada do que a pressão de 190 bar utilizada neste trabalho. Por este motivo, foi realizada a pré-degomagem do óleo de palma bruto.

4.3: Materiais e Métodos:

O óleo de palma bruto foi adquirido da indústria Agropalma S.A., contendo uma acidez livre inicial de 4,56% (C18:1) e com teor de carotenóides 627,3 ppm, para fracionamento

utilizando CO₂ supercrítico numa unidade semi-contínua (Berghof/Alemanha) provida de um vaso em aço inox revestido por teflon com capacidade para 750ml, sistemas de aquecimento e agitação com controladores eletrônicos, uma bomba pneumática, para alcançar as pressões desejadas (máxima de 200 bar) e um sistema com válvulas micrométricas e resfriamento, para a coleta de amostras das fases refinado e extrato, com um medidor eletrônico de fluxo de gases, na saída da tomada da fase gasosa (figura 4.3).

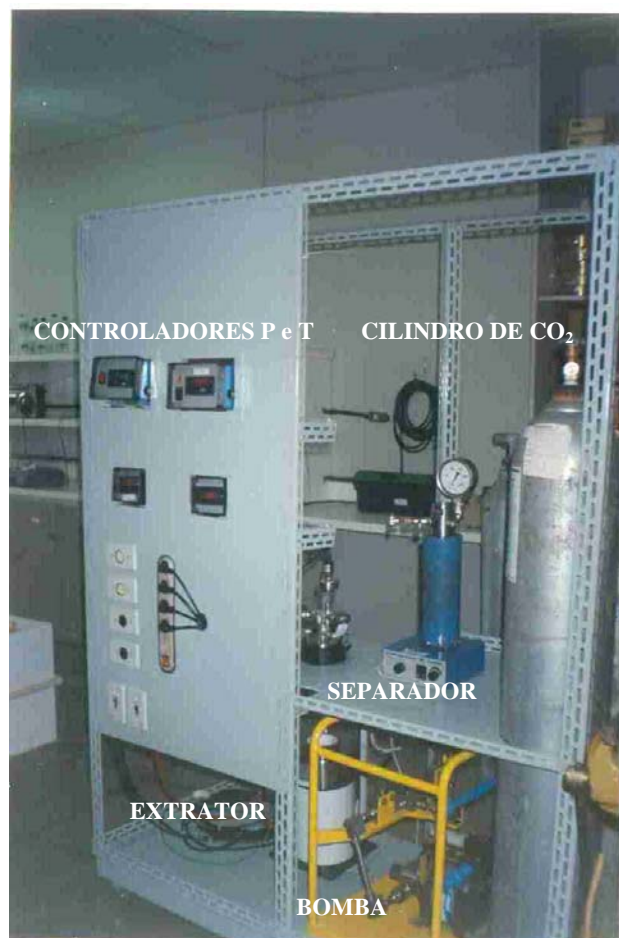


Figura 4.3: Foto do equipamento utilizado na extração e separação.

As variáveis de operação, utilizadas neste trabalho foram escolhidas com base em Penedo (1996), onde os resultados experimentais mostram a necessidade de se trabalhar com pressões superiores a 140 bar, tendo a temperatura de 80°C alcançado as maiores eficiências. Portanto, foram realizadas extrações sob pressão de 150, 170, 190 bar; durante 6, 12, 18 e 24 horas, com agitação constante de 200rpm e um fluxo de descarga da fase gasosa de 150ml/min. A temperatura foi mantida constante em 80°C.

Os experimentos foram efetuados em duplicata (Refinado A e B), por 24 horas, usando amostras de 200 gramas do óleo bruto. As amostras foram coletadas a cada 6 horas, para determinação da cinética do processo. Após cada extração, alíquotas da fase líquida foram coletadas (cerca de 10 ml) para análise, tomando-se cuidado para que a pressão não sofresse variações expressivas (tolerância de -3 bar). Os agl foram determinados através do índice de acidez em percentual de ácido oleico ($C_{18:1}$), de acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (1987). O conteúdo de carotenóides foi medido em espectrofotômetro HP-UV-VIS (444nm), usando éter de petróleo a $60-80^{\circ}C$ como solvente.

4.4: Resultados e Discussão:

Os resultados apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, referem-se aos índices obtidos nas extrações realizadas em duplicatas (Refinado A e Refinado B) e a discussão que se segue pretende avaliar estatisticamente a reprodutibilidade destes valores, a influência das condições de operação sobre a solubilidade dos ácidos graxos e dos pigmentos carotenóides, contidos nas amostras do óleo de palma, em dióxido de carbono supercrítico e determinar a cinética de transferência de massa durante a extração.

Tabela 4.1.: Condições experimentais e resultados alcançados para os teores de ácidos graxos livres e carotenóides do óleo de palma, na primeira série de experimentos.

Amostra de óleo	Pressão (Bar)	Tempo (horas)	Acidez (%C18: 1)	Carotenóides (ppm)
Óleo bruto	-	-	4,56	627,3
Rafinado 1A	150	6	4,04	350,0
Rafinado 2A	150	12	3,88	294,3
Rafinado 3A	150	18	3,75	267,4
Rafinado 4A	150	24	3,66	192,2
Rafinado 5A	170	6	3,90	385,3
Rafinado 6A	170	12	3,55	378,9
Rafinado 7A	170	18	3,24	193,7
Rafinado 8A	170	24	3,00	166,7
Rafinado 9A	190	6	2,98	49,6
Rafinado 10A	190	12	2,87	29,8
Rafinado 11A	190	18	2,76	18,4
Rafinado 12A	190	24	2,50	9,7

Obs.: Temperatura mantida constante em 80⁰C.

Tabela 4.2: Condições experimentais e resultados alcançados para os teores de ácidos graxos livres e caroteno do óleo de palma, na segunda série de experimentos.

Amostra de óleo	Pressão (Bar)	Tempo (horas)	Acidez (%C18: 1)
Óleo bruto	-	-	4,56
Rafinado 1B	150	6	4,25
Rafinado 2B	150	12	3,77
Rafinado 3B	150	18	3,64
Rafinado 4B	150	24	3,51
Rafinado 5B	170	6	3,72
Rafinado 6B	170	12	3,31
Rafinado 7B	170	18	3,18
Rafinado 8B	170	24	2,89
Rafinado 9B	190	6	2,85
Rafinado 10B	190	12	2,71
Rafinado 11B	190	18	2,57
Rafinado 12B	190	24	2,41

Obs.: Temperatura mantida constante em 80°C.

Os valores de acidez apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, mostram que os resultados obtidos para a desacidificação do óleo de palma podem ser reproduzidos, pois o desvio médio apresentado na análise estatística das duplicatas de cada condição de operação foi de 7% (tabela 4.3).

A eficiência máxima alcançada no processo de desacidificação do óleo de palma foi de 46,16%, para uma condição de operação de 190 bar e 80°C por 24 horas. O valor alcançado não é suficiente para a comercialização desse produto e sugere que seja empregadas pressões superiores a esta.

Tabela 4.3: Análise estatística dos resultados obtidos em duplicata para os teores de ácidos graxos livres do óleo de palma.

Pressão	Tempo	Rafinado A	Rafinado B	Média	Desvio	Eficiência (%)
150	6	4,04	4,25	4,15	0,11	9,10
150	12	3,88	3,77	3,83	0,05	16,12
150	18	3,75	3,64	3,70	0,05	18,97
150	24	3,66	3,51	3,59	0,08	21,38
170	6	3,90	3,72	3,81	0,09	16,45
170	12	3,55	3,31	3,43	0,12	24,78
170	18	3,24	3,18	3,21	0,03	29,61
170	24	3,00	2,89	2,95	0,05	35,42
190	6	2,98	2,85	2,92	0,06	36,07
190	12	2,87	2,71	2,79	0,08	38,82
190	18	2,76	2,57	2,67	0,09	41,56
190	24	2,50	2,41	2,46	0,04	46,16
				Desvio Médio:	0,07	

Penedo & Coelho (1997), mostraram que o aumento na temperatura e, conseqüentemente, na pressão de vapor dos componentes do óleo não altera tanto a eficiência do processo, apesar de haver uma relação direta entre estas variáveis. A temperatura de 80°C foi a temperatura pesquisada que apresentou os melhores resultados, tanto na eficiência como na degradação e oxidação do óleo, razão pela qual a temperatura foi mantida fixa em 80°C durante todos os experimentos. Essa conclusão também está de acordo com o trabalho de Markom et al.(2001).

Os gráficos a seguir ilustram a discussão sobre o estudo cinético e termodinâmico do processo, a partir dos dados da desacidificação e clarificação variando-se o tempo e a pressão de operação.

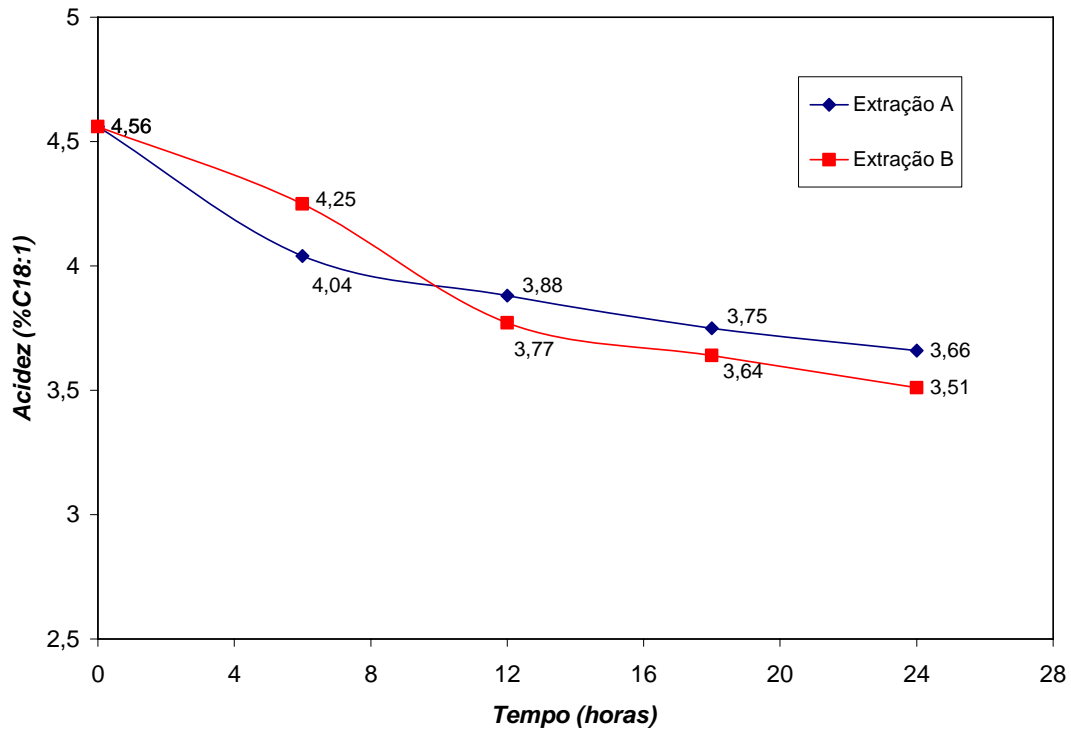


Figura 4.4: Relação entre a desacidificação do óleo de palma e o tempo de extração, sob pressão de 150 bar e 80°C.

Analisando a cinética do processo de desacidificação com CO₂ supercrítico a 150 bar e 80°C (figura 4.4), pode-se ver que, em média, 44% da transferência de massa ocorreu nas 6 horas iniciais, sendo que no experimento A, 58% ocorreu nesse período, e que após 12 horas de operação praticamente já não havia mais difusão do agl para o meio supercrítico. O processo realizado nessas condições apresentou uma eficiência de 25,7%, quando completada as 24 horas de extração. Esse resultado mostra que nessa densidade o fluido supercrítico possui uma baixa capacidade de solubilização dos agl, assim como o encontrado em Penedo & Coelho (1997), para os óleos de soja e castanha-do-Pará e por Choo et al. (1999).

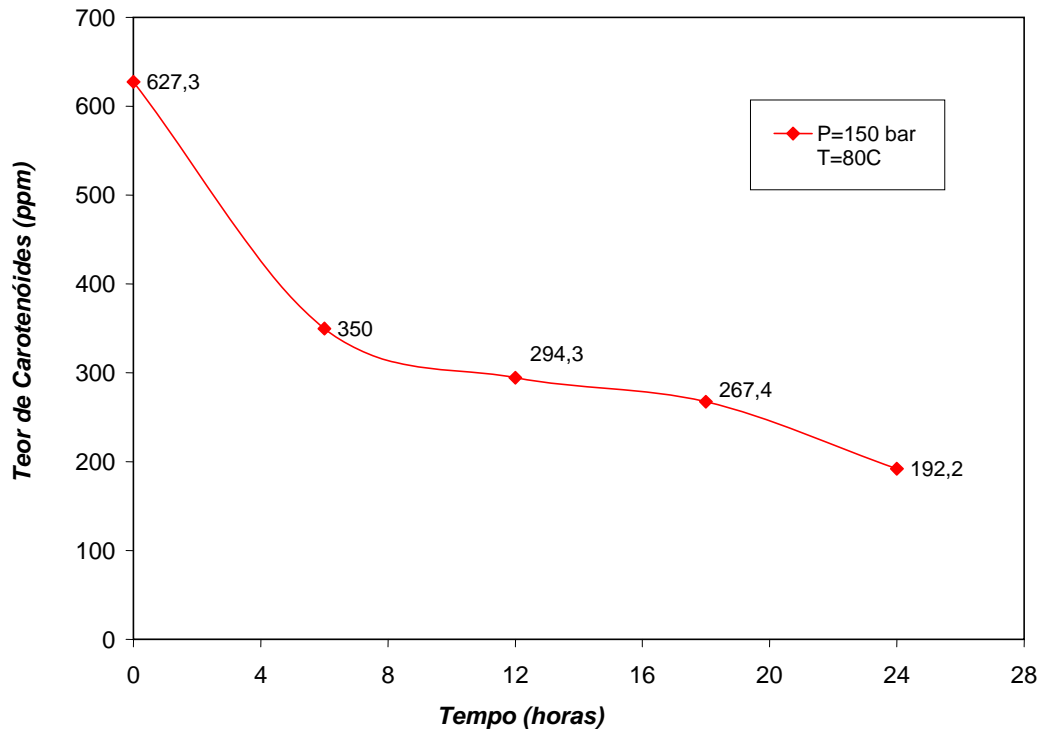


Figura 4.5: Relação entre a clarificação do óleo de palma e o tempo, sob pressão de 150 bar e 80°C.

A etapa de clarificação (figura 4.5) resultou na difusão de 64% dos carotenóides extraídos durante as seis primeiras horas. O processo apresentou uma eficiência de 69,4% ao final de 24 horas, mostrando que os compostos carotenóides possuem uma maior solubilidade que os agl nesses valores de densidade do fluido supercrítico, assim como observaram Birtgh et al. (1999) e Markom et al. (2001).

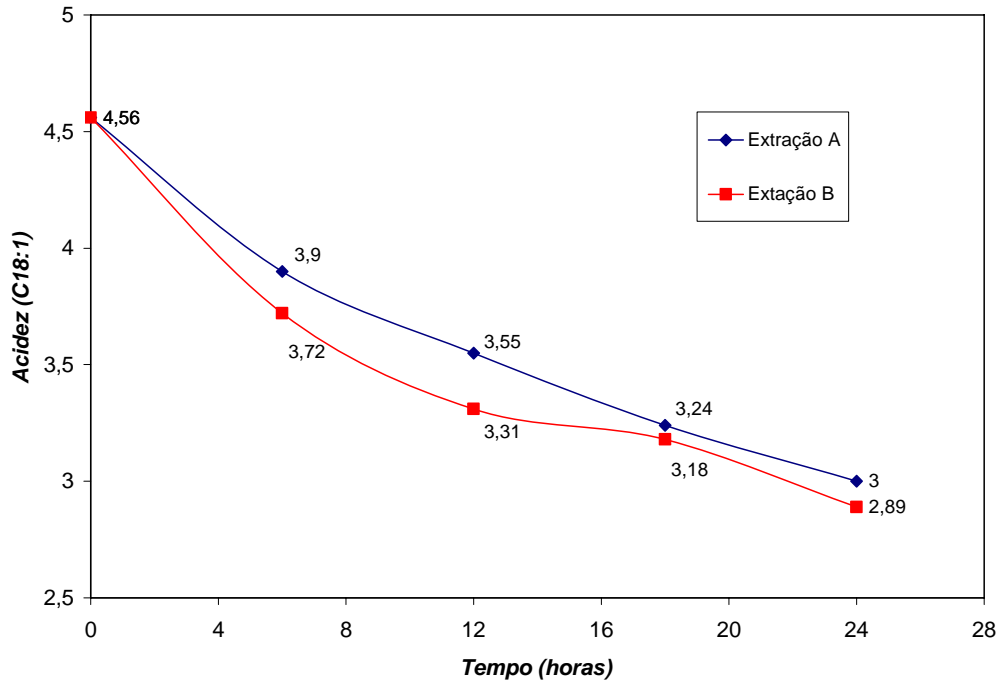


Figura 4.6: Relação entre a desacidificação do óleo de palma e o tempo, sob pressão de 170 bar e 80°C.

Sob as condições de 170 bar e 80°C (figura 4.6), observou-se que na desacidificação em média 46% da transferência de massa ocorreu nas 6 horas iniciais, mas a extração nessas condições só foi, praticamente, concluída em 18 horas, sendo que na média 21% ocorreu entre 12 e 18 horas (figura 4.6). A eficiência alcançada foi de 35,4%, ao final das 24 horas de extração, sendo assim evidenciado um aumento médio de 23%, quando comparado com a extração a 150 bar. Esse resultado vem confirmar que a maior solubilidade dos agl em CO₂ supercrítico é obtida em pressões ainda superiores, como relataram Zygler & Liaw (1993) e Ooi et al. (1996).

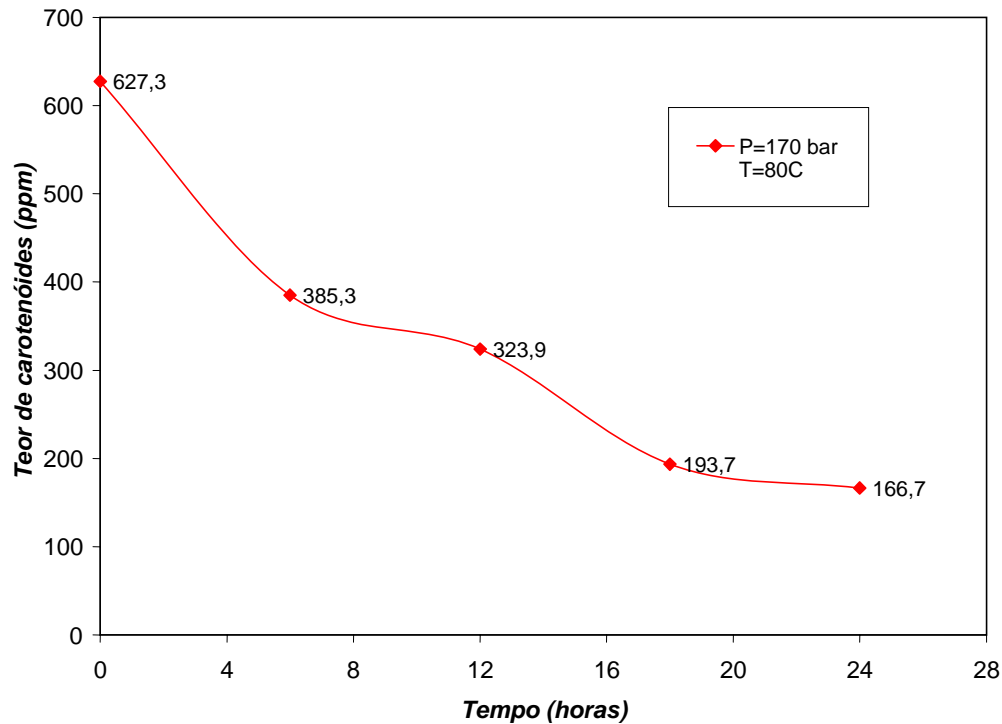


Figura 4.7: Relação entre a clarificação do óleo de palma e o tempo, sob pressão de 170 bar e 80°C.

Os resultados para a clarificação (figura 4.7) mostram que 56% dos carotenóides foram extraídos durante as 6 horas iniciais, e que praticamente toda a extração se passou em 18 horas. O processo apresentou uma eficiência de 73,4%, ao final das 24 horas. O resultado é bastante significativo, visto que sugere a possibilidade de se encontrar uma máxima eficiência em pressões ligeiramente mais elevadas.

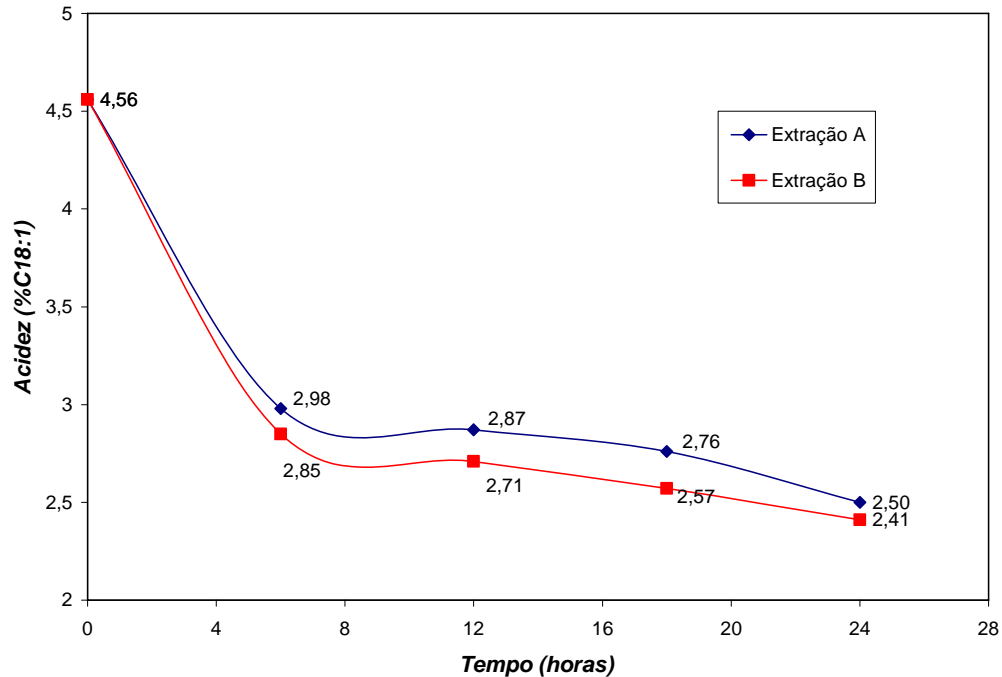


Figura 4.8: Relação entre a desacidificação do óleo de palma e o tempo, sob pressão de 190 bar e 80°C.

As extrações realizadas a 190 bar e 80°C (figura 4.8), mostram que, em média, 79% dos agl foram eliminados nas primeiras 6 horas. Apenas 13% se passou após as 12 horas de processamento. A eficiência alcançada foi de 46,2%, ao final das 24 horas de extração, tendo um aumento médio de 62,6%, quando comparado com a extração a 150 bar. Portanto, ao final dessa varredura em busca de uma melhor eficiência para o processo de desacidificação, fica clara a necessidade de se operar em pressões semelhantes àquelas utilizadas pelos autores citados (superiores a 250 bar). Os resultados ainda mostram que o processo de extração praticamente cessa em 18 horas e, sendo assim, o tempo de 24 horas proposto por Ooi et al. (1996) pode ser reduzido, o que proporcionará uma economia de CO₂ da ordem de 25%, visto que o equipamento opera em regime semi-contínuo, com fluxo de gás constante.

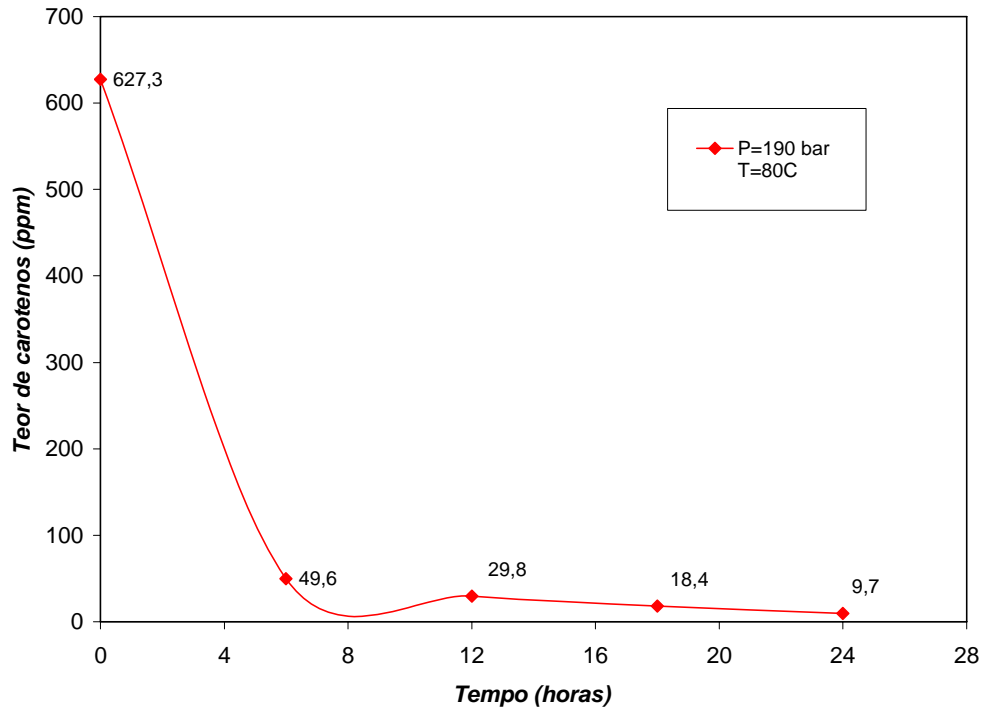


Figura 4.9: Relação entre a clarificação do óleo de palma e o tempo, sob pressão de 190 bar e 80°C.

Sob essas condições, a clarificação ocorre com a eficiência máxima de 96,5%, sendo que 92,5% dos carotenóides são eliminados durante as 6 horas iniciais (figura 4.9). As amostras apresentadas na figura 4.10 ilustram a eficiência do processo de clarificação, onde o tubo 1 contém amostra do refinado 12A e o tubo 2 amostra do óleo bruto.

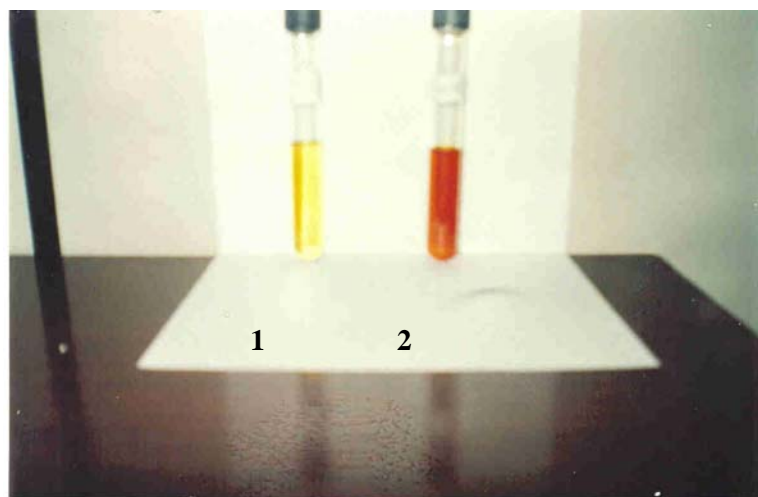


Figura 4.10: Foto comparativa das amostras clarificadas e do óleo de palma bruto.

4.5: Conclusão:

Diante desses resultados pode-se propor um refino para o óleo de palma, onde seria realizada uma etapa de degomagem seguindo os métodos tradicionais, visto que a remoção dos fosfolipídeos por extração supercrítica é uma operação que requer pressões superiores a 500 bar (pouco interessante sob o ponto de vistas econômico). Inicia-se a extração dos carotenóides, com CO₂ supercrítico a 190 bar e 80°C por 6 horas, incluindo uma etapa para a recuperação destes compostos. Em seguida, a pressão seria aumentada para valores superiores a 270 bar por mais 12 horas, com o objetivo de realizar a desacidificação do óleo clarificado, num total de 18 horas de processamento.

Os carotenóides recuperados podem ser purificados para a utilização em alimentos formulados como precursor de vitamina A, por valores bem acessíveis, pois se trata de um composto residual do processo. Essas substâncias são comercialmente monopolizadas por um único laboratório e possuem preços elevados.

Caso se queira conservar o óleo de palma com a coloração original, o que em alguns casos é interessante, basta realizar-se a extração diretamente a 270 bar, pois dessa maneira o processamento seria seletivo para a extração dos ácidos graxos livres, mantendo os pigmentos na amostra refinada.

Apesar de não terem sido realizadas análises para a verificação da desodorização das amostras extraídas, foi evidente a diminuição dos compostos voláteis. Desse modo, fica clara a possibilidade de se realizar o refino do óleo em apenas duas etapas, que significa uma enorme vantagem quando se compara com as várias etapas do processo tradicional.

Capítulo 5

REFINO DE ÓLEOS: MODELAGEM TERMODINÂMICA

5.1: Introdução:

O conhecimento do equilíbrio de fases é de extrema importância para todos os processos químicos e as operações de separação, principalmente para os processos a pressões elevadas, pois pequenas variações na pressão podem provocar erros significativos no projeto, na escolha das condições de operação ou no dimensionamento dos equipamentos. Além disso, os dados de equilíbrio fornecem informação sobre o poder de solvatação e a seletividade do solvente empregado, a quantidade de solvente que se dissolve na fase líquida, a composição das fases em equilíbrio e a dependência das propriedades com a temperatura e a pressão (Dohrn e Brunner, 1995).

A alta concentração de ácidos graxos presente em alguns óleos vegetais brutos e a escassez de dados sobre o equilíbrio desses sistemas são os problemas que envolvem o processo de refino desses produtos. Este trabalho tem como objetivo a determinação experimental do equilíbrio líquido vapor de cinco diferentes sistemas binários com dióxido de carbono e ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) e ácido linolênico (C18:3). Os dados experimentais foram determinados à 40, 60 e 80°C e 60, 90 e 120 bar, utilizando um aparato experimental contendo extrator, cilindro de gás, controladores de pressão e temperatura. Para todas as condições operacionais pesquisadas, foram coletadas amostras das fases extrato e refinado. Os dados foram modelados usando a equação cúbica de estado de Peng-Robinson e a regra de mistura de van der Waals com parâmetros de interação binária. As análises dos coeficientes de distribuição mostraram que é possível o fracionamento dos ácidos graxos utilizando dióxido de carbono supercrítico.

5.2: Revisão Bibliográfica:

Segundo Simões et al. (1998), dois processos são tradicionalmente empregados no refino de óleo. O refino químico, através da neutralização dos ácidos livres com solução de soda cáustica, e o refino físico, ou desacidificação por destilação, que é a remoção dos ácidos graxos pela diferença no ponto de ebulição entre estas substâncias e os triglicerídeos. Este processo ocorre a temperaturas elevadas e pressões reduzidas, o que torna o ácido graxo livre altamente corrosivo e gera graves problemas em tubulações de aço e autoclaves, além dos altos gastos de energia para a produção de vapor e a degradação de algumas substâncias termolábeis.

Simões e Brunner (1996) apresentaram alguns processos alternativos como a extração líquido-líquido, com 98% de metanol, e a destilação sem arraste de vapor. Os ácidos graxos extraídos por metanol apresentaram boa qualidade, embora seja tóxico, não permitido em alimentos e tenha sido aplicado para uma pequena faixa de gorduras de preços elevados com altos teores de acidez livre.

Um método alternativo interessante poderia encontrar aplicações onde a qualidade e a pureza dos componentes extraídos fossem realmente importantes. Penedo e Coelho (1997^a, 1997^b, 1998) pesquisaram a desacidificação do óleo de soja e de castanha-do-Pará e pela comparação das solubilidades em diferentes condições de temperatura e pressão, dentro da faixa supercrítica, dos ácidos graxos puros e dos triglicerídeos puros, concluíram que era possível a desacidificação do óleo e a modelagem termodinâmica do processo.

Os modelos mais usados para sistemas em pressões elevadas utilizam a equação de estado de Peng-Robinson (Ndiaye et al., 2006) ou equações similares (Sovová et al., 2000), apresentando uma boa descrição qualitativa de todos os tipos de comportamentos com fluido supercrítico e um ajuste quantitativo razoavelmente bom para uma vasta variedade de sistemas. Nenhuma teoria geral foi ainda desenvolvida para determinar uma regra de mistura apropriada, exceto para a equação de estado virial (Stoldt & Brunner, 1999). Nos últimos anos, a capacidade para se modelar o equilíbrio multifásico tem avançado significativamente com o desenvolvimento de novos tipos de regras de mistura puramente empíricas (Johnston e Peck, 1989). Os parâmetros de interação binária nas equações de estado cúbicas variam com a temperatura, pressão, densidade e composição (Rodrigues et al. 2005).

Yu et al. (1993) desenvolveram um método estático com recirculação para a determinação dos dados de equilíbrio do sistema CO₂ –ácido oleico em 40 e 60°C e variando a pressão de 30 à 310 bar. Lockemann (1994) obteve dados do mesmo sistema em 40 e 50°C

até pressões de 80 bar. Bharath et al. (1992) também mediram o equilíbrio de fases do sistema CO₂- ácido oléico em 40, 60 e 80°C para pressões entre 100 e 300 bar.

Zou et al. (1990) investigaram sistemas com ácidos oleico and linoleico em 40 e 60°C para pressões superiores a 300 bar.

Bharath et al. (1993) estudaram o comportamento do sistema CO₂- ácido palmitico a 80 e 100°C em pressões de 130 até 305 bar.

Chen et al. (2000) determinaram dados do equilíbrio líquido-vapor para sistemas de CO₂- ácido linoleico numa faixa de 40 até 60°C e pressões superiores a 241.2 bar e concluíram que em densidade constante, a solubilidade aumenta com o aumento de temperatura e em temperatura constante, a solubilidade aumenta com o aumento da densidade do CO₂.

Vasconcellos e Cabral (2000) usaram a equação proposta por Chrastil (1982) para correlacionar a solubilidade dos ácidos oleico e linoleico, estimando os parâmetros desta equação que representa esta família de compostos. Os resultados mostraram que o comportamento dos parâmetros apresenta uma tendência linear com o aumento do peso molecular e por isso, o método de contribuição de grupos pode ser aplicado para a estimação desses parâmetros.

Saito et al. (2004) apresentaram dados da modelagem dos sistemas binários envolvendo CO₂ e os ácidos oleico, palmítico e linoleico à 60, 70, 80 e 90°C, mas sem apresenta os dados experimentais.

Espinosa et al. (2002) utilizaram o método da contribuição de grupos e equações de estado para determinar o equilíbrio de fases em misturas de ácidos graxos. Jaubert et al. (2001) compararam os resultados experimentais de extrações de ácido eicosapentanóico (EPA) e ácido docosahexanóico (DHA), esterificados em dióxido de carbono supercrítico, com dados obtidos por dois modelos baseados em contribuições de grupos. Ambos os modelos forneceram resultados altamente precisos.

O equilíbrio de fases de sistemas binários de alguns triglicerídeos em CO₂ supercrítico utilizando equações de estado é apresentado nos trabalhos de Florusse et al. (2002 e 2004).

Diante do avanço na modelagem termodinâmica e à escassez de dados experimentais envolvendo os ácidos graxos na literatura, esse trabalho tem como objetivo realizar a medida de dados experimentais de equilíbrio de cinco sistemas binários, envolvendo os ácidos palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oléico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), tendo como solvente o dióxido de carbono supercrítico.

5.2.1: Modelagem Termodinâmica:

A extração de ácidos graxos dos óleos vegetais com CO₂ supercrítico pode ser descrita por um sistema formado por duas fases em equilíbrio: a fase refinado (x), onde o CO₂ supercrítico se encontra dissolvido no óleo e a fase extrato (y), com o CO₂ supercrítico e os ácidos graxos extraídos. Para o cálculo do equilíbrio de fases, a abordagem “ ϕ - ϕ ” é utilizada. Nessa abordagem, as duas fases são modeladas por uma equação de estado para uma ampla faixa de temperatura e pressão, não envolvendo reações químicas nem eletrólitos.

Portanto, o critério de isofugacidade para o equilíbrio líquido-gás é expresso da forma:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^g \quad (5-1)$$

1)

Pode-se escrever a expressão da isofugacidade também em termos do coeficiente de fugacidade, como:

$$P_i^{sat} x_i \phi_i^l = P y_i \phi_i^g \quad (5-2)$$

A equação utilizada para descrever este comportamento foi a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (1976), devido a sua simplicidade e comprovada validade a altas pressões,

$$P = (RT/v-b) - a(T)/v(v+b) + b(v-b) \quad (5-3)$$

3)

com

$$a = a_{ci} \cdot \alpha(T, w) \quad (5-4)$$

4)

onde para os componentes puros, tem-se

$$a_{ci} = 0,457224 \cdot \frac{(R \cdot T_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (5-5)$$

5)

$$b_i = b_{ci} = 0,07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (5-$$

6)

onde $\alpha(T, w)$ é uma função que descreve a dependência do parâmetro atrativo com a temperatura. A função $\alpha(T, w)$ usada nesse trabalho foi a proposta por Almeida et al. (1992), descrita como:

$$\alpha(T) = \exp\left[m(1 - T_r) + n(T_r^{\Gamma-1} - 1)\right] \quad (5-$$

7)

onde m , n e Γ são parâmetros obtidos através dos dados de pressão de vapor dos compostos puros. A equação de Almeida et al. (1992) foi utilizada por Mendes (2002) e Melo (1999) e mostrou correlação satisfatória com outros tipos de solutos.

Em virtude dos estudos e conclusões anteriores, o modelo termodinâmico escolhido para o estudo foi o que inclui a regra de mistura clássica de van der Waals, assim descrita:

$$a_m = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{ij}, \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (5-$$

8)

$$b_m = \sum_i \sum_j z_i z_j b_{ij}, \quad b_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{b_i + b_j}{2} \quad (5-$$

9)

onde k_{ij} e l_{ij} são parâmetros ajustáveis.

Os parâmetros de interação foram estimados através do módulo MAXIMA do pacote computacional ESTIMA desenvolvido por Pinto et al. (1987), utilizando-se os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV). Esse método de estimação de parâmetros é baseado no Método da Máxima Verossimilhança, minimizando-se a seguinte função objetivo:

$$FO = \sum_{i=1}^{NP} \frac{(y_i^{cal} - y_i^{exp})^2}{\sigma_{y_i}^2} + \sum_{i=1}^{NP} \frac{(P_i^{cal} - P_i^{exp})^2}{\sigma_{P_i}^2} \quad (5-10)$$

onde $(\sigma_{y_i}^2)$ e $(\sigma_{P_i}^2)$ são as variâncias experimentais da fração molar da fase vapor e da pressão total do sistema, respectivamente, e y_{exp} e y_{calc} são os valores das composições da fase vapor experimental e calculada, assim como P_{exp} e P_{calc} são os valores para as pressões totais do sistema experimental e calculada, respectivamente. Como se pode ver pela função objetivo, as variáveis escolhidas para o ajuste dos parâmetros foram a pressão e a composição da fase vapor, ou seja, no algoritmo de cálculo especificou-se a temperatura e a composição da fase líquida e então, calculou-se iterativamente, a pressão total do sistema e a composição da fase vapor no ponto de bolha. A pressão total do sistema e a composição da fase vapor estimadas são comparadas aos dados experimentais através do desvio médio, que pode ser expresso como:

$$AAD = \frac{\sum_i^{NEXP} (P_{exp} - P_{calc})}{P_{exp}} \Big/ NEXP \quad e \quad AAD = \frac{\sum_i^{NEXP} (y_{exp} - y_{calc})}{y_{exp}} \Big/ NEXP \quad (5-11)$$

onde NEXP é o número de pontos experimentais empregados na estimação dos parâmetros.

Para a obtenção das propriedades físico-químicas e termodinâmicas necessárias ao cálculo do ELV, foi utilizado o método Joback (Reid et al, 1987). A tabela 5.2 apresenta os dados críticos (Tc e Pc) e fator acêntrico (w) para os cinco ácidos graxos investigados. Os parâmetros para o cálculo da pressão de vapor foram estimados para a equação de Wagner-Vetere (Poling et al., 2001).

Tabela 5.1: Propriedades críticas dos ácidos graxos majoritários do óleo de soja, estimadas por métodos de contribuição de grupos*.

Ácidos graxos	Fórmula	P.M. (g/mol)	Tc (K)	Pc (bar)	Fator acêntrico
Ác. palmítico (C16:0)	C16H32O2	256,43	780,38	14,67	1,0104
Ác. esteárico (C18:0)	C18H36O2	284,48	796,65	13,25	1,0861
Ác. oleico (C18:1)	C18H34O2	282,47	796,34	12,42	0,9245
Ác. linoleico (C18:2)	C18H32O2	280,45	796,03	12,40	0,7767

*Poling et al. (2001)

5.3: Materiais e Métodos

5.3.1: Materiais

Utilizou-se padrões de ácidos graxos da MERCK S.A. e dióxido de carbono da AGA S.A com 99,99% de pureza mínima.

5.3.2: Procedimento Experimental

Inicialmente os ácidos graxos foram pesados e colocados no extrator. Em seguida a unidade foi fechada, a válvula para o CO₂ aberta e o aquecimento ligado. A mistura foi mantida sob agitação constante por 30 minutos, para garantir uma homogeneização do sistema e a troca de calor e massa entre os componentes da mistura. Finalmente, a agitação foi interrompida para que ocorresse a separação das fases.

As fases extrato e refinado foram coletadas em tubos de vidro sob vácuo, imersos em banho de gelo. Após a separação dos ácidos graxos do CO₂, os volumes de gás foram determinados. O soluto condensado foi pesado e transferido com o auxílio de 1 a 2 ml de hexano, para a metilação (Hartman and Lago, 1973), e posterior análise cromatográfica. As condições operacionais da cromatografia são apresentadas na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Condições operacionais da cromatografia.

Temperatura da Coluna	190°C
Temperatura do Injetor	240°C
Temperatura do Detector	250°C
Fluxo de N ₂	50 ml/min
Fluxo de H ₂	50 ml/min
Fluxo de ar sintético	400 ml/min
Atenuação	10 mA
Comprimento da Coluna	1.8m
Diâmetro da Coluna	3/16"
Material da coluna	Coluna empacotada com DEGS (17% em Cromosorb – W80/100 mesh)
Volume de amostra injetada	3 to 10µl

5.4: Resultados e Discussão:

Os resultados experimentais obtidos para os 5 ácidos graxos são apresentados na tabela 5.3 e foram publicados por Fortes e Coelho (1995).

Tabela 5.3: Frações molares dos ácidos graxos e CO₂ nas fases extrato e refinado.

P (bar)	T (K)	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	CO2
fase extrato						
60	313,15	0,00194	0,00075	0,00347	0,00708	0,98675
60	313,15	0,00172	0,00065	0,00303	0,00605	0,98856
60	313,15	0,00149	0,00054	0,00288	0,00562	0,98948
90	333,15	0,00442	0,00092	0,00476	0,00955	0,98035
90	333,15	0,00387	0,00076	0,00429	0,00894	0,98214
90	333,15	0,00366	0,00062	0,00406	0,00841	0,98325
120	353,15	0,00584	0,00106	0,00598	0,01081	0,97631
120	353,15	0,00501	0,00092	0,00563	0,01009	0,97836
120	353,15	0,00472	0,00075	0,00543	0,00947	0,97963
fase refinado						
60	313,15	0,04951	0,00931	0,08513	0,13811	0,71793
60	313,15	0,05381	0,01030	0,09356	0,14899	0,69334
60	313,15	0,05821	0,01165	0,10092	0,15911	0,67011
90	333,15	0,04083	0,00693	0,06499	0,11191	0,77533
90	333,15	0,04468	0,00847	0,07132	0,12128	0,75425
90	333,15	0,04741	0,00916	0,07664	0,12865	0,73815
120	353,15	0,03659	0,00573	0,05350	0,10073	0,80344
120	353,15	0,03922	0,00686	0,05668	0,10822	0,78903
120	353,15	0,04299	0,00856	0,06251	0,11802	0,76792

Para a modelagem termodinâmica dos dados experimentais apresentados anteriormente, foi feito o cálculo do ponto de bolha, envolvendo todas as condições operacionais investigadas. A outra possibilidade é fazer a estimativa dos parâmetros binários para cada isoterma. Porém, neste caso, os dados para cada isoterma, não são suficientes para uma estimativa eficiente. Desta forma, os dados foram trabalhados todos juntos, em um total de nove pontos experimentais para cada sistema binário, envolvendo todas as temperaturas investigadas.

A figura 5.1 mostra o comportamento do modelo aplicado frente aos dados experimentais dos sistemas binários CO₂-C16 e CO₂-C18:0, a figura 5.2 para os que envolvem os sistemas CO₂-C18:1 e CO₂-C18:2. Os dados de equilíbrio do sistema CO₂ - C18:3 são apresentados na figura 5.3 para todas as temperaturas investigadas.

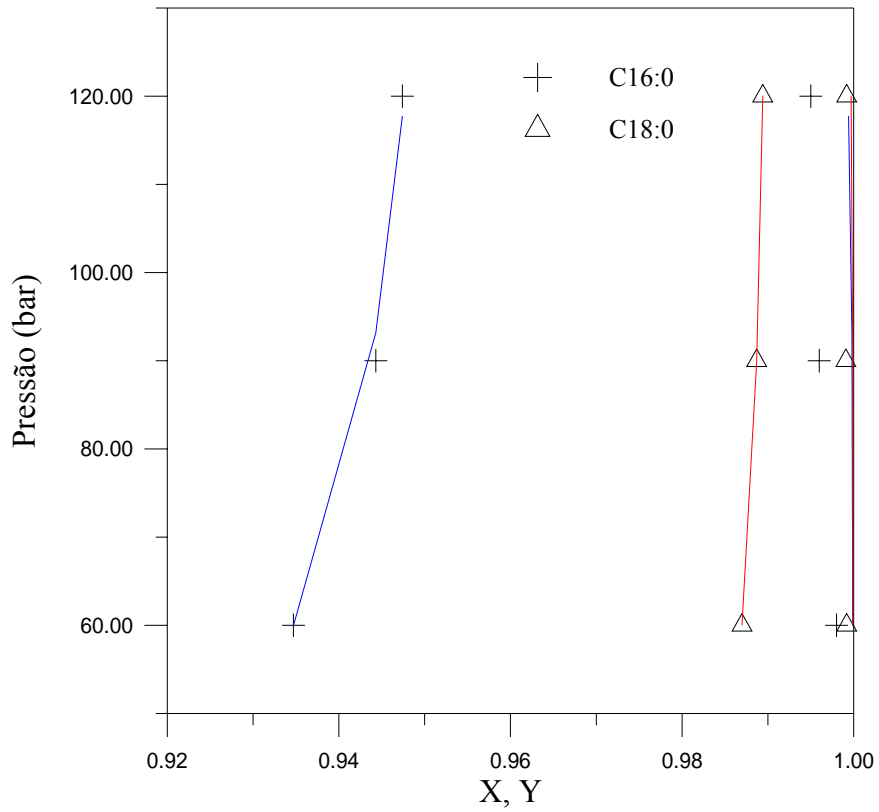


Figura 5.1: Dados de equilíbrio líquido-vapor experimentais e calculados para C16:0 e C18:0.

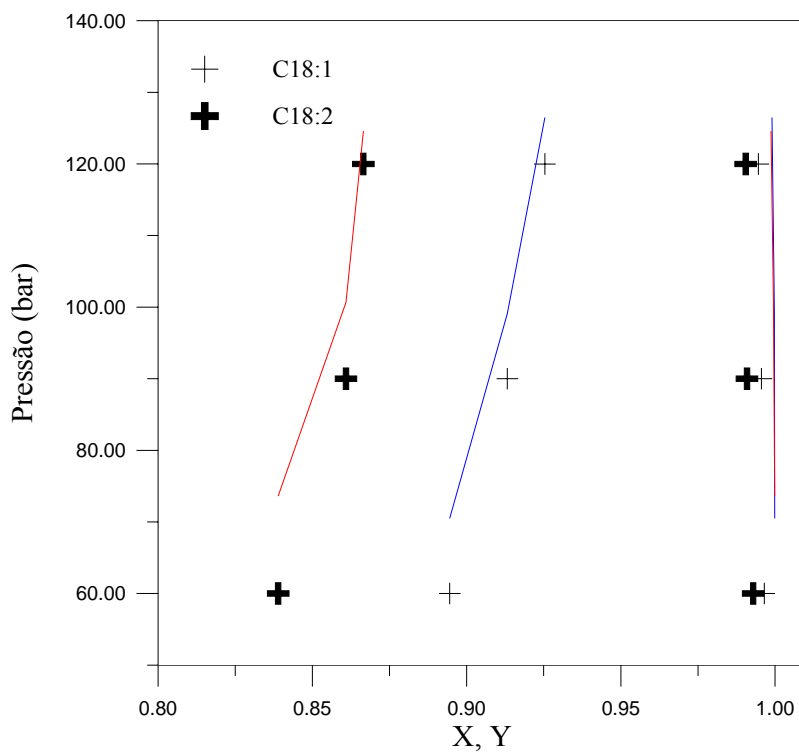


Figura 5.2: Dados de equilíbrio líquido-vapor experimentais e calculados para C18:1 e C18:2.

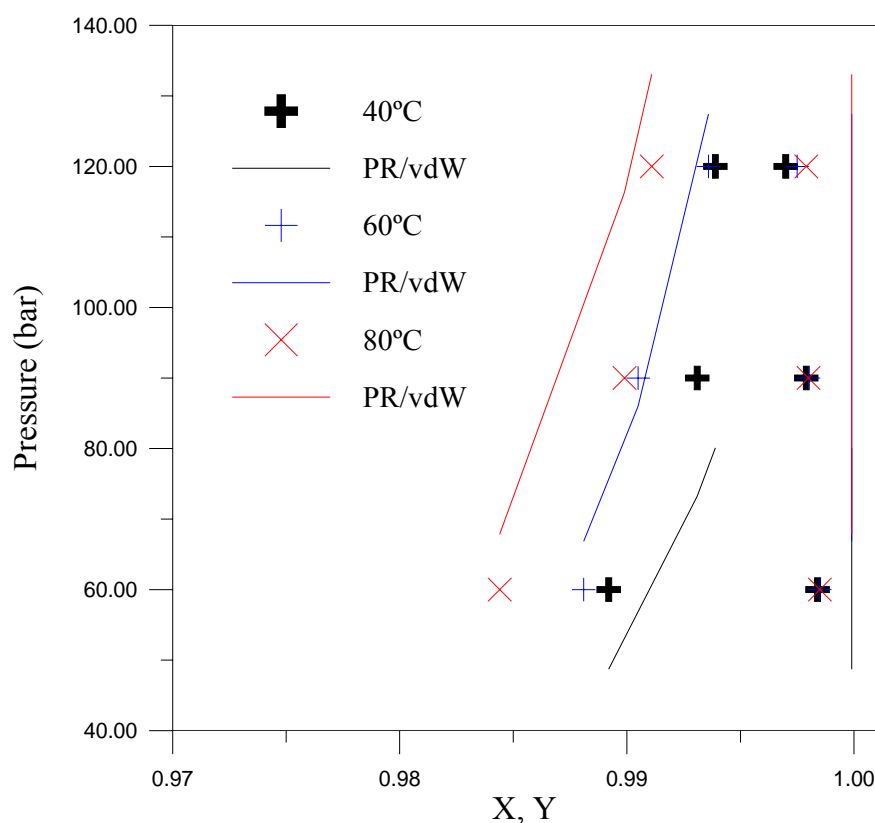


Figura 5.3: Dados de equilíbrio líquido-vapor experimentais e calculados para C18:3.

Comparando as três figuras, pode-se observar que o sistema da figura 5.3 não foi bem representado em 40°C, melhorando o comportamento do modelo em condições de temperatura superiores. Estes diferentes comportamentos podem ser melhor compreendidos através dos valores de desvios em relação a pressão total e a composição da fase vapor do CO₂ apresentados na tabela 5.4. Os desvios na pressão foram maiores para o sistema que envolve C18:3, devido ao comportamento do modelo na temperatura de 40°C.

Tabela 5.4: Desvio absoluto médio da pressão total (AADP) e da composição da fase vapor (AADY), para todos os sistemas pesquisados.

Ácidos graxos	AADP (%)	AADY (%)
C16:0	1.83	0.87
C18:0	0.03	4.63
C18:1	10.99	0.04
C18:2	12.78	0.80
C18:3	16.22	0.19

A tabela 5.5 mostra os parâmetros binários estimados usando todos os dados experimentais de cada sistema binário. Este método permite a utilização desses parâmetros para prever novos dados de equilíbrio de fases numa mesma faixa de temperatura e pressão.

Os desvios encontrados neste trabalho são inferiores aos apresentados pelos diferentes autores (Zou et al., 1990; Yu et al., 1992, 1993). Os desvios calculados foram baseados em uma função objetivo contendo as variáveis de pressão e composição da fase vapor. Talvez essa diferença possa ser explicada uma vez que os outros autores adotarem funções objetivo dependentes das composições das fases líquido e vapor. Esse método minimiza o desvio, pois a pressão é a variável mais importante no processo de extração com fluido supercrítico.

Tabela 5.5: Parâmetros de interação binária estimados para cada sistema.

Ácidos graxos	K_{ij}	L_{ij}
C16:0	0.0254	-0.3724
C18:0	0.0266	0.2852
C18:1	0.0099	-0.2042
C18:2	0.0583	-0.2236
C18:3	-0.0437	-0.8999

Pelo fato de todos os modelos estudados apresentarem uma boa representação, as figuras 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 mostram as curvas de equilíbrio previstas para $T= 40, 60$ e 80°C , calculadas utilizando-se os parâmetros estimados, para todos os sistemas binários estudados.

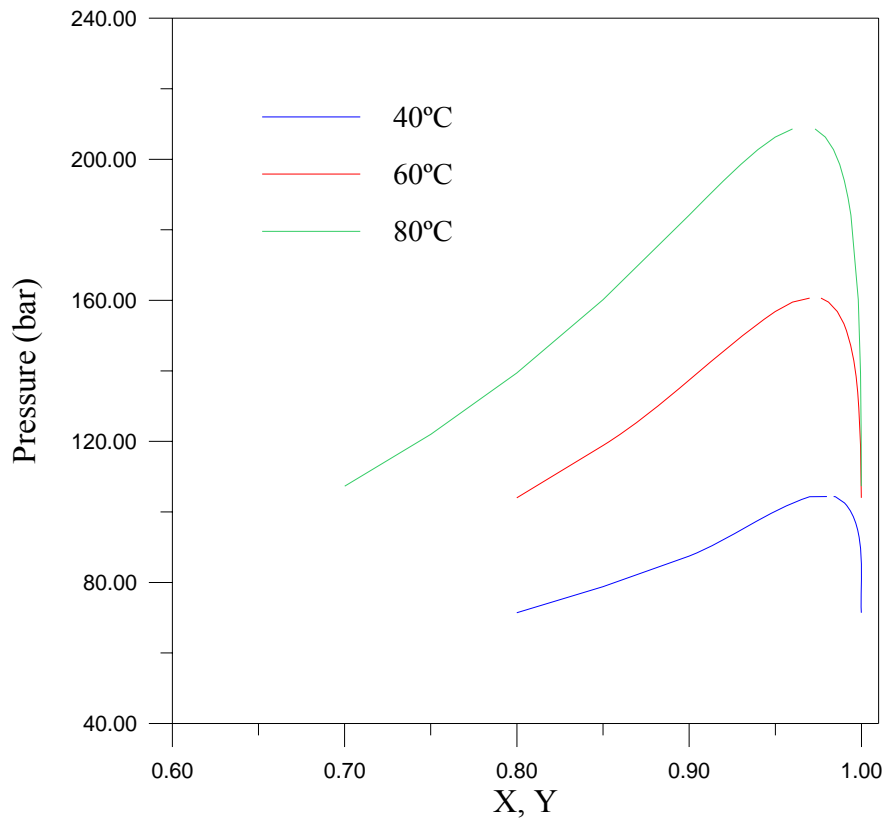


Figura 5.4: Curva de equilíbrio para o sistema $\text{CO}_2\text{-C16}$, em $T= 40, 60$ e 80°C .

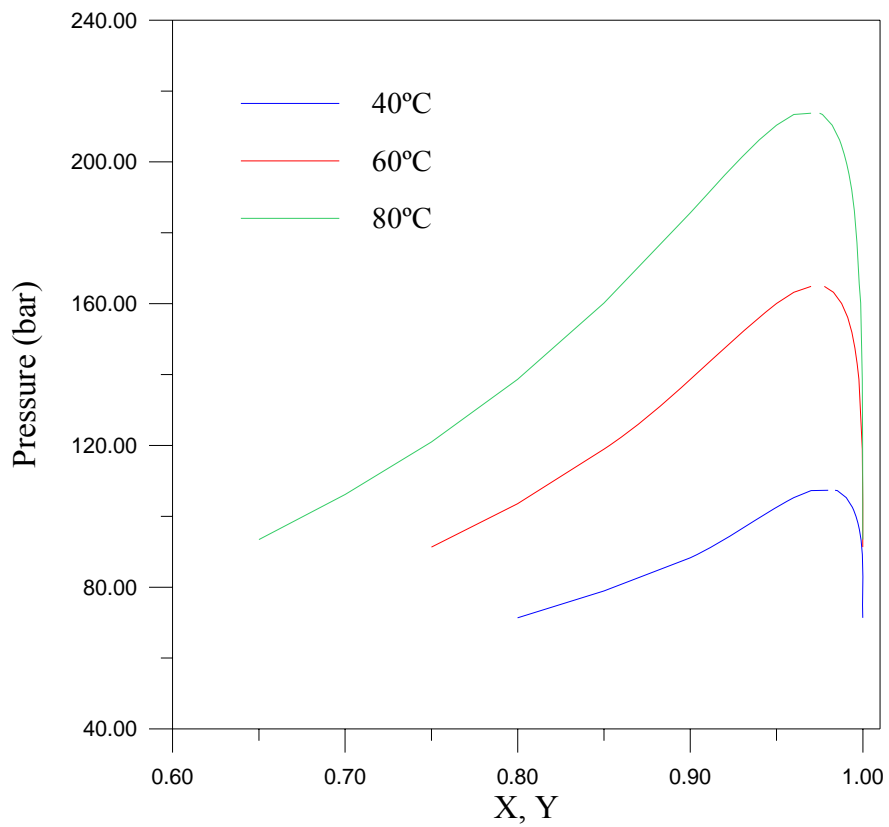


Figura 5.5: Curva de equilíbrio para o sistema $\text{CO}_2\text{-C18:0}$, em $T= 40, 60$ e 80°C .

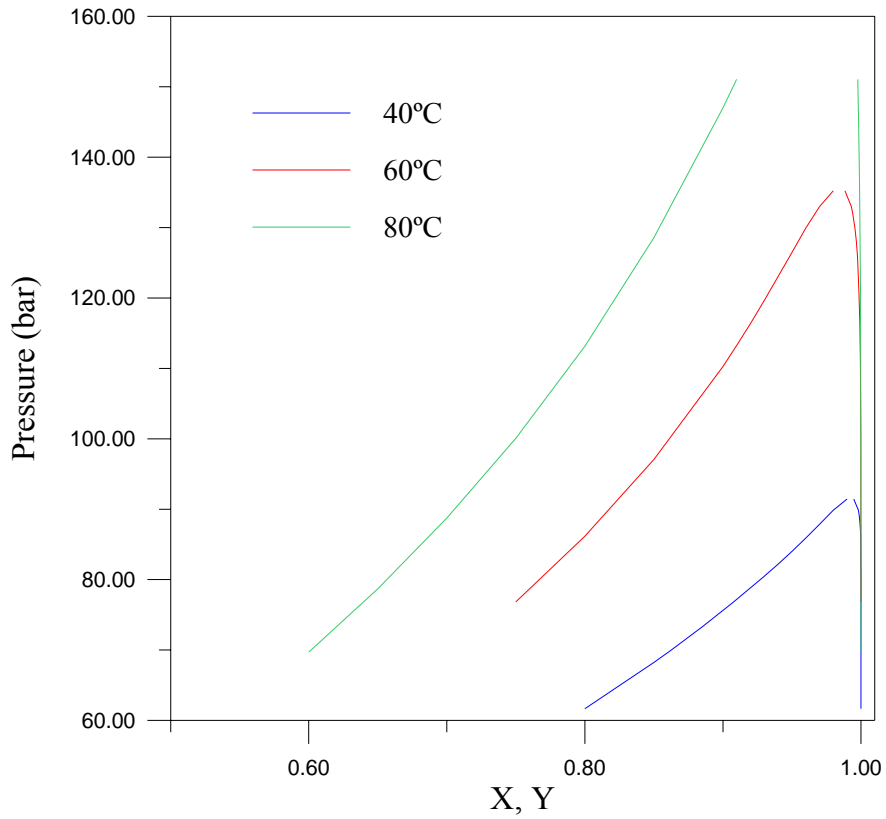


Figura 5.6: Curva de equilíbrio para o sistema $\text{CO}_2\text{-C18:1}$, em $T= 40, 60$ e 80°C .

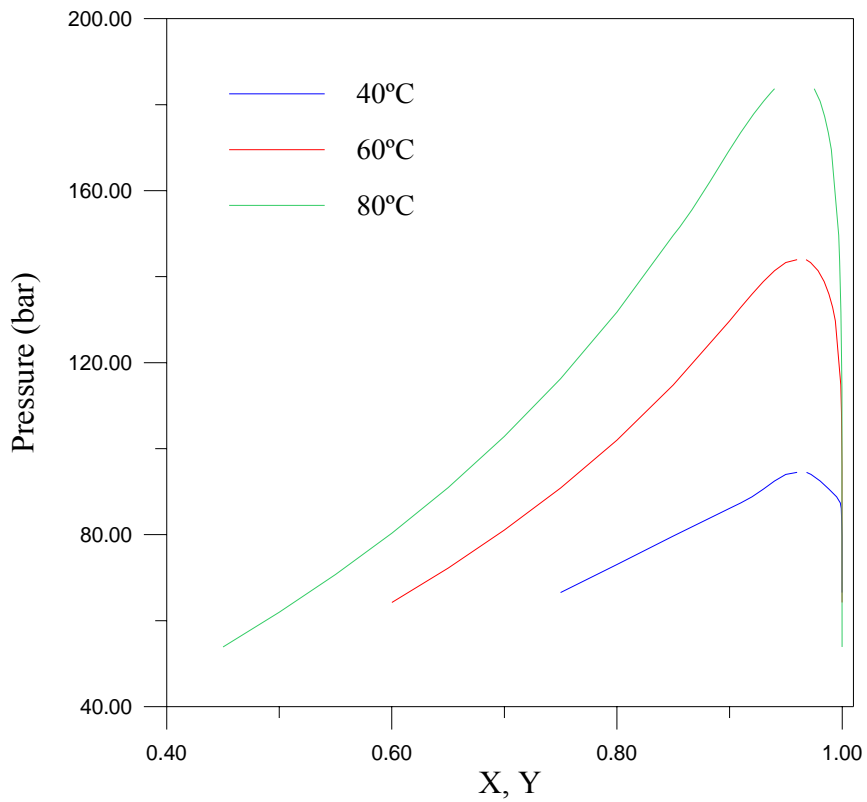


Figura 5.7: Curva de equilíbrio para o sistema $\text{CO}_2\text{-C18:2}$, em $T= 40, 60$ e 80°C .

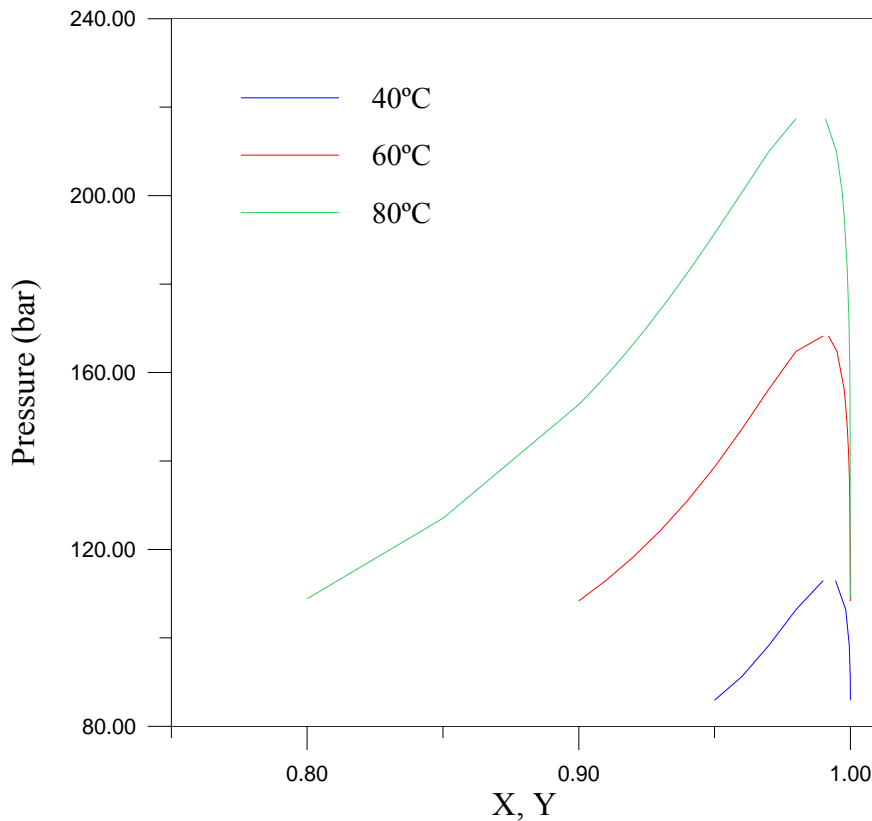


Figura 5.8: Curva de equilíbrio para o sistema CO₂-C18:3, em T= 40, 60 e 80°C.

As curvas de equilíbrio para o sistema dióxido de carbono-ácido oleico (CO₂-C18:1), apresentados na figura 5.6, possuem o mesmo comportamento dos apresentados na literatura (Lockemann, 1994; Bharath et al., 1993).

De forma geral a solubilidade do CO₂ na fase líquida não se altera muito com o aumento da temperatura. A solubilidade de cada composto na fase vapor aumenta com o aumento da pressão, que também aumenta os coeficientes de distribuição (K). Este fato foi também observado por Chen et al. (2000).

Os resultados indicaram que os coeficientes de distribuição de todos os ácidos graxos estudados aumentam com o aumento da temperatura e da pressão. Os menores valores de K foram para os ácidos oleico e linolênico em T= 40°C e os maiores para os ácido palmítico e linoleico em T= 80°C. A figura 5.9 apresenta os coeficientes de distribuição dos ácidos graxos em função da pressão em T= 80°C.

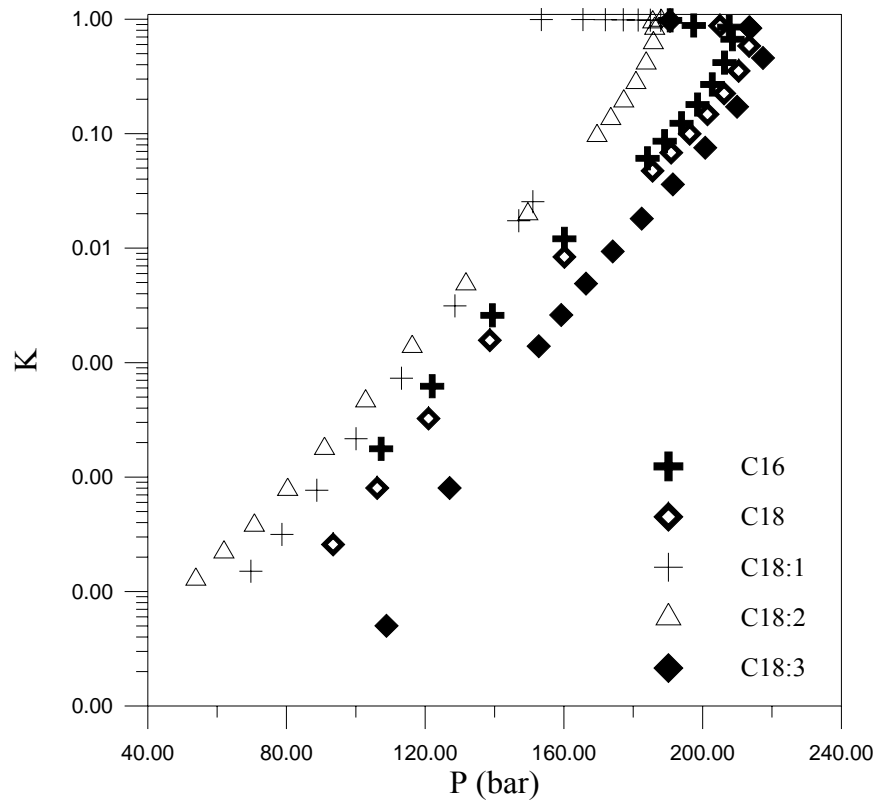


Figura 5.9: Coeficiente de distribuição em $T=80^{\circ}\text{C}$.

Os coeficientes de distribuição aumentam com o aumento da temperatura e da pressão. Este fato prova que a desacidificação dos óleos vegetais com dióxido de carbono supercrítico é tecnicamente possível.

5.5: Conclusões:

Os estudos do equilíbrio de fases demonstraram a eficiência do equipamento utilizado.

Foi possível determinar o equilíbrio líquido-vapor de todos os sistemas binários pesquisados.

O modelo representou bem os dados experimentais dos diferentes ácidos graxos, exceto para o sistema CO_2 – ácido linolênico em $T=40^{\circ}\text{C}$.

Os resultados obtidos possuem um menor desvio quando comparado com os outros autores devido a utilização de uma função objetivo dependente da pressão, principal variável do processo.

Capítulo 6

AVALIAÇÃO PRELIMINAR PARA A OTIMIZAÇÃO DE ENERGIA

6.1: Introdução:

O conceito de uma planta para extração de produtos naturais a altas pressões deve ser baseado no tipo de produção a que se está voltado: quando o material for o produto final (arraste de material) como o café decafeinado e o óleo desacidificado; ou quando o extraído for o produto de interesse (extração de material) como os aromas de plantas (Brunner & Siegfried 1981).

Para se conseguir as bases numéricas para o dimensionamento e detalhamento de uma planta é necessária a determinação prévia de alguns parâmetros como a capacidade de produção, o modo de operação (contínuo ou batelada), a densidade do material, a taxa mássica entre CO₂ e o material a ser extraído e o tempo de extração. Com estes valores conhecidos é possível determinar o volume do extrator e o diâmetro das tubulações.

Após definidos os parâmetros iniciais, o próximo passo é a etapa de análise da influência da pressão e da temperatura no processo, visto que a manipulação destas variáveis é fundamental para a eficiência do processo. Estas determinações são obtidas experimentalmente em plantas piloto, analisando em que condições verifica-se a maior taxa de extração (Eggers, 1980).

A otimização é feita através da determinação dos parâmetros termodinâmicos de cada etapa do processo utilizando-se o diagrama de fases do solvente empregado na extração, tornando assim possível a análise da energia requerida a cada etapa.

Os diagramas TxS são particularmente mais cômodos de serem utilizados, pois nele tanto a energia requerida quanto a energia fornecida ao sistema são representados por áreas (Eggers & Tschiersch, 1980).

6.2: Desenvolvimento da Pesquisa:

6.2.1: Determinação das condições ótimas de operação.

A primeira fase deste estudo objetivou determinar as condições de temperatura e pressão para a desacidificação de óleos de soja, de palma e de castanha do Pará utilizando CO₂ supercrítico (Penedo & Coelho, 1997). A pesquisa desenvolveu-se em dois estágios. Inicialmente, investigou-se a possibilidade de se extrair os ácidos graxos destes óleos em condições de extração que variaram de 50-140 bar de pressão e de 40-80 °C durante 40-160 minutos. Concluiu-se que é possível realizar a desacidificação de óleos vegetais. Os resultados experimentais mostraram que um aumento na pressão produziu um aumento expressivo na eficiência da extração, o que não se verificou com o aumento da temperatura (Mchugh & Krukoniš, 1986). A eficiência da extração foi próximo de 30 % a 140 bar e 80 °C para o óleo de soja. Analisando-se a influência do tempo de extração, verificou-se que, em média, cerca de 84 % do total dos ácidos graxos livres, eliminados na desacidificação por CO₂ supercrítico, são extraídos nos primeiros 40 minutos e, que acima de 160 minutos, praticamente não observou-se variação da eficiência. Após esta primeira etapa, o próximo passo foi a tentativa de se obter um aumento na eficiência do processo promovendo a pré-degomagem nos óleos brutos como uma etapa anterior ao processo de desacidificação com CO₂ supercrítico. A degomagem realizou-se através de dois diferentes métodos: um para se extrair as gomas hidratáveis e outro para se extrair tanto as hidratáveis como as não hidratáveis (Penedo & Coelho, 1997a). Os resultados experimentais foram obtidos a 140 bar e 80 °C durante 40-160 minutos, mostrando que a pré-degomagem é realmente necessária (Hartman & Lago, 1996) pois a eficiência da extração do óleo de soja totalmente degomado aumentou para 57%, sendo que o método escolhido deve extrair tanto as gomas hidratáveis como também as não hidratáveis. Finalmente, utilizou-se cossolvente (etanol a 1, 3 e 5 % do peso do óleo) como auxiliar de extração, observando-se um aumento na eficiência para, aproximadamente, 65 % no óleo de soja totalmente degomado. A extração do óleo de soja apresentou melhores resultados quando comparado ao óleo de castanha do Pará, sendo que este segundo também apresentou resultados satisfatórios. A qualidade do óleo ainda não está própria para comercialização. Para obtenção de melhores resultados é fundamental a verificação da eficiência da extração em pressões maiores que as empregadas, pois o aumento da pressão mostrou ser um parâmetro decisivo para o aumento da eficiência.

isentrópica, a instalação adiabática e desprezando a queda de pressão através do leito e a variação da energia cinética e potencial.

Foram realizados experimentos com óleo de soja, de castanha do Pará e de palma. Os dados obtidos visavam uma perfeita desacidificação, desodorização e clarificação do óleo utilizado. Após definidas as condições ótimas (T, P), o passo seguinte foi determinar a energia requerida para o processo de acordo com um arranjo (ordenação dos equipamentos necessários) mais apropriado. A definição deste arranjo, com base em um fluxograma de processo proposto para atender tanto o material purificado quanto a separação das pseudo impurezas, foi fundamentado no diagrama temperatura-entropia (TxS) onde as energias requeridas estão representadas pelas áreas hachuradas. As curvas foram calculadas através de uma equação de estado e a otimização através da determinação de parâmetros termodinâmicos para cada etapa do processo sendo as energias requeridas para um caso específico resumidas pelo diagrama de Sankey.

Embora, de acordo com a literatura, a facilidade da separação entre o solvente e o extrato seja uma das principais vantagens quando do uso de fluidos supercríticos em relação aos solventes líquidos clássicos, esta operação é bastante difícil na prática devido a formação de névoa quando da precipitação do extrato. Um sistema de separação com uma elevada performance terá de consistir de uma câmara cíclica e um recipiente para coleta dimensionado para dissipar a névoa e fornecer a entalpia necessária para vaporizar o solvente. Além disso, estes separadores podem ser usados para garantir a retirada de extratos dos recipientes de coleta sem qualquer despressurização permitindo uma operação contínua e evitando perda de extrato.

A vantagem predominante dos fluidos supercríticos tem sido de longo tempo enumerada: a separação entre solvente e extrato é simples e requer uma pequena quantidade de energia. De fato, esta separação é baseada na drástica redução da capacidade de extração do solvente, mais precisamente na redução da sua densidade específica, através da descompressão mantendo a temperatura constante ou através de aquecimento mantendo a pressão constante, ou de ambas de acordo com o diagrama de Mollier e os fluxogramas apresentados para diferentes arranjos.

Existem casos em que a separação do extrato requer o reaquecimento do fluido na saída do extrator; uma variação na pressão e um consumo mínimo de energia são necessários quando a maioria do calor é trocado pelo solvente durante a retirada do extrato.

O projeto de uma planta de extração supercrítica para utilização no processamento de produtos naturais, como os óleos vegetais, deve estar fundamentado na definição do produto

desejado e essencialmente no tipo de matéria prima a ser utilizada. Alguns aspectos devem ser levados em consideração:

- Purificação da matéria prima. Neste caso o produto desejado ficará no extrator e as impurezas removidas, como é o caso dos óleos vegetais desacidificados, desodorizados e clarificados.
- Recuperação dos extratos. Neste caso o produto nobre é o extrato, que será separado na etapa seguinte, como é o caso mais comum da extração de óleos essenciais de plantas. Entretanto, pode também ocorrer na purificação de óleos vegetais que dependendo da viabilidade econômica seja justificável a recuperação de ácidos graxos livres e de pigmentos como os carotenóides, presentes em alta quantidade em óleos como o de palma.

Com objetivo de atender a ambos os propósitos acima, uma proposta de planta de extração contínua com fluido supercrítico é apresentada e foi considerada para todas as suposições posteriores, na definição do sistema, do arranjo e do cálculo termodinâmico. Um esquema é apresentado na figura 6.2:

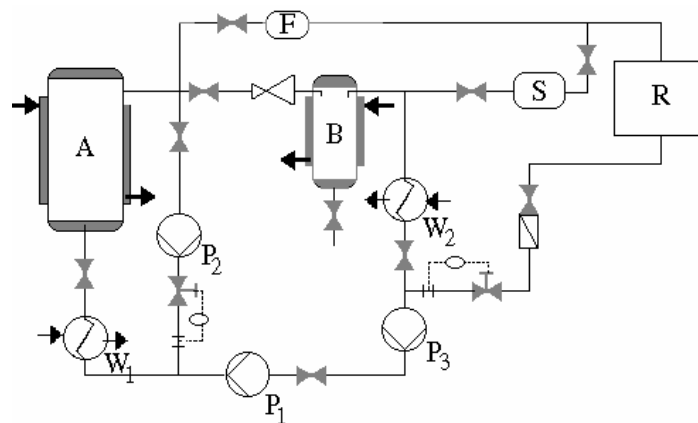


Figura 6.2: Esquema geral de uma planta para extração usando CO₂ supercrítico.

Onde: **A** - vaso extrator; **B** - vaso separador; **F** - filtro; **S** - vaso de sorção; **R** - tanque de recuperação de CO₂; **P₁** - bomba de pressurização; **P₂** - bomba de circulação; **P₃** - bomba de precompressão; **W₁** - aquecedor; **W₂** - condensador.

6.2.3: Definição do sistema para o cálculo termodinâmico

Através do balanço de massa e energia é também possível formular para um processo de escoamento estacionário a primeira lei da termodinâmica. Para isto, faz-se necessário a definição de uma área de controle que permita a execução deste balanço. Esta área de controle será definida como um sistema aberto, que ao contrário de um sistema fechado e isolado, tem fluxo de massa e energia através das fronteiras da área de controle.

Para um modelo simples, tendo como entrada um ponto 1 e como saída um ponto 2, este fluxo de massa entra no ponto 1 da área de controle e sai no ponto 2. Considerou-se como necessárias as seguintes suposições:

- As fronteiras da área de controle são sólidas com exceção da entrada e da saída.
- Na entrada e na saída as grandezas de estado devem ser constantes.

Como o sistema é estacionário, segue-se que não há acúmulo de massa no interior do sistema. Isto quer dizer que o fluxo de massa através da seção de entrada é igual ao fluxo de massa da seção de saída.

Do balanço de energia, tem-se:

$$\dot{Q}_{12} + \dot{W} = \dot{m}(\hat{u}_2 + P_2\hat{v}_2 + \frac{C_2^2}{2} + gZ_2) - \dot{m}(\hat{u}_1 + P_1\hat{v}_1 + \frac{C_1^2}{2} + gZ_1) \quad (6-1)$$

onde

\dot{Q}_{12} : é o fluxo de calor que é transmitida através das fronteiras da área de controle.

\dot{W} : trabalho por unidade de tempo.

\dot{m} : fluxo de massa.

u_2, u_1 : energia interna específica na seção de saída e entrada, respectivamente.

$(P_2\hat{v}_2 - P_1\hat{v}_1)$: trabalho da variação de volume específico em um elemento de massa, o qual flui da seção 1 para a 2.

$\frac{C_2^2}{2}, \frac{C_1^2}{2}$: energia cinética específica do fluxo de massa.

gZ_2, gZ_1 : energia potencial específica.

Introduzindo no lugar da energia interna e do produto Pv a entalpia ($H = U + PV$) e dividindo a equação 01 por \dot{m} , obtém-se para o escoamento estacionário:

$$\hat{q}_{12} + \hat{w}_{12} = \Delta\hat{h} + \frac{1}{2}\Delta c^2 + g\Delta z \quad (6-2)$$

onde Δ descreve a diferença entre a seção de entrada e de saída.

Na utilização da equação acima desprezou-se os termos correspondentes às energias cinética e potencial. A equação resultante foi usada em termos de grandeza molar, como:

$$q_{12} + w_{12} = \Delta h \quad (6-3)$$

No caso dos equipamentos de compressão, com exceção dos compressores que tem os cilindros resfriados, que trabalham aproximadamente adiabáticos, é válida a aproximação $q_{12} = 0$, de maneira que:

$$w_{12} = \Delta h = h_2 - h_1 \quad (6-4)$$

O trabalho realizado conduz a uma elevação da entalpia (temperatura). Assim como para qualquer outro processo será necessário um pequeno gasto de trabalho para a condução de um processo reversível.

A diferença de entalpia pode ser calculada para uma entropia constante, utilizando a equação fundamental:

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (6-5)$$

Para $dS = 0$ tem-se a simplificação

$$dh = vdP \quad h_2 - h_1 = \int_{P_1}^{P_2} vdP \quad (6-6)$$

Uma equação de estado vai permitir o cálculo do volume molar como uma função da pressão e da entropia.

Sendo considerado uma compressão com resfriamento, tem-se uma compressão isotérmica e reversível. Neste caso a retirada de calor é proporcional a variação de entalpia. A equação 6-7 pode ser utilizada:

$$W_{12} = h_2 - h_1 - T(s_2 - s_1) = \int_{P_1}^{P_2} vdP \quad (6-7)$$

Considerando que o trabalho desprendido em uma compressão isotérmica e reversível é menor do que numa compressão adiabática e reversível, recomenda-se o uso de compressores de estágios múltiplos com condensadores intermediários.

6.2.4: Parâmetros de Processo na Extração e Separação

As pressões de extração na faixa de 80 - 300 bar são geralmente necessárias para se obter as densidades adequadas. Esta faixa de pressão tem sido até agora mais frequentemente investigada. A ocorrência de um aumento na capacidade de solubilização em pressões mais elevadas não pode ser descartada, mas o seu uso será provavelmente rejeitado por razões econômicas. A faixa preferencial de temperatura para extrações com CO₂ é em torno de 35 - 80 °C.

Existem muitas combinações das condições de extração e separação que podem ser usadas para obter extratos de produtos naturais. Foi especificado como P₁ a pressão de extração e P₂ a pressão de separação, com as correspondentes temperaturas T₁ e T₂, sendo possível a análise dos diferentes casos listados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Ajuste de parâmetros para extração (subscrito 1) e separação (subscrito 2) no processo de extração com fluido supercrítico.

Caso 1:	$P_1 > P_c > P_2$ $T_1 > T_c > T_2$
Caso 2:	$P_1 > P_c > P_2$ $T_1 \geq T_2 > T_c$
Caso 3:	$P_1 > P_2 > P_c$ $T_1 \geq T_2 > T_c$
Caso 4:	$P_1 = P_2 > P_c$ $T_1 > T_2 > T_c$ $T_1 < T_2 > T_c$

No caso 1 o fluido supercrítico é descomprimido até uma pressão e uma temperatura subcrítica. Com estas condições termodinâmicas, dependendo de P₁ e T₁, junto com o extrato anteriormente dissolvido, poderá ser obtido no vaso de separação entre 10 e 100% de CO₂ líquido. Fica claro também que o extrato não está parcialmente solúvel no CO₂ líquido, e irá formar uma fase adicional. O CO₂ vapor em equilíbrio com a sua fase líquida, cuja densidade é aproximadamente 0,2kg/l, não tem virtualmente nenhuma capacidade de solubilização. Para manter a circulação do extrato, este é retirado do separador sendo novamente comprimido e condicionado na temperatura adequada. O método usado no caso 1 indica que o CO₂ líquido

no vaso de separação deve ser continuamente evaporado, necessitando de um suplemento de calor.

Geralmente não é necessário reduzir a pressão de separação e a temperatura abaixo dos valores críticos a fim de se conseguir a separação, sendo suficiente que se ajuste a densidade em um valor baixo adequado. Para objetivos práticos, os casos 2 e 3 são mais realistas. Aqui P_2 é reduzido abaixo da pressão crítica (caso 2) ou para valores entre a pressão de extração e a pressão crítica (caso 3), quando em ambos os casos as temperaturas de separação estão entre a temperatura de extração e a temperatura crítica. Isto também significa que podem ser obtidos extratos secos. Em geral, é possível obter efeitos de fracionamento durante o processo de separação, desde que sejam selecionadas apropriadas combinações de pressão/temperatura, usando por exemplo um sistema de estágios múltiplos com a pressão em cascata. Também é possível obter efeitos de fracionamento similares durante a etapa de extração propriamente dita, com a ajuda da combinação pressão/temperatura. No caso 4 a temperatura de separação depende da pressão. Embora o caso 4 possa ser considerado útil devido ao método de operação isobárico, ainda necessita ser adequado para aplicações práticas, visto que a separação não é tão completa neste caso como nos casos 1-3 e a carga térmica máxima que o extrato pode suportar limita o aumento da temperatura.

6.2.5: Análise termodinâmica (ciclo do solvente)

Diagrama TxS

Representa o ciclo do solvente e as correspondentes mudanças de estado. O ciclo do solvente é onde ocorre o maior consumo de energia no processo de extração supercrítica.

Como contribuição para a otimização do consumo de energia do processo, analisou-se um ciclo estacionário, considerando-se:

- 1) Extração
- 2) Expansão adiabática
- 3) Separação
- 4) Elevação da pressão
- 5) Ajuste da temperatura

Como variáveis foram consideradas a pressão e a temperatura do processo na alimentação e na separação. Além disso, considerou-se como possível a compensação do solvente, tanto no estado gasoso (compressor) quanto no estado líquido (bomba).

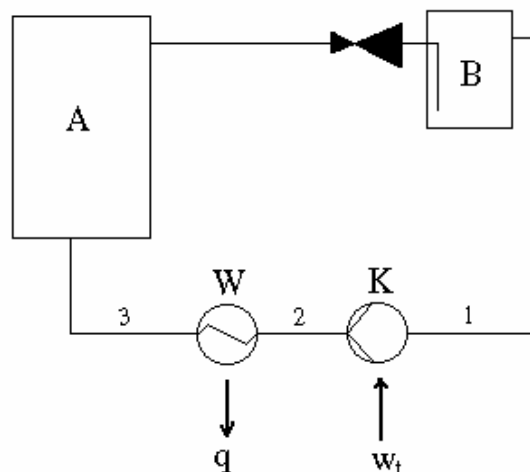
O objetivo foi o conhecimento da energia necessária correspondente para 1 kg de solvente circulante.

Condições:

- 1- Conhecimento das propriedades do solvente (por ex. CO_2).
- 2- Considerou-se a compressão isentrópica (compressor de 1 estágio).
- 3- Considerou-se a instalação adiabática (toda a unidade é adiabática em relação ao ambiente).
- 4- Desprezou-se a queda de pressão, permitindo uma operação de aquecimento e resfriamento estacionária com mudanças de estado isobárica.
- 5- Desconsiderou-se a variação de energia cinética e potencial.
- 6- Desconsiderou-se a entalpia de reação, por ex. o calor de solução.
- 7- Considerou-se um ciclo simples sem troca interna de calor.

Arranjo nº 1

- Extração supercrítica
- Separação supercrítica
- Operação com compressor

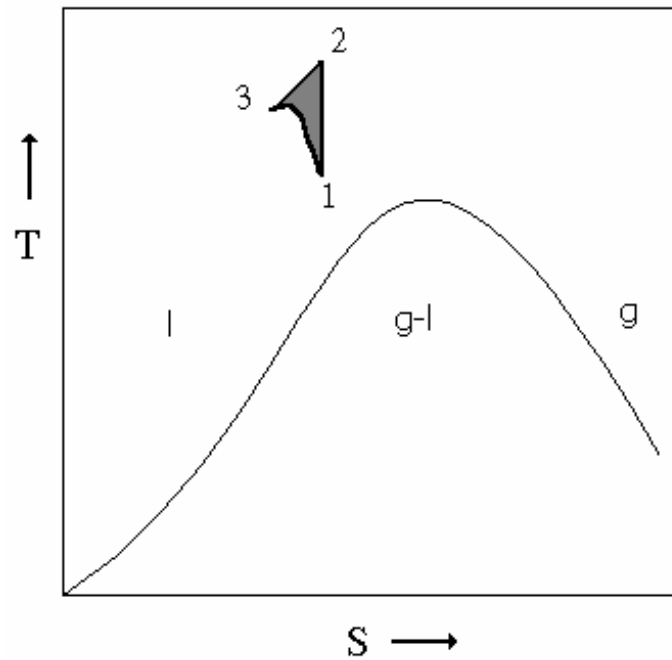


A: Extrator

B: Separador

K: Compressor

W₁: Resfriador



Etapas:

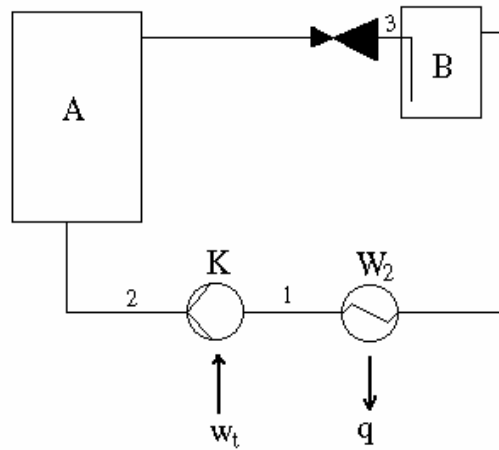
1 - 2: Compressão isentrópica em K

2 - 3: Resfriamento isobárico

3 - 1: Expansão adiabática

Arranjo nº 2

- Extração supercrítica
- Separação supercrítica
- Operação com bomba

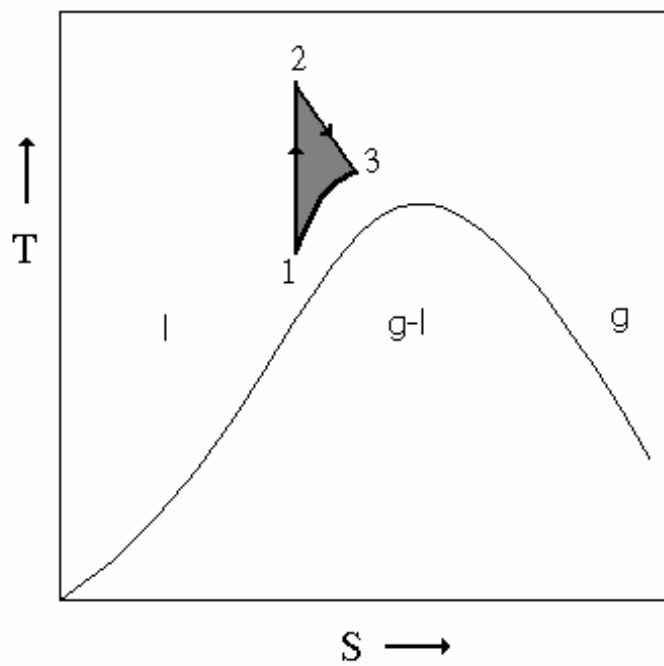


A: Extrator

B: Separador

W_2 : Resfriador

P: Bomba



Etapas:

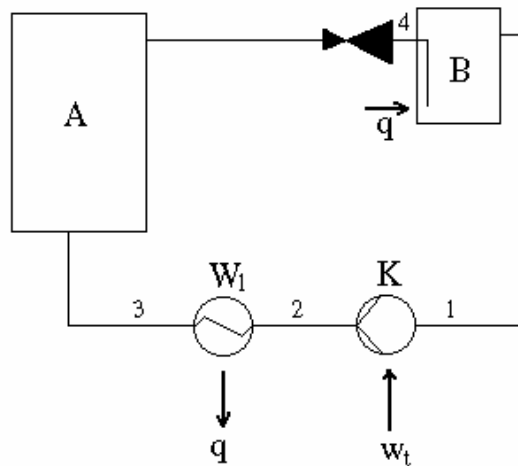
1 - 2: Compressão isentrópica em P

2 - 3: Expansão adiabática para $P > P_c$ e $T > T_c$

3 - 1: Resfriamento isobárico abaixo da T_c

Arranjo nº 3

- Extração supercrítica
- Separação subcrítica
- Operação com o compressor



A: Extrator

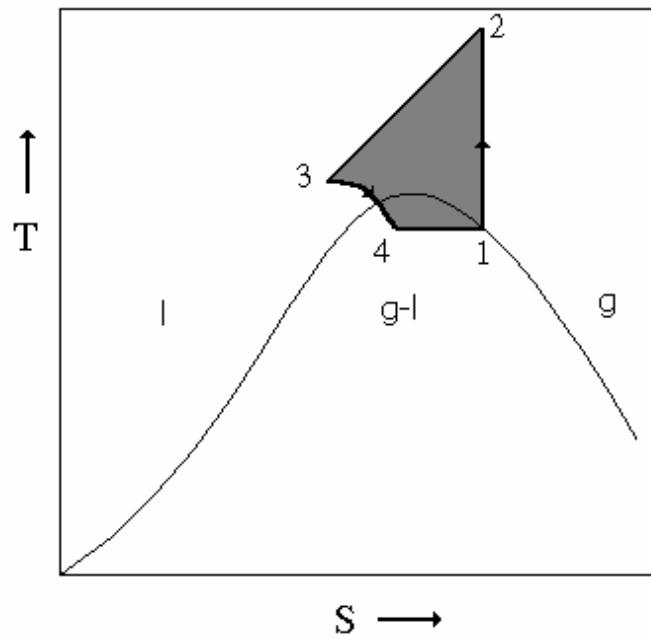
B: Separador

K: Compressor

W_1 : Resfriador

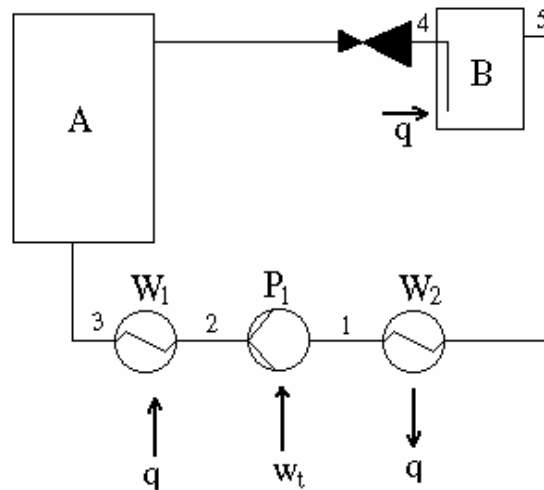
Etapas:

- 1 - 2: Compressão isentrópica, com um compressor K (um estágio) na pressão de extração.
- 2 - 3: Resfriamento isobárico em W_1 na temperatura de extração
- 3 - 4: Expansão adiabática
- 4 - 1: Vaporização e superaquecimento da fração líquida



Arranjo nº 4

- Extração supercrítica
- Separação subcrítica
- Operação com bomba



A: Extrator

B: Separador

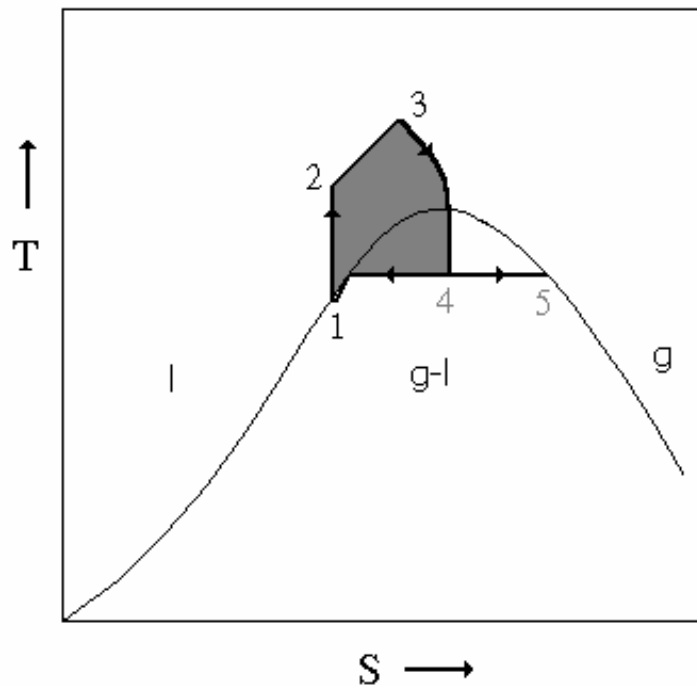
P: Bomba

W_1 : Aquecedor

W_2 : Resfriador

Etapas

- 1 - 2: Compressão isentrópica até a pressão de extração.
- 2 - 3: Aquecimento isobárico em W_1 alcançando a temperatura de extração.
- 3 - 4: Expansão adiabática com entalpia constante (região de vapor saturado).
- 4 - 5: Vaporização da fase líquida no separador (ajuste do nível do solvente).
- 5 - 1: Condensação com resfriamento em W_2 (permitindo o uso de bomba).



6.2.6: Otimização de uma planta de SFE

Como foi discutido anteriormente, para que se possa ter o projeto de uma planta de produção com fluido supercrítico é necessário o conhecimento das condições ótimas de operação. Plantas piloto são empregadas para este propósito e devem ser consideradas no contexto do scale-up. A planta piloto deve ser apropriada para o maior número possível de condições de processos supercríticos de maneira que, em cada caso, possa ser obtida informação de rendimentos, qualidade do extrato e tempos de extração. A planta piloto utilizada foi a do laboratório de processo de separação do Departamento de Engenharia Química da UFRuralRJ.

Nos diagramas TxS para o CO₂ mostrados acima com os diferentes arranjos, as áreas sombreadas das regiões supercríticas mostram como deve ser ampla a faixa de operação na extração de produtos naturais quando da possibilidade de otimização da produção de uma planta. Os resultados da operação de uma planta piloto foram transferidos para uma planta de maior escala pela aplicação dos, já bastante conhecidos, números adimensionais para transferência de calor, massa e quantidade de movimento. O detalhamento mecânico dos equipamentos não foi considerado neste trabalho. A otimização da planta se deu quanto ao aspecto do fluxo de energia, considerando cada operação unitária e equipamento individualmente.

Para a construção dos diagramas **TxS** utilizou-se a seguinte expressão:

$$s = s^{ideal}(T^o, P^o) + \int_{P^o}^P \left(\frac{\partial s^{ideal}}{\partial P} \right)_T dP + \int_{T^o}^T \left(\frac{\partial s^{ideal}}{\partial T} \right)_P dT + (s - s^{ideal})_{T,P} \quad (6-8)$$

$$s = s^o - R \ln \frac{P}{P^o} + \int_{T^o}^T \frac{C_p^{ideal}}{T} dT + (s - s^{ideal})_{T,P} \quad (6-9)$$

T^o, P^o, s^o : dados iniciais no estado padrão, disponíveis na literatura.

$C_p^{ideal} = a + bT + cT^2 + dT^3$: as constantes são tabeladas.

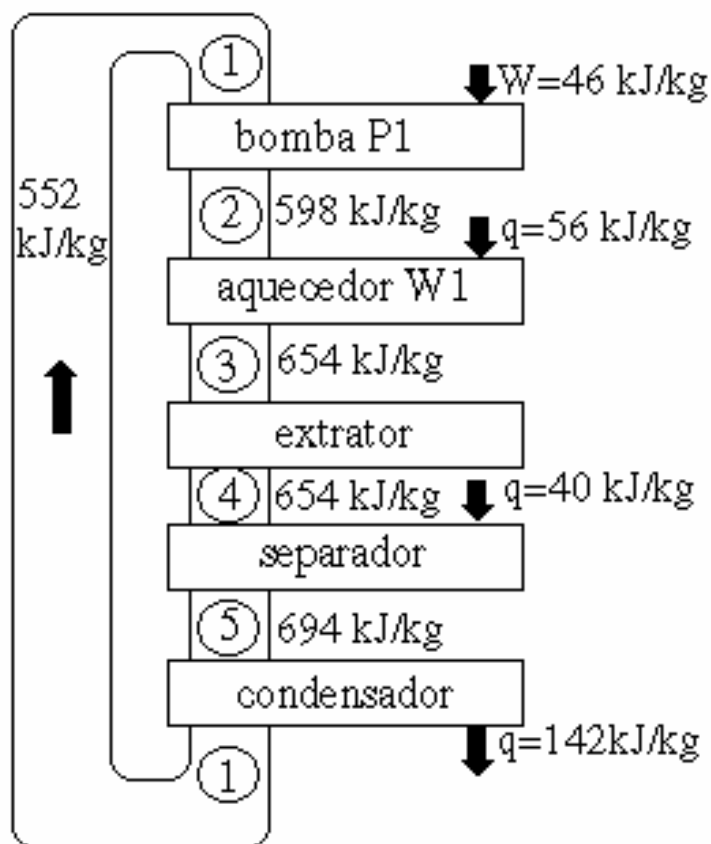
$(s - s^{ideal})_{T,P}$: Propriedade residual da entropia, calculada com o auxílio da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong e um programa em FORTRAN disponível na literatura. Para o cálculo das constantes da equação de S-R-K, utilizou-se dados críticos T_c e P_c , assim como o fator acêntrico w , que estão tabelados.

6.2.7: Determinação da energia requerida para o processo

O arranjo número 4 foi escolhido para a ilustração da determinação do fluxo de energia. Os resultados são apresentados na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Fluxo de energia calculado para o arranjo nº4 (Eggers, 1980).

Equipamento	Temperatura [°C]	Pressão [bar]	Calor [kJ/kg]
bomba	20	66	598
trocador de calor	53	300	654
extrator	80	300	654
separador	25	66	694
trocador de calor	25	66	552

**Figura 6.3:** Diagrama de Sankey para o fluxo de energia do arranjo nº 4 (Eggers, 1980).

O balanço de energia para cada parte da planta é apresentado na figura 6.3 na forma de fluxo de energia através do diagrama de Sankey, que permite a determinação da produção individual de energia de cada operação unitária do processo e a minimização do conteúdo energético.

7.1: Introdução:

Numa época de conscientização ecológica e da busca pelo máximo aproveitamento de matérias-primas, o processamento de resíduos se tornou um assunto de fundamental importância nas pesquisas científicas. A utilização do caroço de abacate, que constitui em média 25% do peso do fruto, pela indústria farmacêutica para obtenção de avocatinas é um tema que desperta interesse.

Inúmeros trabalhos têm sido recentemente publicados sobre a aplicação do fluido supercrítico na obtenção e fracionamento de óleos essenciais, produtos convencionalmente extraídos por arraste a vapor.

O objetivo deste trabalho foi verificar a possibilidade de se extrair avocatinas do caroço de abacate com dióxido de carbono supercrítico, bem como o de estudar a seletividade do solvente face à mistura de monoterpenos, sesquiterpenos e avocatinas presentes no mesmo.

Este trabalho visou definir as condições do processo para a extração do óleo essencial do caroço de abacate com CO₂ supercrítico e, especificamente, para a extração das avocatinas furânicas, de comprovada atividade antibiótica. Os experimentos levaram em conta, em termos de rendimento, a granulometria e teor de umidade da amostra; pressão e temperatura e relação amostra/solvente. Para os experimentos preliminares foi selecionada a temperatura de 50°C, de modo a evitar decomposição do produto extraído e, posteriormente, de 80°C para verificar o efeito da temperatura no processo. Para o extrator de 750ml, foi mantida a amostragem de 130g de caroço de abacate moído. O caroço moído foi peneirado e classificado, usando-se duas granulometrias, <28 e 42-48mesh. Foi empregado caroço moído fresco (umidade de 58%) e seco em estufa a 50°C, durante 24horas (umidade de 0,66%). Inicialmente, entre as pressões de 50, 75 e 100bar, foi definida esta última como oferecendo o maior rendimento em avocatinas furânicas. Ocorreu um baixo rendimento na extração quando se usou a pressão de 125bar, indicando a existência de uma zona retrógrada no processo de extração das avocatinas. Entre as duas outras condições de temperatura testadas, 50 e 80°C, o cromatograma do óleo obtido a 80°C mostrou maior teor de avocatinas (Penedo et al., 1999).

7.2: Revisão Bibliográfica:

A seletividade oferecida pela extração utilizando fluidos supercríticos atrai a indústria farmacêutica, que vê a possibilidade de obtenção de compostos ativos com alto teor de pureza.

Este trabalho apresenta um estudo sobre a extração de avocatinas, uma classe de substâncias extraídas do caroço de abacate, utilizando CO₂ supercrítico como solvente. Estas substâncias demonstram boa eficiência na inibição do crescimento de vários microorganismos, inclusive de alguns patogênicos.

As avocatinas são substâncias que possuem uma cadeia alifática longa semelhante a dos ácidos graxos, uma de suas extremidades altamente oxigenada, com grupos hidroxilas, acetatos, cetonas ou furanos e outra com uma insaturação terminal, que pode ser dupla ou tripla ligação (figura 7.1).

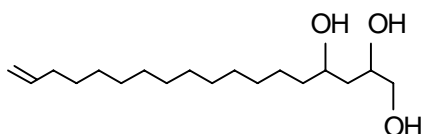


Figura 7.1: Estrutura do avocadeno (1,2,4-trihidróxi, 16-heptadeceno)

As avocatinas foram pioneiramente extraídas e isoladas por Kashman et al. (1969a), que obtiveram 6 heptadecenos e heptadecinos oxigenados (figura 7.2).

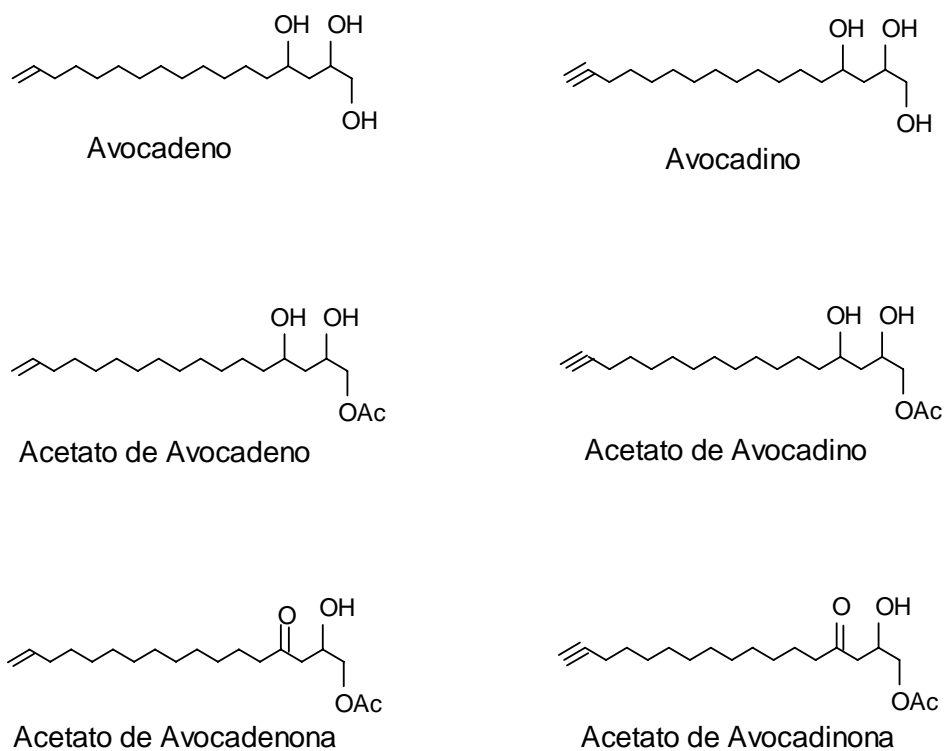


Figura 7.2: Estruturas das avocatinas isoladas por Kashman et al. (1969).

Mais tarde, foram isoladas por Alves et al.(1970) outras avocatinas a partir de extratos metanólicos. Análise por RMN mostrou ser misturas de olefinas e acetatos com composições fixas das avocatinas isoladas anteriormente por Kashman et al. (figura 7.3).

Avocatina A:



Acetato de Avocadeno (44%)

Acetato de Avocadino (50%)

Avocatina B:



Avocadeno (69%)

Avocadino (1%)

Avocatinona:



Acetato de avocadenona (29%)

Acetato de avocadinona (32%)

Figura 7.3: Estruturas das avocatinas isoladas por Alves e seus colaboradores.

A biossíntese das avocatinas foi sugerida por Jones (1966) e envolve reações de ácido graxos com acetilenos naturais.

As oito primeiras avocatinas isoladas do caroço de abacate, foram extraídas com hexano a quente e separadas por cromatografia em coluna (Kashman et al., 1969a).

A atividade antibiótica destas avocatinas, além de alguns de seus derivados, foi testada. O resultado foi positivo para algumas sendo a mais ativa o 1,2,4-trihidroxi-16-heptadeceno (Neeman et al. 1970).

No extrato metanólico de caroço de abacate, Alves et al. (1970) encontraram quatro avocatinas: Avocatina-A (p.f. 59-61°C), Avocatina-B (p.f. 60-62°C), Avocatinona (p.f. 43-45°C) e uma fração oleosa, a qual foi denominada de Avocatina-X, posteriormente fracionada em quatro outras avocatinas, duas das quais já haviam sido isoladas por Kashman et al. (1969b).

No extrato hexânico de caroço de abacate oito avocatinas furânicas foram identificadas por Queiroz et al. (1994a). O extrato exibiu atividade antibiótica contra diversos microorganismos contaminantes de alimentos (Queiroz et al., 1994b).

Farines et al. (1995) identificaram sete entre nove avocatinas presentes no óleo de polpa seca de abacate.

Queiroz et al. (1998) compararam três métodos de extração de avocatinas furânicas: maceração em hexano, Soxhlet (éter de petróleo) e arraste a vapor (Clevenger modificado). Este último método ofereceu um extrato rico em avocatinas furânicas, porém com baixo rendimento. O extrato continha, ainda, monoterpenos e sesquiterpenos.

A atividade antibiótica das avocatinas foi testada por Valeri e Gimeno (1954). Estes pesquisadores avaliaram a atividade de um extrato etéreo da semente do abacate e constataram a inibição de *Micrococcus pyogenes* e *Sarcina lutea*. Néeman et al. (1970) realizaram testes com várias avocatinas isoladas e constataram inibição de *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Salmonella typhimurium*, *Salmonella manhatan*, *Shigela dysenteriae*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Pseudomonas fluorescens* e *Pseudomonas aeruginosa*.

O 1,2,4-trihidroxi,16-heptadeceno- foi o que apresentou maior atividade inibitória, inclusive de várias bactérias gram positivo e de algumas patogênicas ao ser humano. Entretanto, não foi eficaz para *Salmonella typhimurium*, *Salmonella manhatan*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Escherichia coli*.

O método de extração geralmente utilizado é o tratamento exaustivo das sementes com hexano a quente. Posteriormente o extrato pode ser submetido a cromatografia em coluna para o isolamento das substâncias (figura 7.4).

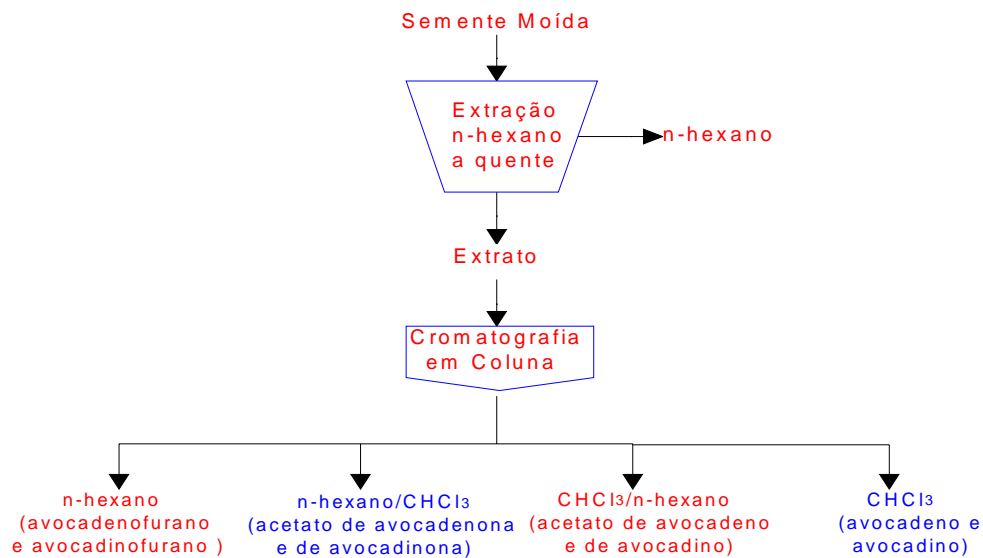


Figura 7.4: Fluxograma do processo tradicional de extração de avocatinas.

A utilização de hexano e temperaturas elevadas podem comprometer a qualidade dos produtos desejados e os custos do processamento, pois o hexano sendo um solvente apolar é capaz de extrair além das avocatinas, todas as outras substâncias apolares contidas na semente, dando origem a extratos bastante impuros, sendo necessários assim gastos extras com a purificação dos produtos de extração. Outras desvantagens deste processo podem ser destacadas como: a presença de resíduos de solvente no produto final, devido ao ponto de ebulição razoavelmente alto do hexano; as elevadas temperaturas de operação que acarretam degradação nas estruturas das substâncias, com possível perda da atividade a que se destinam.

A utilização de CO_2 supercrítico como solvente em extrações deste tipo vem despertando interesse devido às condições brandas de operação (temperaturas baixas) e a alta seletividade dos fluidos supercríticos, que possibilita a obtenção de um produto de alta pureza. Uma outra vantagem observada é a ausência de resíduos de solvente no extraído, pois o CO_2 é bastante volátil sob condição ambiente (Yamagushi et al., 1986 e Friedrich et al., 1982).

7.3: Materiais e Métodos:

A etapa de extração consiste na obtenção de um extrato de avocatinas a partir do tratamento, em batelada, de sementes de abacate (130g) frescas ou secas, trituradas e classificadas, com CO₂ supercrítico.

Frutos de abacate adquiridos em Seropédica, sem identificação, foram a primeira matéria-prima utilizada. Os caroços foram separados manualmente dos frutos e moídos em processador doméstico. Foram utilizadas sementes frescas e secas por 24 horas em estufa a 50°C para investigação do efeito da umidade na extração.

Depois de trituradas as sementes foram classificadas em peneiras e as granulometrias pesquisadas são de partículas maiores que 28 mesh e entre 42-48 mesh. O objetivo é testar a influência do tamanho da partícula no rendimento do processo.

A finalidade principal desta etapa é a determinação das condições onde as avocatinas possuem a maior solubilidade no CO₂ supercrítico. Para isso foi feito um rastreamento, em duplicata, das condições de temperatura e pressão, que variam respectivamente de 50, 75, 100, 125 e 150 bar e 50 e 80°C em extrações que variam de 15 a 105 minutos.

Ao se completarem as extrações, o extrato foi diretamente (sistema “on line”) analisado por cromatografia gasosa e por GC-MS para identificação e quantificação das avocatinas. Os resultados apresentados são das médias de cada duplicata.

Os experimentos preliminares foram conduzidos no extrator com capacidade de 750ml, sempre com 130g de amostra. A temperatura foi fixada em 50°C e a pressão variando de 50, 75 e 100 bar.

As extrações foram monitoradas por análise gás-cromatográfica (coluna de sílica fundida SE-54, 25m, 60-260°C, inj. 280°C, det. 300°C).

A partir dos resultados obtidos no primeiro experimento, foram realizados novos experimentos com o objetivo de maximizar a taxa de extração das avocatinas.

Os novos experimentos foram realizados com matéria-prima adquirida do Ceasa, RJ (Distribuidora Nipo-Brasileira), sob condições de 50, 75, 100, 125 e 150 bar e temperatura de 50 e 80°C em tempos de extração de 15,45,75,105 minutos.

O caroço separado da polpa foi moído em processador de laboratório, ensacado em sacos plásticos próprios para freezer e estocados. A umidade do caroço fresco, determinada por arraste com tolueno, foi de 58%.

A secagem do caroço foi efetuada em estufa com ventilação, a 50°C durante 24 horas e a umidade final do material foi 0,66%.

Nos experimentos de extração com CO₂ supercrítico (CO₂-SC) a relação massa de caroço/solvente variou de 1,76 a 0,53.

O caroço fresco submetido ao arraste com vapor d'água, em balões contendo cerca de 2kg de amostra, conduziram a 0,125g de óleo essencial, equivalendo a um rendimento de 0,003% (base úmida) ou 0,007% (base seca) .

Para comparação, procedeu-se a extração do mesmo material, em extrator tipo Butt, obtendo-se 0,29% de extrato etéreo (base úmida) ou 0,7% (base seca). O caroço seco, extraído nas mesmas condições, rendeu 0,57% de extrato etéreo, mostrando uma extração, aparentemente, menos eficiente.

7.4: Resultados e discussão:

Verificou-se que, no material fresco, a granulometria de 42-48mesh comportou-se melhor do que a <28mesh (Tabela 7.1), mas a diferença não justifica a etapa de classificação do caroço moído. A pressão de 100, entre a de 75 e 50 bar, mostrou maior seletividade para o grupo das avocatinas, ao contrário das anteriores quando predominava no extrato, sobretudo, os compostos monoterpênicos (Tabela 7.2). No material seco, confirmou-se que a pressão de 100 bar foi a mais seletiva, quando comparada às de 50 e 75 bar.

Para as mesmas condições de pressão, o desempenho do material seco foi superior. A água, portanto, presente em maior quantidade no caroço fresco, tem uma ação anti-solvente, isto é, prejudica a ação do CO₂ supercrítico.

O cromatograma obtido por arraste a vapor, para comparação, mostrou a presença de 0,77% de monoterpenos, 6,95% de sesquiterpenos e 92,12% de avocatinas furânicas.

Tabela 7.1: Condições experimentais da extração de óleo essencial a partir de 130g de caroço de abacate moído, com CO₂-SC, a 50°C.

No. da Extração	Pressão (bar)	Granul. (mesh)	“Umidade”
1	75	42-48	58%
2	75	<28	58%
3	50	42-48	58%
4	50	<28	58%
5	100	42-48	58%
6	100	<28	58%
7	50	42-48	0,66%
8	75	42-48	0,66%
9	100	42-48	0,66%

Tabela 7.2: Composição das frações obtidas nas extrações com CO₂-SC de caroço de abacate moído.

Extração	Monoterpenos (%)	Sesquiterpenos (%)	Avocatinas (%)	Avoc.furânicas (%)
1	53,44	5,44	39,30	1,82
2	52,79	2,49	41,82	2,90
3	33,55	10,19	52,35	3,90
4	70,18	4,28	22,43	3,10
5	27,83	13,29	21,74	37,14
6	27,66	12,22	22,03	38,08
7	88,89	0,75	4,29	6,07
8	75,59	13,71	7,58	3,12
9	33,57	17,95	9,23	39,24

Na segunda parte da pesquisa foi feito um rastreamento mais detalhado das condições de operação.

Para se analisar os efeitos da pressão, tempo e temperatura, na taxa de extração das avocatinas do caroço de abacate seco e fresco, adotou-se um delineamento experimental do tipo fatorial completo com 2 e 3 níveis (Tabela 7.3).

Tabela 7.3: Planejamento experimental, com 2 e 3 níveis, para seleção dos parâmetros de extração das avocatinas do caroço de abacate seco (umidade 0,66%) e fresco (umidade 58%).

Parâmetros	Nível inferior(-)	nível central(0)	Nível superior(+)
Pressão (bar)	50	100	150
Tempo (min)	15	45	75
Temperatura (°C)	50	-	80

Apenas os parâmetros com significância superior a 95% ($p < 0,05$) foram considerados relevantes.

As Tabelas 7.4 e 7.5 mostram os resultados de extração de avocatinas do caroço seco e fresco, cujo a variância é apresentada nas Tabelas 7.6 e 7.7.

Tabela 7.4: Resultados experimentais obtidos a partir do planejamento fatorial completo para avaliar os parâmetros de extração das avocatinas do caroço de abacate seco.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Monoterpenos (%)	Sesquiterpenos (%)	Avocatinas Totais (%)
50	50	15	2,14	88,72	9,14
50	50	45	2,76	85,60	11,64
50	50	75	3,01	84,72	12,27
100	50	15	5,87	58,96	35,17
100	50	45	5,36	51,69	42,95
100	50	75	5,15	49,83	45,02
150	50	15	3,95	65,91	30,14
150	50	45	3,77	64,58	31,65
150	50	75	3,69	64,04	32,27
50	80	15	0,84	80,00	19,16
50	80	45	1,26	76,38	22,36
50	80	75	1,64	74,39	23,97
100	80	15	2,16	46,68	51,16
100	80	45	1,69	44,59	53,72
100	80	75	1,35	44,58	54,07
150	80	15	1,85	58,00	40,15
150	80	45	2,13	57,00	40,87
150	80	75	2,34	56,53	41,13

Tabela 7.5: Resultados experimentais obtidos a partir do planejamento fatorial completo para avaliar os parâmetros de extração das avocatinas do caroço de abacate fresco.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Monoterpenos (%)	Sesquiterpenos (%)	Avocatinas Totais (%)
50	50	15	3,61	88,53	7,86
50	50	45	5,78	86,07	8,15
50	50	75	10,06	76,11	13,83
100	50	15	26,03	37,96	36,01
100	50	45	23,15	40,31	36,54
100	50	75	20,62	42,60	36,78
150	50	15	17,35	55,79	26,86
150	50	45	17,14	55,51	27,35
150	50	75	16,89	55,57	27,54
50	80	15	3,07	84,02	12,91
50	80	45	4,85	79,40	15,75
50	80	75	6,16	77,04	16,80
100	80	15	19,87	45,71	34,42
100	80	45	18,92	42,26	38,82
100	80	75	18,07	42,56	39,37
150	80	15	16,12	55,19	28,69
150	80	45	14,74	55,39	29,87
150	80	75	13,88	55,97	30,15

Tabela 7.6: Resultados da análise de variância (extração do caroço seco).

	Efeitos	p
média	33,16	0
Pressão (Linear)	19,61	9,87E-11
Pressão (Quadrático)	20,78	9,21E-12
Tempo (Linear)	3,97	0,001
Tempo (Quadrático)	1,06	0,22
Temperatura (Linear)	10,70	1,03E-08

Tabela 7.7: Resultados da análise de variância (caroço fresco).

	Efeitos	p
média	25,98	1,14E-16
Pressão (Linear)	15,86	1,57E-09
Pressão (Quadrático)	16,51	1,86E-10
Tempo (Linear)	2,95	0,011
Tempo (Quadrático)	0,145	0,87
Temperatura (Linear)	2,87	0,0036

De acordo com a Tabela 7.6 (caroço seco), todos os parâmetros foram significativos. Apenas o termo de segunda ordem na variável tempo não teve influência significativa na taxa de extração. O parâmetro mais relevante foi a pressão ($p \sim 10^{-11}$) seguido da temperatura ($p \sim 10^{-8}$).

De acordo com a análise de efeitos pode-se concluir que:

- a taxa de extração das avocatinas tem um perfil parabólico em relação à pressão. Isto significa que o valor da taxa de extração apresenta uma região de valores máximos na pressão correspondente a 100 bar (Figura 7.5).

- a taxa de extração é suavemente crescente quando se aumenta os valores das variáveis tempo e temperatura (Figura 7.5).

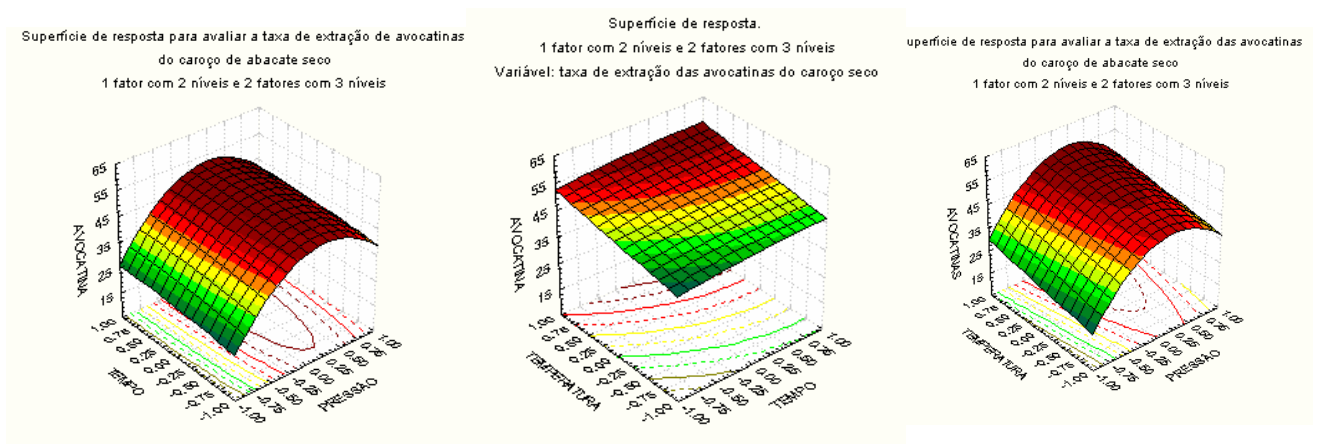


Figura 7.5: Efeito dos parâmetros pressão, temperatura e tempo na taxa de extração de avocatinas do caroço de abacate seco.

Pode-se concluir, a partir dos dados experimentais, que:

- Os aumentos percentuais na taxa de extração das avocatinas do caroço seco foram de 266 e 143%, quando se variou a pressão de 50 para 100 bar, respectivamente, nas temperaturas de 50 e 80°C. Os aumentos percentuais na taxa de extração das avocatinas do caroço seco foram, em média, 98, 53 e 30% quando se variou a temperatura de 50 para 80°C, respectivamente, nas pressões de 50, 100 e 150 bar.
- O aumento percentual máximo na taxa de extração das avocatinas do caroço seco, em relação ao tempo de extração, foi observado quando se passou de 15 para 45 minutos (cerca de 27%), na temperatura de 50°C e pressão de 50 bar.

De acordo com a Tabela 7.7 (caroço fresco) todos os parâmetros foram significativos. Apenas o termo de segunda ordem na variável tempo não teve influência significativa na taxa de extração. O parâmetro mais relevante foi a pressão ($p \sim 10^{-9}$) seguido da temperatura ($p \sim 10^{-3}$).

De acordo com a análise de efeitos pode-se concluir que:

- A taxa de extração das avocatinas tem um perfil parabólico em relação à pressão. Isto significa que o valor da taxa de extração passa por uma região de valores máximos na pressão de 100 bar (Figura 7.6).
- A taxa de extração é ligeiramente crescente quando se aumenta os valores das variáveis tempo e temperatura (Figura 7.6).

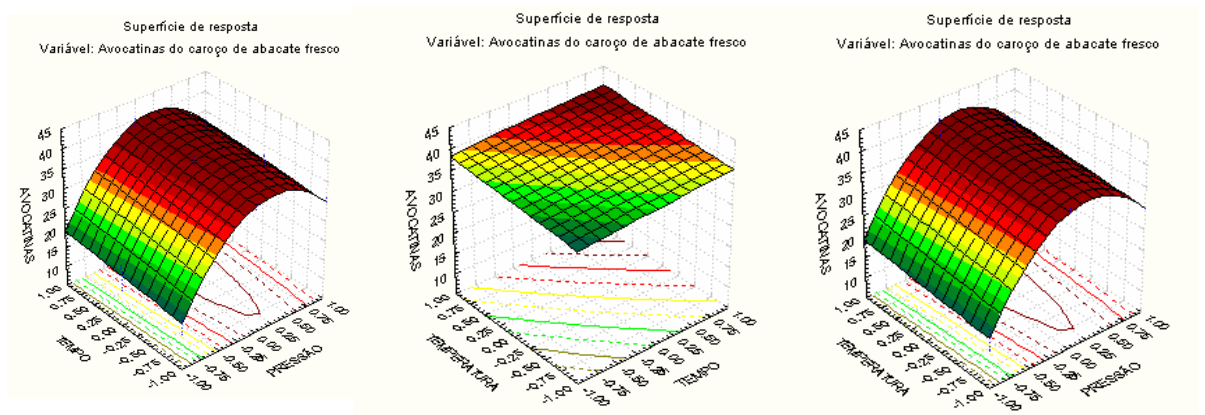


Figura 7.6: Efeito dos parâmetros pressão, temperatura e tempo na taxa de extração de avocatinas do caroço de abacate fresco.

Pode-se concluir, a partir dos dados experimentais, que:

- Os aumentos percentuais na taxa de extração das avocatinas do caroço fresco foram em média 273 e 147%, quando se variou a pressão de 50 para 100 bar respectivamente nas temperaturas de 50 e 80°C.
- Os aumentos percentuais na taxa de extração das avocatinas do caroço fresco foram em média 52, 3 e 5% quando se variou a temperatura de 50 para 80°C, respectivamente, nas pressões de 50, 100 e 150 bar.
- O aumento percentual máximo na taxa de extração das avocatinas do caroço fresco, em relação ao tempo, foi observado quando se passou de 45 para 75 minutos (cerca de 73%), na pressão de 50 bar e temperatura de 50°C.

Na tabela 7.8 tem-se o segundo grupo de análises dos dados experimentais que são apresentados nas Tabelas 7.9 e 7.10. A análise de variância correspondente está mostrada nas

Tabelas 7.11 (caroço seco) e 7.12 (caroço fresco). De acordo com a Tabela 7.11, foi confirmado que a pressão é o parâmetro mais relevante ($p \sim 10^{-9}$) seguido da temperatura ($p \sim 10^{-13}$). O tempo foi o parâmetro menos relevante ($p \sim 10^{-3}$).

O cromatograma do extrato mostra que com a pressão de 125 bar entrou-se na zona retrógrada, ou seja, a extração pretendida deixou de ser efetuada.

Tabela 7.8: Planejamento experimental, com 2 e 3 níveis, adotado para otimizar a taxa de extração das avocatinas do caroço de abacate seco (umidade 0,66%) e fresco (umidade 58%).

Parâmetros	Nível inferior(-)	nível central(0)	Nível superior(+)
Pressão (bar)	75	100	125
Tempo (min)	45	75	105
Temperatura (°C)	50	-	80

Apenas os parâmetros com significância superior a 99% ($p < 0,01$) foram considerados relevantes.

Tabela 7.9: Resultados experimentais obtidos a partir do planejamento fatorial completo, 2 e 3 níveis, adotado para otimizar a taxa de extração das avocatinas do caroço de abacate seco.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Monoterpenos (%)	Sesquiterpenos (%)	Avocatinas (%)
75 bar	50	45	5,72	69,12	25,16
75 bar	50	75	6,08	68,12	25,80
75 bar	50	105	6,21	67,77	26,02
100 bar	50	45	5,36	51,69	42,95
100 bar	50	75	5,15	49,83	45,02
100 bar	50	105	5,07	48,53	46,40
125 bar	50	45	3,87	66,21	29,92
125 bar	50	75	3,70	65,10	31,20
125 bar	50	105	3,58	64,75	31,67
75 bar	80	45	2,15	61,90	35,95
75 bar	80	75	2,74	61,04	36,22
75 bar	80	105	3,15	60,56	36,29
100 bar	80	45	1,69	44,59	53,72
100 bar	80	75	1,35	44,58	54,07
100 bar	80	105	1,32	44,40	54,28
125 bar	80	45	1,74	57,03	41,23
125 bar	80	75	1,90	56,32	41,78
125 bar	80	105	2,02	56,12	41,86

Tabela 7.10: Resultados experimentais obtidos a partir do planejamento fatorial completo, 2 e 3 níveis, adotado para otimizar a taxa de extração das avocatinas do caroço de abacate fresco.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Monoterpenos (%)	Sesquiterpenos (%)	Avocatinas (%)
75	50	45	27,95	51,68	20,37
75	50	75	28,45	50,30	21,25
75	50	105	28,96	47,97	23,07
100	50	45	23,15	40,31	36,54
100	50	75	20,62	42,60	36,78
100	50	105	19,44	43,55	37,01
125	50	45	15,03	58,27	26,70
125	50	75	15,16	57,01	27,83
125	50	105	14,92	57,27	27,81
75	80	45	20,02	55,84	24,14
75	80	75	21,87	52,53	25,60
75	80	105	22,30	51,73	25,97
100	80	45	18,92	42,26	38,82
100	80	75	18,07	42,56	39,37
100	80	105	17,79	42,40	39,81
125	80	45	12,08	59,30	28,62
125	80	75	11,64	59,35	29,01
125	80	105	11,15	59,48	29,37

Tabela 7.11: Resultados da análise de variância (caroço seco).

	Efeitos	p
média	38,86	1,39E-23
Pressão (Linear)	5,37	9,54E-09
Pressão (Quadrático)	15,81	5,43E-15
Tempo (Linear)	1,26	0,006758
Tempo (Quadrático)	0,22	0,510547
Temperatura (Linear)	10,14	5,36E-13

Tabela 7.12: Resultados da análise de variância (caroço fresco).

	Efeitos	p
média	29,89	3,86E-22
Pressão (Linear)	4,82	3,78E-08
Pressão (Quadrático)	12,24	1,37E-13
Tempo (Linear)	1,31	0,0061
Tempo (Quadrático)	0,12	0,73
Temperatura (Linear)	2,59	3,39E-06

Pode-se concluir, a partir dos dados experimentais para o caroço seco, que:

- As taxas máximas de extração foram sempre alcançadas na região que corresponde à pressão de 100 bar (Figura 7.7).
- Os aumentos percentuais na taxa de extração das avocatinas foram, em média, 74 e 50%, quando se variou a pressão de 75 para 100 bar, respectivamente, nas temperaturas de 50 e 80°C. Portanto, a taxa de extração das avocatinas foi mais sensível à variação na pressão sob temperatura mais baixa.

- Os aumentos percentuais na taxa de extração das avocatinas foram, em média, 41, 20 e 32% quando se variou a temperatura de 50 para 80°C, respectivamente, nas pressões de 75, 100 e 125 bar.
- Em relação ao tempo, o aumento percentual máximo, na taxa de extração das avocatinas do caroço seco, foi cerca de 8% quando se passou de 45 para 105 minutos.
- Para um tempo de extração de 45 minutos, os valores máximos observados na taxa de extração das avocatinas do caroço seco, foram 42,95 e 53,73% nas temperaturas de 50 e 80°C, respectivamente. Estes valores representam um aumento de 25% quando se elevou a temperatura de extração na pressão de 100 bar.

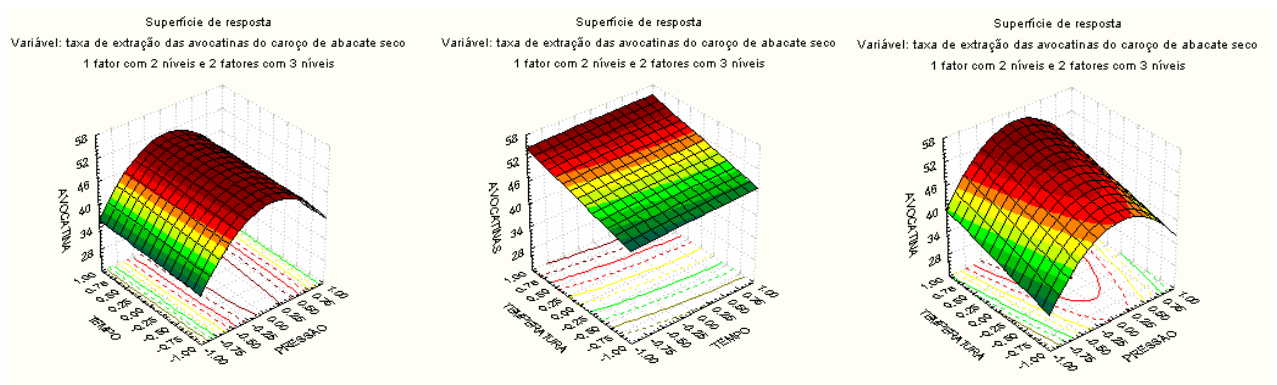


Figura 7.7: Efeito dos parâmetros pressão, temperatura e tempo na taxa de extração de avocatinas do caroço de abacate seco.

Pela Tabela 7.12, também para o caroço fresco a pressão é o parâmetro mais relevante ($p \sim 10^{-8}$) seguido da temperatura ($p \sim 10^{-6}$). O tempo foi o parâmetro menos relevante ($p \sim 10^{-3}$).

Pode-se concluir, a partir dos dados experimentais, que:

- As taxas máximas de extração foram sempre alcançadas na região que corresponde à pressão de 100 bar, confirmando os resultados do planejamento 1 (Figura 7.8).
- Os aumentos percentuais na taxa de extração das avocatinas foram, em média, 71 e 56 % quando se variou a pressão de 75 para 100 bar, respectivamente, nas temperaturas de 50 e

80°C. Portanto, a taxa de extração das avocatinas foi mais sensível à variação na pressão sob temperatura mais baixa.

- Os aumentos percentuais na taxa de extração das avocatinas do caroço fresco foram em média 17; 7 e 6% quando se variou a temperatura de 50 para 80°C, respectivamente, nas pressões de 75, 100 e 125 bar.
- Com relação ao tempo, o aumento percentual máximo na taxa de extração das avocatinas do caroço fresco foi de cerca de 13% quando se passou de 45 para 105 minutos, sob pressão de 75 bar e temperatura de 50°C.
- Para um tempo de extração de 45 minutos, os valores máximos observados na taxa de extração das avocatinas do caroço fresco, foram 36,78 e 38,82% sob as temperaturas de 50 e 80°C, respectivamente. Isto representa um aumento de 5,5% quando se elevou a temperatura de extração de 50 para 80°C sob a pressão de 100 bar.

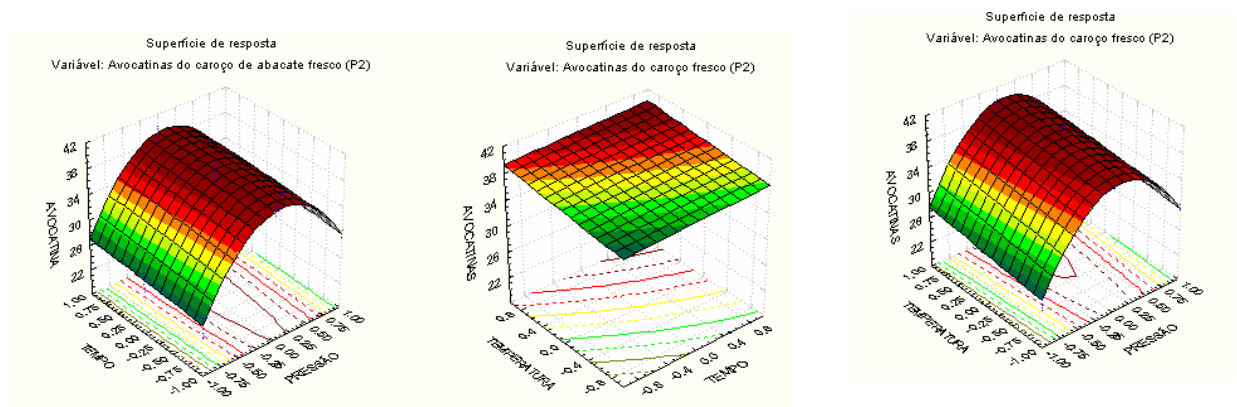


Figura 7.8: Efeito dos parâmetros pressão, temperatura e tempo na taxa de extração de avocatinas do caroço de abacate fresco.

As figuras 7.9 e 7.10 apresentam, sob a forma de barras, os resultados obtidos para extração de monoterpenos e sesquiterpenos, nas condições experimentais indicadas para se obter a taxa máxima de extração de avocatinas do caroço de abacate seco e fresco, respectivamente. Na figura 7.11 é comparada a taxa de extração de avocatinas para o caroço seco e fresco de abacate, podendo-se observar que a taxa de extração das avocatinas do caroço fresco foi menos sensível à variação na temperatura do que a do caroço seco.

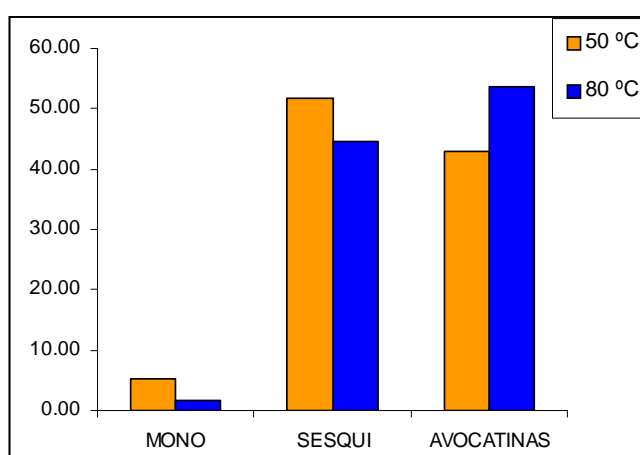


Figura 7.9: Resultados obtidos para extração de monoterpenos e sesquiterpenos na região de máxima taxa de extração das avocatinas do caroço de abacate seco ($p=100$ bar).

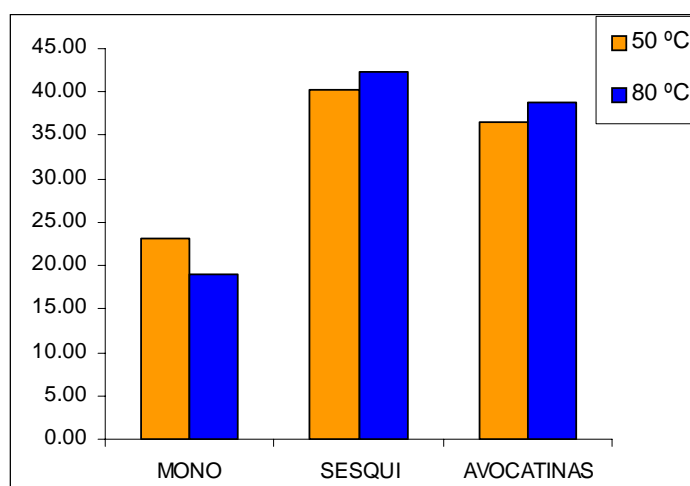


Figura 7.10: Resultados obtidos para extração de monoterpenos e sesquiterpenos na região de máxima taxa de extração das avocatinas do caroço de abacate fresco ($p=100$ bar).

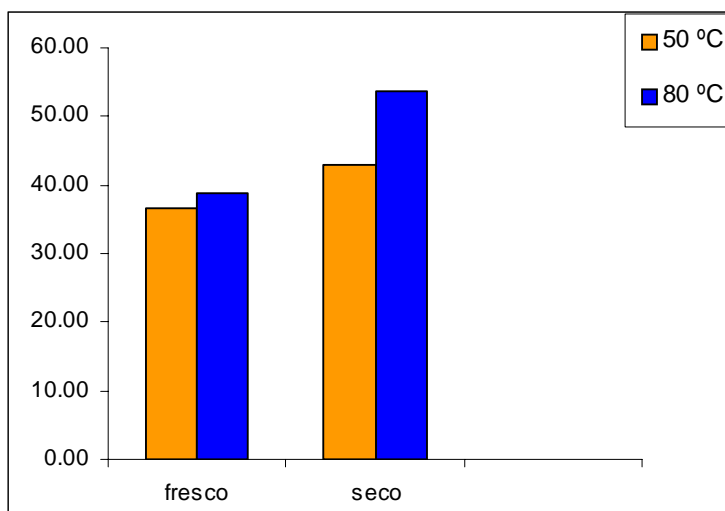


Figura 7.11: Resultados comparativos obtidos para a taxa de extração de Avocatinas do caroço de abacate seco e fresco.

- **Identificação dos componentes do óleo do caroço de abacate, por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CGMS).**

Com os recursos disponíveis, em termos de padrões, cálculo do Índice de Retenção Relativo e comparação com dados da literatura identificaram-se no hidrodestilado, os monoterpenos: α -pineno, canfeno, sabineno, β -pineno, β -mirceno, α -terpineno, d-limoneno + 1,8-cineol, cis-ocimeno, trans-ocimeno, γ -terpineno, terpinoleno, linalol, terpinen-4-ol e α -terpineol. Os sesquiterpenos: acetato de nerila, metileugenol, valenceno, β -cubebeno, α -gurjuneno, γ -elemeno, α -muuroleno, β -bisaboleno, γ -cadineno, guaiol, ledol, epóxido humuleno II, epi-cedrol, T-cadinol, T-muurolol, cubenol, α -muurolol, (Z) acetato de nerolidol, α -bisabolol e epi- α -bisabolol.

Nem sempre a espectrometria de massas e comparação com dados da literatura foram suficientes para definir as estruturas das avocatinas. Foram identificadas por tentativas, da série dos avocadofuranos: isoavocadienofurano (IRR 1793-24,2%), avocadenofurano (IRR 1798 - 22,0%), avocadofurano (IRR 1802 -0,73%), trideca-2-enil-12-inil-2-furano (IRR 1822 -5,70%), avocadinofurano ou isoavocadienofurano-T (IRR 1830 -19,80%), avocadienofurano

ou trideca-1, 12-dienil-2-furano (IRR 1837 - 2,57%), trideca-1, 12-dienil-2-furano ou avocadienofurano-T (IRR 1868 - 7,93%), pentadec-14-enil-2-furano (IRR 1996 - 2,26%), pentadec-2-enil-2-furano (IRR 2000 - 3,99%), pentadecanil-2-furano (IRR 2006 - 0,55%), pentadec-1-enil-2-furano (IRR 2172 - 1,19%), M^+ -274 com pico base -94, M^+ -274 com pb-94, M^+ -276 com pb-94, M^+ --300 com pb-81 e M^+ --302 com pb-81 num total de 90% dos componentes eluídos, equivalente a 91,5% do total de avocatinas furânicas presentes.

7.5: Conclusão:

Os resultados obtidos neste experimento mostraram que apesar de não se ter conseguido avocatinas livres de impurezas, em níveis que despertariam interesses comerciais, a extração supercrítica pode ser um processo com grande potencial para a obtenção dessas substâncias a partir do caroço de abacate.

A unidade com sistema “on line” de análise parece ser fundamental para este estudo, pois dessa forma não ocorre contato com a amostra, que pode causar perdas e contaminações.

Com base em dados termodinâmicos existentes na literatura para os monoterpenos e sesquiterpenos devem ser verificadas as possíveis interações estruturais e de propriedades físico-químicas com as avocatinas à luz dos resultados obtidos neste experimento.

Uma ação futura será o desenvolvimento da modelagem cinética e termodinâmica desse processo de extração.

Capítulo 8

INDÚSTRIA DE AROMAS: EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

8.1: Introdução:

Os alimentos são temperados para que possam adquirir melhores sabores. Para o tempero de alimentos usam-se tradicionalmente os condimentos, que são plantas ou parte destas, processadas ou frescas e que são utilizadas, principalmente, devido às suas propriedades de aroma.

Os condimentos frescos não são largamente comercializados, pois possuem problemas na capacidade de estocagem. A maioria dos condimentos são comercializados secos, alguns são limpos, moídos e misturados (Henning et al., 1994).

Em geral, a aceitação de alguns condimentos passa por algumas exigências como: a permanência da melhor qualidade possível do aroma, uma padronização no aroma, as condições de higiene do produto devem ser ótimas e o tempero a ser utilizado em alimentos deve ser livre de resíduos de solventes.

O fator determinante para que um tempero adquira valor comercial apreciável é o conteúdo de compostos de aroma, que são as substâncias responsáveis pelas sensações a que se destinam.

Os compostos de aroma, denominados óleos essenciais, são na maior parte das vezes produtos de metabolismo secundários das plantas e estão disponíveis relativamente em pequenas quantidades, dependendo de cada espécie. A fração destes compostos pode variar de 0,01 a 20%. Em média pode-se dizer que este conteúdo está entre 1 e 2%.

Uma ampla faixa de alimentos requer a ausência de resíduos de planta, como aqueles que exigem altos padrões de higiene, por exemplo, os produtos laticínios, ou como os produtos gelatinosos que não aceitam partículas de temperos suspensos em seus géis homogêneos (Hartmann, 1991).

Como todas as plantas, os condimentos são contaminados por microorganismos, que devem ser mortos ou removidos. Legalmente, não há nenhum processo permitido que seja capaz de eliminar estes microorganismos. Tecnicamente, o emprego de irradiação é o método mais eficaz para a esterilização de condimentos, mas este é um processo rejeitado pelos consumidores e proibido em vários países.

Uma outra forma de resolver o problema da contaminação é separar os compostos de aroma, os óleos essenciais, do restante do vegetal, através da separação por Extração ou Destilação (Kollmannsberger e Nitz, 1991). Tradicionalmente na indústria de aromas e sabores é utilizada a técnica de hidrodestilação (figura 8.1).

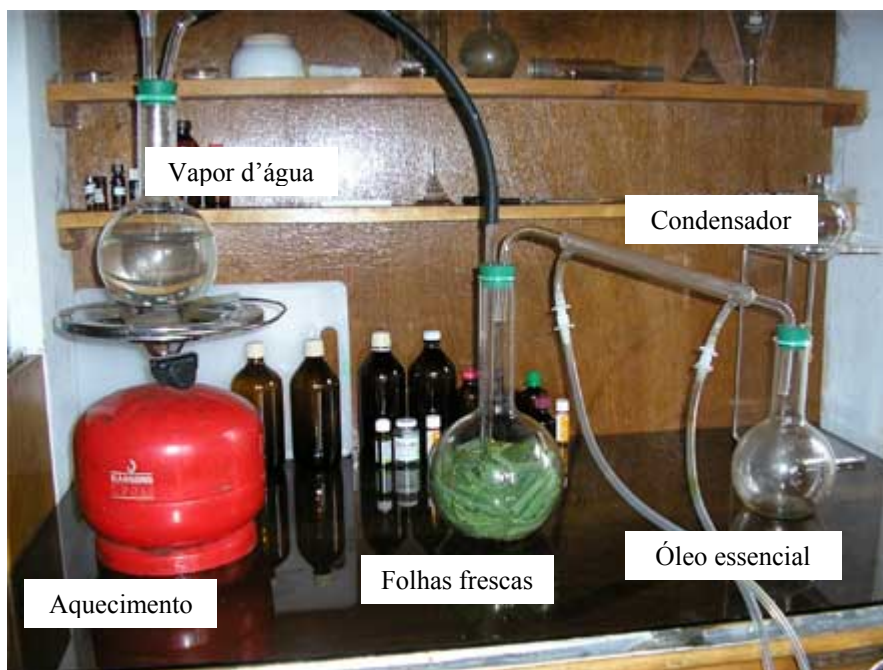


Figura 8.1: Aparelhagem para extração por hidrodestilação

Neste trabalho são estudados os óleos essenciais de *Piper mollicomum* e *Eugenia copacabanensis*, através da extração por hidrodestilação e por CO₂ supercrítico, seguida de análise por GC-MS. O estudo objetiva comparar estes diferentes métodos, através de seus perfis cromatográficos e destacar as vantagens do uso da extração por fluido supercrítico para a extração de óleos essenciais. Por se tratar de um processo altamente seletivo também será testada a possibilidade do isolamento das substâncias majoritárias e de maiores interesses comerciais.

8.2: Revisão Bibliográfica:

8.2.1: Óleos Essenciais

Segundo Gottlieb (1985), óleo essencial é uma designação que se aplica aos óleos voláteis constituídos de misturas complexas, que em alguns casos chegam a conter mais de uma centena de componentes, distribuídos em quantidades variáveis. Esses componentes estão presentes em diversas partes dos vegetais: difundidos por toda a parte aérea, como na menta e no gerânio; nas flores, como no jasmim e na rosa; nas folhas, como no eucalipto e no capim limão; nos frutos, como na laranja e no limão; no caule, como na canela e no pau-rosa; nas sementes, como na erva-doce; e ainda nas raízes, como na angélica (Magalhães, 1985).

Vale mencionar que existem informações de óleos essenciais em animais, algas e musgos (Secretaria de Vigilância Sanitária, 1997).

Os constituintes sintetizados pelas plantas durante o seu desenvolvimento natural, e, conseqüentemente, as composições químicas qualitativas dos óleos essenciais são geralmente características de cada espécie e a proporção desses constituintes num determinado óleo essencial pode ser considerado permanente. Seus principais componentes são terpenóides hidrocarbonetos ou oxigenados, que são formados a partir da combinação engenhosa de unidades de isopreno (Conn e Stumpf, 1998).

A produção de óleos essenciais pelas plantas tem sido atribuída a uma forma primitiva de comunicação entre as espécies. Acredita-se que, pela tendência evolutiva, o sistema desenvolvido para a produção de óleos essenciais seja substituído por outros sistemas mais elaborados, como por exemplo, os alcalóides (Igarashi, 1985). Para a maioria dos seres vivos, os sinais químicos desempenham papel relevante na transmissão de informações biologicamente importantes. A comunicação química entre indivíduos faz-se com o auxílio de substâncias voláteis biossintetizadas e excretadas para o ambiente pelo emissor. Esse sinal vai provocar uma resposta do indivíduo receptor, alterando o seu comportamento ou a sua fisiologia (Koketsu e Gonçalves, 1991). Segundo Craveiro & Machado (1986), os constituintes dos óleos essenciais estão envolvidos em todos os aspectos de interação planta-planta, planta-microorganismo e planta-animal.

Muitos óleos essenciais estão sendo estudados e suas propriedades antimicrobiana, fungicida e até antimalárica, sendo constatadas (Ogihara e Munesaka, 1989).

Os óleos essenciais constituem, hoje, um dos mais importantes grupos de matérias-primas para diversos tipos de indústria, principalmente as de perfumaria, alimentos, cosméticos e farmacêuticos. São produzidos em regiões pouco desenvolvidas, em função de suas altas atividades agrícolas, como a Guatemala, Índia, China, Egito, Siri-Lanka, Turquia e Brasil. Os países mais desenvolvidos importam esses óleos, como matéria-prima com baixo custo, agregando-lhes valor comercial por meio de operações como purificação, destilação, preparação de derivados, isolamento dos constituintes químicos e modificações químicas (Craveiro e Queiroz, 1993).

O Brasil concorre com um número considerável de óleos essenciais no mercado. Óleos essenciais de frutas cítricas são obtidos como subproduto do processo de industrialização de sucos cítricos, através da compressão de suas cascas (Assoc. Brasil. das Ind. de Óleos Essenciais, 1992).

8.2.2: Características Gerais das Espécies Pesquisadas:

- **Piperáceas:**

A família das Piperáceas faz parte da ordem *Piperales* e compreende cinco gêneros e 1400 espécies (Dahlgren, 1980).

O gênero *Piper* pertence a família *Piperaceae* e é formado por espécies arbustivas e trepadeiras encontradas em locais úmidos e quentes, em toda parte do mundo. *Piper nigrum* é a espécie mais popular, por ser fonte da pimenta do reino, largamente utilizada como condimento. Algumas plantas como as *Piper clusii*, *Piper saigonense*, *Piper logifolium* e *Piper aduncum* têm sido utilizadas em vários países como substituinte da pimenta (Parmar, 1997).

As espécies *Piper methisficum* e *Piper medium* são usadas no Pacífico e na América Tropical como bebidas desintoxicantes e em cerimônias religiosas. As folhas de *Piper betle* são tradicionalmente mascadas pelos habitantes do Sudeste da Ásia. Na Península da Malásia as espécies *Piper caninum* e *Piper chaba* são usadas nas pontas das flechas como veneno de efeito irritante (Moreira et. al., 1998).

O efeito terapêutico de várias plantas, entre as quais incluem-se *Piper porphiophyllum* e *Piper sarmentosum* é tão intenso que são aplicados na medicina popular em pacientes com dores de cabeça e vários outros tipos de dores, na forma de cataplasmas. Algumas são empregadas como tônico contra indigestão e como medicamentos pós-parto.

Estudos químicos de várias espécies revelaram a presença de alcalóides como os piperínicos, as pironas, os terpenos e algumas substâncias fenólicas (Kaplan, 1997).

A obtenção de óleos essenciais de *Piper* é de grande interesse econômico, sendo a *Piper nigrum* e a *Piper betle* as espécies mais investigadas. Contudo, comunicações sobre estudos com outras espécies são raras e é a motivação desta pesquisa.

A espécie *Piper mollicomum*, investigada neste capítulo, não apresenta dados na literatura sobre a quantificação e caracterização de seu óleo essencial.

- **Mirtáceas:**

A família das *Myrtaceas* apresenta cerca de 100 gêneros e aproximadamente 3000 espécies. Sua ocorrência mais comum se dá em climas tropicais, subtropicais e regiões

marítimas. São conhecidos dois centros de diversificação: os trópicos da América e a Austrália. No Brasil se desenvolveu principalmente na região Sudeste.

Seu porte é variado, podendo ser um arbusto na Restinga ou uma árvore de 15-20 metros na Mata Atlântica. São árvores de crescimento lento, mas com 2 ou 3 metros de altura já produzem flores e frutos.

Quase todas as mirtáceas são nativas da América, exceto o gênero *Tepualia*. Uma de suas principais características é de apresentarem frutos carnosos e produzirem lenhas de alta qualidade.

O gênero *Eugenia* é considerado o mais importante da família das mirtáceas, estima-se que existam 537 espécies, dentre as quais cerca de dois terços são brasileiras e o restante espalhadas pela Índia Ocidental, Argentina e pouquíssimas espécies no Uruguai e Chile.

No Brasil em 1994, foi feito um levantamento na Reserva de Macaé de Cima sendo coletadas 15 espécies de *Eugenia*, dentre as quais se destacam:

a – *Eugenia uniflora*

Encontradas na Austrália e na América, são conhecidas como pitangueira, sendo comum em quase todo território brasileiro, principalmente nas regiões semi-úmidas e semi-árida. Na Nigéria é utilizada como planta ornamental.

Atividades antimicrobianas têm sido encontradas nos óleos voláteis de suas folhas e em seus frutos. Entretanto, apenas dois trabalhos sobre as composições químicas destes óleos são descritos na literatura, que descrevem os sesquiterpenos furânicos e seus derivados oxigenados como principais constituintes.

b – *Eugenia banderensis*

É uma árvore de 15 metros, natural do Brasil, mas pode ser encontrada em Cuba, Austrália e outros países da América do Sul.

Do óleo essencial das folhas foram identificadas 18 substâncias, sendo o T-muurolol encontrado em maior proporção.

c – *Eugenia biflora*

O seu nome vulgar é murta e encontra-se principalmente em Manaus. Os principais constituintes de seu óleo são a β -amirina e a eucaliptina.

d -*Eugenia jambolana*

É uma planta nativa dos trópicos que foi introduzida no Brasil. A análise do óleo essencial das folhas e frutos permitiu a identificação de 15 componentes e 5 sesquiterpenos.

e- *Eugenia brasiliensis*

O óleo volátil extraído das folhas por hidrodestilação e analisado por GC-MS revelou a presença de limoneno (13%), α -pineno (11%), 1,8- cineol (7,4%), β -pineno (6,1%) e linalol (6%) como elementos majoritários.

A espécie *Eugenia copacabanensis*, estuda nesta pesquisa, é nativa da Mata Atlântica e não apresenta dados de bibliografia sobre sua composição de óleos essenciais.

8.2.3: Métodos de extração utilizados para a obtenção de óleos essenciais.

Por extração, os compostos de aromas são retirados dos condimentos pelo emprego de um ou mais solventes. Todas as extrações requerem solventes e a presença de resíduos se torna a maior desvantagem neste processo. Por mais que se evapore o solvente, sempre permanece material residual. Uma outra desvantagem é a restrita faixa de solventes oferecidos para este fim. As propriedades dos solventes não podem ser adaptadas às necessidades dos compostos de aroma.

Um ponto muito importante em relação a perda da qualidade do aroma é a necessidade de se remover o solvente, pois causam perdas do material mais volátil e degradam os compostos instáveis dando origem a substâncias indesejáveis denominadas ‘off flavours’ (Hawthorne et al., 1988).

Pela destilação com vapor é possível obter-se compostos mais voláteis dos condimentos. Estas substâncias são os óleos essenciais. As principais desvantagens deste processo são: a utilização de temperaturas relativamente elevadas (100°C) por um longo tempo, que acarreta a formação de “off flavours”, a obtenção apenas dos compostos mais voláteis, pois a extração dos menos voláteis é impossível pelo processo de hidrodestilação e os aromas produzidos por destilação são incompletos e adulterados (Sinha et al., 1992).

A extração utilizando fluidos a altas pressões como solvente é um processo especial capaz de sanar algumas das desvantagens ressaltadas anteriormente. Isto é possível devido às propriedades dos solventes empregados (Kollmannsberger e Punkert, 1992).

O dióxido de carbono é gasoso sob condições normais, não é tóxico e é inofensivo à saúde. Isto significa que o CO₂ evapora completamente após a extração e algum resíduo presente não será problema, pois ele é inofensivo. O extrato não sofre nenhuma degradação durante o processo de remoção do solvente e por isso possui qualidade superior à dos produtos extraídos convencionalmente (Sovová, 1994).

Geralmente, os solventes possuem três estados de agregação: sólido, líquido e gasoso. Um quarto estado, denominado estado supercrítico, proporciona um aumento no potencial do solvente, pois é possível ajustar a pressão e a temperatura para otimizar a obtenção dos compostos de aroma e conseguir de maneira seletiva a extração apenas das substâncias desejadas, inclusive as menos voláteis (Reverchon e Della Porta, 1995).

As vantagens da extração supercrítica são tais que não é possível distinguir-se sensorialmente o extrato obtido por alta pressão do condimento natural, sendo assim altamente econômicos no seu uso. Isto significa que o preço por quilograma dos condimentos não sofrerão aumento pelo emprego da extração supercrítica (Hartmann, 1993). A diferença de qualidade também pode ser observada por cromatografia gasosa ou por HPLC.

Segundo Paroul et al. (2002), a extração supercrítica é um método mais rápido, com maior eficiência e produz um extrato de melhor odor e com maior vida de prateleira, quando comparado com aqueles obtidos por hidrodestilação. Além disso, pelo fato desses fluidos possuírem a densidade semelhante aos líquidos e a viscosidade e difusividade semelhantes aos gases, eles conferem uma maior eficiência na transferência de massa e sua seletividade pode ser controlada por uma pequena variação das condições de pressão e temperatura (Bundschuh, 1986).

8.3: Material e Métodos:

O trabalho experimental consiste da investigação das melhores condições de temperatura e pressão para a extração supercrítica dos óleos essenciais das espécies estudadas e posterior comparação com os óleos obtidos pelo processo da hidrodestilação. Considerando que esse segundo método é utilizado em larga escala pela indústria de aromas a tentativa foi

de reproduzir seus perfis cromatográficos e, além disso, verificar a possibilidade de se isolar alguns grupos de substâncias majoritárias.

As extrações foram realizadas, em duplicata, a partir do tratamento com CO₂ supercrítico das folhas frescas e picadas (100g) de *Piper mollicomum* e *Eugenia copacabanensis*, obtidas do Jardim Botânico do Rio de Janeiro. As condições empregadas foram de 50, 70 e 100 bar de pressão e 50°C de temperatura por aproximadamente 2 horas, utilizando o aparato apresentado no capítulo 3. Essas espécies fazem parte da flora brasileira, e não foram encontrados trabalhos na literatura sobre a extração de seus óleos essenciais com CO₂ supercrítico.

O extratos foram coletados em frascos com diclorometano resfriado e em seguida são analisados por cromatografia gasosa e por GC-MS, para determinação das estruturas das substâncias extraídas e identificação daquelas de maior interesse na utilização com aromas.

Paralelamente, foi realizada a extração pelo processo tradicional de obtenção de óleos essenciais por hidrodestilação, para a comparação com os extratos obtidos por extração com fluido a alta pressão.

8.4: Resultados e Discussão:

Os dados experimentais apresentados abaixo são para as condições de operação onde se obteve o perfil cromatográfico da extração supercrítica mais semelhante ao daquele obtido por hidrodestilação. Foi realizado um desenvolvimento experimental para o rastreamento das melhores condições, assim como na extração das avocatinas. O processamento das folhas de *Piper mollicomum* apresentou seu perfil mais semelhante ao da hidrodestilação, nas condições de 100 bar e 50°C. Para as folhas de *Eugenia copacabanensis* as melhores condições foram de 70 bar e 50°C.

Tabela 8.1: Resultados das análises cromatográficas para determinação dos componentes e suas frações presentes no óleo essencial de *Piper mollicomum* obtidos da hidrodestilação (HD) e da extração com CO₂ supercrítico (EFS) a 100 bar e 50°C.

Species	TR GC-MS	TR GC	IR (*)	IR (**)	% HD	% EFS
z-β-Terpineol	12,667	9,571	1146	1144	29,51	21,45
z-Carofileno	24,092	19,504	1391	1404	3,14	15,63
α-Santaleno	25,125	20,508	1416	1420	1,58	6,23
α-Guaieno	25,992	21,443	1439	1439	2,39	0,72
α-Buneseno	28,283	24,132	1506	1505	10,25	2,86
α-Farneseno	28,442	24,183	1507	1508	2,74	6,54

TR- tempo de retenção, IR(*) – índice de literatura e experimental, IR(**) – índice de literatura.

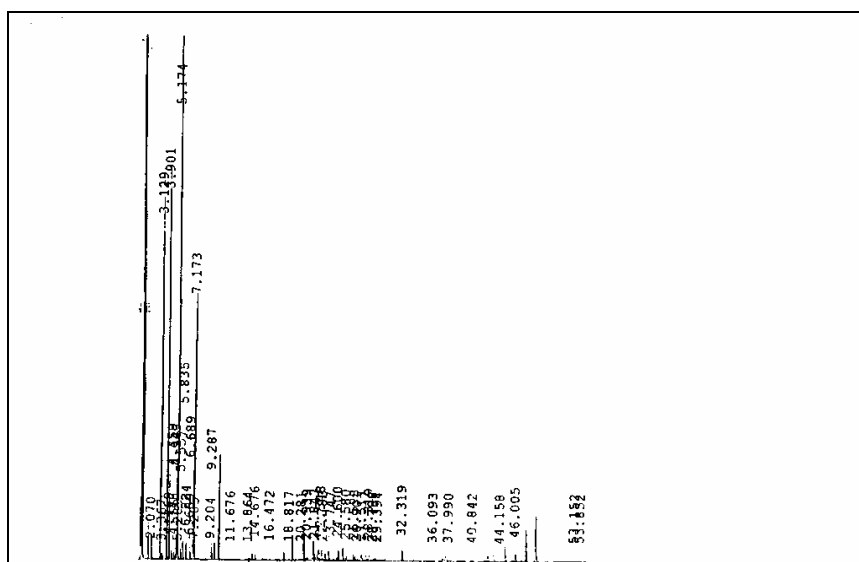


Figura 8.2: Cromatograma dos componentes do óleo essencial de *Piper mollicomum* obtido da extração com CO₂ supercrítico a 100 bar e 50°C.

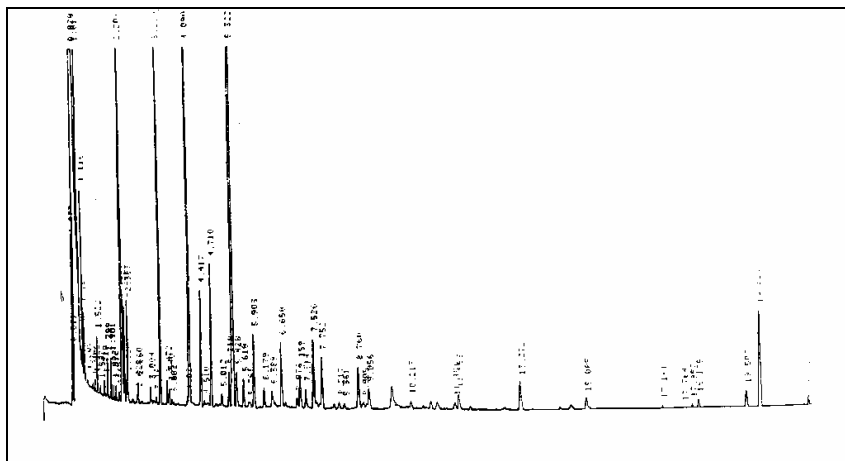


Figura 8.3: Cromatograma dos componentes do óleo essencial de *Piper mollicomum* obtidos da hidrodestilação.

Os resultados apresentados pela tabela 8.1 e pelas figuras 8.2 e 8.3 mostram que os extratos obtidos por extração supercrítica, a partir das folhas de *Piper mollicomum*, possuem composição muito semelhante aos obtidos pelo método de hidrodestilação, de acordo com os trabalhos apresentados por Hartman (1993), que destaca a dificuldade de se diferenciar sensorialmente os óleos obtidos por extração supercrítica daqueles obtidos pela hidrodestilação e por Sovová et al., (1994) e Mesut et al.,(2000).

Tabela 8.2: Resultados das análises cromatográficas para determinação dos componentes e suas frações presentes no óleo essencial de *Eugenia copacabanensis* obtidos da hidrodestilação (HD) e da extração com CO₂ supercrítico (EFS) a 70 bar e 50°C.

Espécies	TR GC-MS	TR GC	IR (*)	IR (**)	% HD	% EFS
1,4 Cincol	8,764	5,266	1011	1016	7,59	18,75
Isoterpinolene	11,477	7,345	1082	1086	23,88	22,11
4Terpineol	15,172	10,490	1170	1177	10,39	12,25
z-Sesquisabinene	31,684	25,625	1544	1545	7,81	9,52
Germacrene B	32,081	25,863	1550	1556	7,84	13,54
e-Nerolidol	32,347	26,137	1557	1564	3,57	8,46
Guaiol	33,549	26,552	1568	1595	4,43	2,25
1,10-di-Epicubemol	33,787	27,330	1587	1614	4,26	1,32
10-epi-γ-Eudesmol	34,218	27,566	1600	1619	5,88	2,58
1-epi-Cubemol	34,367	28,057	1606	1627	9,24	3,65
Epi-α-Muurolol	34,688	28,528	1619	1641	6,20	1,54

TR – tempo de retenção, IR(*) – índice de literatura e experimental, IR(**) – índice de literatura.

ratificando assim o potencial desse método para a obtenção de aromas e sabores como destacado por Kollmannsberger e Punkert (1992).

Os resultados apresentados evidenciam a possibilidade de se realizar extrações seletivas apenas com a variação da pressão, pois nesse caso com a diminuição da pressão (diminuição da densidade do CO₂) os compostos menos voláteis não foram solubilizados, produzindo assim um extrato concentrado de monoterpenos. Desse modo, pode-se realizar extrações com condições específicas para o isolamento das substâncias majoritárias que possuem maiores interesses comerciais, de acordo com os estudos apresentados por Reverchon e Della Porta (1995) e Madras et al.(1995).

8.5: Conclusão:

Os resultados obtidos neste experimento mostraram que a extração com fluido supercrítico é capaz de produzir óleos essenciais com composições semelhantes aos daqueles obtidos por hidrodestilação.

As análises cromatográficas mostraram que as condições ótimas para o processamento das folhas de *Piper mollicomum* e *Eugenia copacabanensis* são de 100 bar e 50°C e 70 bar e 50°C respectivamente.

O tempo de extração de 2 horas foi demasiadamente longo, pois amostras coletadas com 30 minutos produziram perfis cromatográficos muito semelhantes aos daqueles obtidos das extrações de 2 horas. Esse resultado mostra que o processo pode ser economicamente interessante, devido ao seu baixo tempo de operação.

A unidade com sistema “on line” de análise parece ser fundamental para este estudo, pois dessa forma não ocorre contato com a amostra, que pode causar perdas e contaminações.

Com ação futura, sugere-se o desenvolvimento de um estudo para determinação do rendimento do processo, assim como dos dados de solubilidade dos compostos majoritários em CO₂ supercrítico, que possibilitarão a modelagem cinética e termodinâmica do processo.

Capítulo 9

Conclusão Geral e Sugestão de Ação Futura

9.1: Conclusão Geral

- O emprego da extração com fluidos supercríticos, como uma etapa de processo das indústrias estudadas, demonstrou ser uma interessante alternativa para os problemas apresentados nos processos tradicionais.
- O potencial investigado neste trabalho foi verificado através dos resultados obtidos nos experimentos. Os dados mostraram que é possível a utilização da Extração com Fluido Supercrítico (EFS), em todos os segmentos estudados. Porém, as eficiências não foram totalmente satisfatórias, indicando a necessidade de se empregar condições mais específicas de processamento.
- A viabilidade econômica da EFS parece ser o maior obstáculo para os processos industriais, entretanto, processos que requerem condições mais amenas de operação e produtos com teores de qualidade superiores podem justificar o investimento.
- A utilização da EFS no processamento de óleos vegetais é inviável quando comparado com os métodos tradicionais de refino, pois são necessárias pressões elevadas e o volume de material a ser processado é extremamente elevado.
- A seletividade da EFS indica sua utilização, com sucesso, nas Indústrias Farmacêuticas e de Aromas, onde a pureza é o ponto fundamental e não o volume processado.
- O emprego da EFS no estudo de Equilíbrio Líquido-Vapor é uma importante ferramenta para a compreensão de sistemas em pressões elevadas.
- A otimização da energia requerida para os processos com fluidos supercríticos possibilita a escolha do arranjo ideal de equipamentos para uma determinada finalidade.

9.2: Sugestão de Ação Futura

- Desenvolvimento de novos estudos para o refino de óleos vegetais, utilizando condições de pressão superiores a 270 bar.
- Prosseguimento na pesquisa com o caroço de abacate, para a obtenção de avocatinas, focado no aumento do rendimento, na identificação e quantificação dos produtos extraídos. Para tanto, é necessária a utilização de sistemas acoplados de CG-MS e de medidores de fluxo.
- Quantificação do óleo essencial obtido por EFS e comparação com o método de hidrodestilação.
- Elaboração de análise sensorial para a avaliação dos aromas obtidos por hidrodestilação e por EFS.
- Modelagem do Equilíbrio de fases de sistemas avocatina-CO₂ e óleo essencial- CO₂.
- Adaptação da unidade de EFS do Laboratório de Processos de Separação da UFRRJ, para processos de extração contínua.
- Investigação do potencial da EFS em outros segmentos, como: as indústrias de polímeros, os processos enzimáticos e o tratamento microbiológico de alimentos.
- Determinação da quantidade de energia requerida para o processo de refino de óleos vegetais, através dos diagramas TxS e estudo do arranjo mais adequado.
- Estudo cinético dos processos de EFS apresentados neste trabalho e de reações em meio supercrítico.

Capítulo 10

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas:

ALMEIDA, G.S., Aznar, M., Telles, A.S., Uma Nova Forma de Dependência com a Temperatura do Termo Atrativo de Equações de Estado Cúbicas, RBE, Caderno de Engenharia Química, 8: (2) 95, 1992.

ALVES, M., Coxon, D. T., Falshaw, C. P., Godtfredsen, W.O., Ollis, W. D. The avocetins – a new class of natural products. An. Acad. Bras. Cienc., 42 (supl.): 45-48, 1970.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS ESSENCIAIS. Produtos Químicos Aromáticos, Fragrâncias, Aromas e Afins. ABIFARMA, Brasil, 1992.

BHARATH, R., Yamane, S., Inomata, H., Adschiri, T., Arai, K. Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide. Fluid Phase Equilibria, 81: 307-320, 1992.

BHARATH, R., Yamane, S., Inomata, H., Adschiri, T., Arai, K. Phase equilibria of supercritical CO₂-fatty oil component binary systems. Fluid Phase Equilibria, 83: 183-192, 1993.

BIRTIGH, A., Johannsen, M., Brunner, G. Supercritical fluid extraction of palm oil components. Journal of Supercritical Fluids, 8: 46-50, 1999.

BRENNECKE, J.F., Eckert, C.A. Phase Equilibria for Supercritical Fluids Process Design. AIChE Journal, 35: (9) 1409, 1989.

BRUNNER, G., Siegfried, P. Zum Stand der Extraktion mit Komprimierten Gasen. Chem.-Ing.-Tech, Germany, 53 (7):529-542, 1981.

BRUNETTI, L. Deacidification of Olive Oils by Supercritical Carbon Dioxide. J. Am. Oil Chem. Soc., U.S., 66 (2):209-217, 1989.

BUCHOLD, H. Enzy MaxR – A State of the Art Degumming Process and its Application in the Oil Industry. Anais do 6º Congresso e Exposição sobre Processamento de Óleos e Gorduras, Brasil, 29-37, 1995.

BUNDSCHUH, G. High Pressure Extraction in the Food Technology. ZFL, Germany, 8: 525-534, 1986.

CHEN, C.C., Chang, C., Yang, P. Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with linoleic acid, tocopherol and triolein at elevated pressures. Fluid Phase Equilibria, 175: 107-115, 2000.

CHOO, Y., Yahaya, H., Yamauchi Y., Saito, M. Separation of crude palm oil components by semipreparative supercritical fluid chromatography. J. Amer. Oil Chem. Society, 73: (4) 523-525, 1996.

CHRASIL, J. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases. J. Phys. Chem., . 86: 3016-3021, 1982.

CHUANG, M. H., Brunner G. Concentration of minor components in crude palm oil. Journal of Supercritical Fluids, 34: 105-117, 2005.

COCERO, M. J., Alonso, E. Supercritical extraction of products do unsaturated Degradation of betacarotenoids in supercritical extraction processes. Journal of Supercritical Fluids, 19: 65-77, 2000.

CONN, J., Stumpf, H. Introdução à Bioquímica. Editora LTC, 1998.

CRAVEIRO, A. A., Queiroz, D.C. Química Nova, 16: (3) 224, 1993.

CRAVEIRO, A. A., Machado, I.L. Ciência Hoje, 4: (23) 54, 1993.

DAHLGREN, R.. Botanical Journal of the Linnean Society, 80 (2), 91-124, 1980.

DIANDRETH, J.R., Ritter, J.M., Paulaitis, M.E. Experimental Technique for Determining Mixture Compositions and Molar Volumes of Three or More Equilibrium Phases at Elevated Pressures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 24: 25-29, 1987.

DIEZ, R. Degomagem – Tendências e Novas Tecnologias. *Óleos & Grãos, Brasil*, 28: 38-48, 1996.

DIKJISTRA, A., Van Opstal, M. Processo de Degomagem Total “Vandemoortele”. *Óleos & Grãos, Brasil*, 28 : 40-41, 1996.

DOBBS, J.M., Johnston, K.P. Modification of fluid phase behavior using polar cosolvents. *Ind. Eng. Chem. Research*, 26: 56-65, 1987.

DOHRN, R., Brunner, G. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993). *Fluid Phase Equilibria*, 106: 213-282, 1995.

EGGERS, R. Large-Scale Industrial Plant for Extraction with Supercritical Gases Extraction with Supercritical Gases, Germany, 1: 155-164, 1980.

EGGERS, R., Tschiersch, R. Development and Design of Plants for High Pressure Extraction of Natural Products. *Extraction with Supercritical Gases, Germany*, 1: 165-189, 1980.

ESPINOSA, S., Fornari, T., Bottini, S. B. and Brignole, E. A., Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model, *The Journal of Supercritical Fluids*, 23, 2, 91, 2002.

FARINES, M.; Soulier, J.; Rancurel, A.; Montadouin, M. G.; Leborgne, L. Influence of avocado oil processing on the nature of some unsaponifiable constituents. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72: (4) 473-476, 1995.

FLORUSSE, L. J., Fornari, T., Bottini, S.B. and Peters, C. J., Phase behavior of the binary system near-critical dimethylether and tripalmitin: measurements and thermodynamic modeling, *The Journal of Supercritical Fluids*, 22: 1, 2002.

FLORUSSE, L. J., Fornari, T., Bottini, S. B. and Peters, C. J., Phase behavior of carbon dioxide-low-molecular weight triglycerides binary systems: measurements and thermodynamic modeling, *The Journal of Supercritical Fluids*, 31 (2) 123, 2004.

FORTES, M. H. P. e Coelho, G. L. V., Solubilidade de Ácidos Graxos do Óleo de Soja em CO₂ Supercrítico. In: I Congresso Ibero-Americano de Engenharia de Alimentos, Campinas, 431, 1995.

FRANÇA, L. F. Estudo da Solubilidade do Óleo de Maracujá em CO₂ Supercrítico. *Ciênc. Tecnol. Alim., Brasil*, 14 (Supl.): 174-177, dez. 1994.

FRANÇA, L. F., Meireles, M. A. Modeling the extraction of carotene and lipids from pressed palm oil fibers using Supercritical CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, 18: 35-47, 2000.

FRANÇA, L. F., Reber G., Meireles, M. A., Machado N. T., Brunner, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*). *Journal of Supercritical Fluids*, 14: 83-95, 1999.

FRIEDRICH, J. P. Petroleum-Free Extraction of Oil from Soybeans with Supercritical CO₂. *J. Am. Oil Chem. Soc., U.S.A.*, 59 (7): 288-292, 1982.

GARNERO, J., Tabacchi, R., *Capillary Gas Chromatography in Essential Oil Analysis*, Heidelberg, 1987.

GOTTLIEB, O.R. Evolução e função de óleos essenciais. *Anais do I Simpósio de Óleos Essenciais - Fundação Cargill, Brasil*, 1: 175, 1985.

HARTMANN, D. Hochdruckextrakte als Alternative zu Naturgewurzen und konventionellen Aromen. *ZFL, Germany*, 9:502-507, 1991.

HARTMANN, D. High Pressure Extraction Flavours – an alternative to natural spices and traditional flavours. *FIE Proceedings, Germany*, 1:47-52, 1993.

HARTMAN, L., Lago, R.C.A., Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids, Laboratory Practice (Embrapa), 22, 6, 475, 1973.

HARTMAN, L., Lago, R.C.A. Análise de Óleos e Gorduras. EMBRAPA / CTAA, Brasil, 4-7, 1996.

HAWTHORNE, S. Analytical-Scale Supercritical Fluid Extraction. J. Am. Chem. Soc. (Analytical Chemistry), U.S.A., 62 (11) 636-642, 1990.

HAWTHORNE, S. Krieger, M.. On-line and outline systems to coupled CGMS. J. Chromatogr. Sci., 27:347-352, 1989.

HAWTHORNE, S., Krieger, M., Miller, D. Analysis of flavour and fragrance compounds using SFE coupled with GC. Amer. Chem. Society, 60:472-477, 1988.

HAWTHORNE, S., Miller, D. Analyse with Supercritical Chromatography. J. Chromatogr. Sci., 28:2-7,1992.

HENNING, J. A., Core, R.J., Gardea-Torresdey, J.L. Extracting volatile compounds from single plants using SFE. Crop Science, 34: 1120-1122, 1994.

HUNG, T. V., Unger, M. A. Applications of supercritical fluid extraction in Japanese food industry. Food Australia, Australia, 40 (5):235-238, 1994.

IGARASHI, T. Obtenção de derivados de óleos essenciais. Anais do I Simpósio de Óleos Essenciais - Fundação Cargill, Brasil, 1: 73, 1985.

INOMATA, H., Kondo, T., Hirohama, S., Arai, K. Vapour-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid methyl esters. Fluid Phase Equilibria, 46: 41-52, 1989.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Standards methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Blackwell Scient. Publ., Oxford, 1987.

JAUBERT, J. N., Borg, P., Coniglio, L. and Barth, D., Phase equilibria measurements and modeling of EPA and DHA ethyl esters in supercritical carbon dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, 20: (2) 145, 2001.

JENNINGS, D.W., Lee, R.J., Teja, A.S. Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide + ethanol and carbon dioxide + 1-butanol systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 36: 303-307, 1991.

JOHNSTON, K.P., Peck, D.G. and Kim, S., Modeling Supercritical Mixtures: How Predictive Is It? *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1115, 1989.

JONES, E. H.. *Chem. Brit.* 2:6-12, 1966.

JUNGFER, M., Brunner, G., Fractionation of Esterified Oil Using Countercurrent SFE, *Proceedings of the Fifth Conference on Supercritical Fluids and their Applications*, Verona, Itália, 35, 1999.

KAPLAN, M. Essential Oil Analysis of Two Piper Species (Piperaceae). *Anais Acad. Bras. Ciênc.*, 70 (4) 565-568, 1997.

KASHMAN, Y., Néeman, I.; Lifshitz, A. Six new c17-olefinic and acetylenic oxygenated compounds from avocado pear. *Israel j. Chem.*, 7:173-176, 1969(a).

KASHMAN, Y., Néeman, I, Lifshitz, A. New compounds from avocado pear. *Tetrahedron*, 25: (10) 4617-4631, 1969(b).

KING, J. W. In *Supercritical Fluids, Chemical and Principals and Aplications*, ACS Symposium Series, U.S.A., 1:150-171, 1985.

KING, J. W. Extração utilizando fluido no estado supercrítico. *Cosmeties & Toiletries* (edição em português), 4:34-38, 1992.

KOKETSU, M., Gonçalves, S.L. Óleos essenciais e sua extração por arraste a vapor. *EMBRAPA-CTAA*, 1991.

KOLLMANNSBERGER, C., Nitz, F. Untersuchungen zur Ermittlung Qualitätsbestimmender Komponenten in Pfeffer. DGQ Tagungsband, Ed. Prof. Feldheim, Germany, 1991.

KOLLMANNSBERGER, C., Punkert, H. CO₂ – Hochdruckextrakten von Gewürzen. Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm., Germany, 14:108-116, 1992.

KUR, M. S., Hron, R. J. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Cottonseed with Co-solvents. J. Am. Oil Chem. Soc., U.S.A., 71 (12):1353-1356, 1994.

LENTZ, H., Weber, M. Phase diagrams of molar volume against mole fractions at given temperatures and pressures for pressures for methane+ ethane+ ammonia. Journal of Chemical Thermodynamics 23: (44) 345-358, 1991.

LEVY, J. M. Analytical Systems to Chromatografics Analises. Chrom. Sci., 27:341-345, 1989.

LIST, G. R. Supercritical CO₂ Degumming and Physical Refining of Soybean Oil. J. Am. Oil Chem. Soc., U.S.A., 70 (5): 473-476, 1993.

LOCKEMANN, C.A. High pressure phase equilibria and densities of the binary mixtures carbon dioxide-oleic acid, methyl myristate and methyl palmitate and of the ternary mixture carbon dioxide-methyl myristate-methyl palmitate. Chem. Eng. and Proc., 33: 171-187, 1994.

MAGALHÃES, M.T. Composição Química de Óleos Essenciais. Anais do I Simpósio de Óleos Essenciais - Fundação Cargill, Brasil, 1: 21, 1985.

MARENTIS, R. T. Steps to development a commercial carbon dioxide pocessing plant, Supercritical Fluid Extraction and Comatography – Techniques and Aplications, Am. Chem. Soc. Symposium Series, U.S.A., 1988.

MARKOM, M., Singh, H., Hasan, M. Supercritical CO₂ fractionation of crude palm oil. Journal of Supercritical Fluids, 20: 123-141, 2001.

MCHUGH, M. A., Krukonis, V. J. Supecritical fluid extraction, principles and practice. Buttewoths, Stoneham, M.A., 1986.

MELO, S.A. Desterpenação do Óleo Essencial da Laranja Usando CO₂ Supercrítico, D.Sc. Thesis, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.

MENDES, M. F. Estudo do Processo da Concentração da Vitamina E presente no Destilado da Desodorização do Óleo de Soja usando CO₂ Supercrítico, D.Sc. Thesis, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.

MOREIRA, D. L. 1-Butyl-3,4-methylenedioxybenzene as the major constituent of Essential Oil from *Ottonia anisum* (Piperaceae). *J. Essent. Oil Res.*, 9:565-568, 1998.

MOYLER, D. Extraction of Essential Oil with Carbon Dioxide. *Flav. and Fragr. J.*, U.S.A., 235-247, 1993.

NÉEMAN, I.; Lifshit, A., Kashman, Y. New antibacterial agent isolated from the avocado pear. *Applied microbiology*, 19: (3) 470-473, 1970.

OGIHARA, K., Munesata, K., *Phytochemistry*, 28: (4) 1061, 1989.

OOI. C. K.; Bhaskar, A. ; Yener, M. S.; Tuan, D. Q.; Hsu, J. & Rizvi, S.S.H.. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73: 233, 1996.

PARMAR, V. S. *Phytochemistry of the genus Piper. J. of Phytochemistry*, 46 (4): 597-673, 1997.

PAROUL, N.; Rota, L. D.; Frizzo, C. D.; Santos, A. C. A.; Moyna, P., Serafini, L. A. Chemical composition of angelica root oils obtained by hydrodistillation and supercritical CO₂ extraction. *Journal of Essential Oils Research*, 14: 282-285, 2002.

PENEDO, P. L. M., Coelho, G. L. V. Purificação de óleos e gorduras vegetais por extração supercrítica. *Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2: 1217-1222, 1996.

PENEDO, P. L. M., Coelho, G. L. V. Purificação de Óleos Vegetais por Extração com CO₂ Supercrítico. *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Brasil*, 17: 380, 1997(a).

PENEDO, P. L. M., Coelho, G. L. V. Optimization of Deacidification of Vegetable Oils using Supercritical Carbon Dioxide, In proceedings of the 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Japan, 503, 1997(b).

PENEDO, P. L. M., Coelho, G. L. V., Efeito da Degomagem na Desacidificação de Óleo de Soja com CO₂ Supercrítico. Revista Universidade Rural Série Ciências Exatas e da Terra, Rio de Janeiro, 18, 1, 47, 1998.

PENEDO, P.L.M., Coelho, G.L.V.; Lago, R.C.A. Extração de avocatinas do caroço de abacate com CO₂ supercrítico. In: Encontro de Extração Supercrítica de Produtos Naturais, 1:15, 1999.

PENG, D.Y., Robinson, D.B. A new two-constant equation of state. Ind. Chem. Fundam., 15: 59-64, 1976.

PINTO, J.C., Noronha, F.B., Monteiro, J.L., Lobão, M.W. and Santos, T.J., ESTIMA: Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos, PEQ/COPPE/UFRJ, 1987.

POLING, B.E. Prausnitz, J.M. and O'Connell, J.P., The Properties of Gases & Liquids, 4^a edição, Singapore, McGraw-Hill, 2001.

QUEIROZ, A. P., Godoy, R. L. De O.; Lago, R. C. A. Nova avocatina no caroço de abacate (var. Hass). In: simpósio de plantas medicinais do Brasil, 13., Fortaleza, 1994. Resumo de temas livres...Fortaleza, 1:175, 1994(a).

QUEIROZ, A. P., Marçano, M. M., Lago, R. C. A., Pinto, A. C. Atividade antibiótica do caroço de abacate (var. Hass). In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 14., São Paulo, 1994. Resumos..., São Paulo, SBCTA, 1: 149, 1994(b).

QUEIROZ, A. P., Torquillo, D. F., Lago, R. C. A. Comparação entre três métodos de extração de avocatinas do caroço de abacate (persea americana mill.). In: reunião anual da

Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio, 1998. Livro de resumos. 2: 139, 1998.

REVERCHON, E., Journal of Supercritical Fluids, 10: 1, 1997.

REVERCHON, E., Della Porta, G.. Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Fractionation of Lavander Essential Oil and Waxes. J. Agric. Food Chem, U.S.A., 43: 1654-1658, 1995.

REVERCHON, E., Ósseo, L. S. Comparison of Processes for the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil from Soybean Seeds. J. Am. Oil Chem. Soc., U.S.A. , 71 (9): 1007-1012, 1994.

RICHTER, M., Sovová, H. A. The solubility of two monoterpenes in supercritical carbon dioxide. Fluid Phase Equilibria, U. S. A., 85: 285-300, 1993.

RIJKERS, M. P., Malais, M., Peters, C. J., de Swaan Arons, J. Measurements on the phase behavior of binary hydrocarbon mixtures for modeling the condensation behavior of natural gas. I: The system methane + decane. Fluid phase equilibria-Elsevier Science, 71: (1) 143-168, 1992.

RIZVI, S. S. H., Benado, A. L., Zollweg, J. A., Daniels, J. A. Supercritical Fluid Extraction: Fundamental principles and modeling methods. Food Technol., U. S. A., 40 (6): 55-64, 1986(a).

RIZVI, S. S. H., Benado, A. L., Zollweg, J. A. Daniels, J. A. Supercritical Fluid Extraction: Operating principles and Food Applications Food Technol. , U. S. A. , 40 (7) : 57-64, 1986(b).

RODRIGUES, J.E., Araújo, M.E., Azevedo, F.F.M., Machado, N.T. Phase equilibrium measurements of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil in supercritical carbon dioxide. The Journal of Supercritical Fluids, 33: 29-44, 2005.

SAITO, A.M., Peixoto, C.A., Cabral, F.A. Phase equilibria modeling of palm fatty acid distillate and supercritical carbon dioxide. V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos, 2004.

SCHNEIDER, G. M. Physicochemical aspects of fluid extraction. *Fluid Phase Equil.*, 10: 141-157, 1983.

SECRETARIA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA / MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 645 de 16 de dezembro de 1997.

SIMÕES, P.C., Brunner, G. Multicomponent Phase Equilibria of na Extra-Virgin Olive Oil in Supercritical Carbon Dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, 9: 75-84, 1996.

SIMÕES, P.C., Carmelo, P.J., Ponte, M.N., Brunner, G. Quality assessment of refined olive oil by gas extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 13: 337-341, 1996.

SINHA, N.K., Guyer, D.E., Lira, C.T. Supercritical carbon dioxide extraction of onion flavours and their analisys by GC-MS. *J. Agric. Food Chem.*, 40: 842-845, 1992.

SMITH, R. D. Supercritical extraction and GC Analise. *Anal. Chem.*, 60: 1323-1327, 1988.

SOVOVÁ, H., Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂ – I. Modeling of Extraction Curves, *Chemical Engineering Science*, 49: 409, 1994.

SOVOVÁ, H., Stateva, R. P., Galushko, A. Essential oils from seeds: solubility of limonene in supercritical CO₂ and how it is affected by fatty oil. *Journal of Supercritical Fluids*, 19: 134-147, 2000.

STABY A., FORSKOV T., MOLLERUP J. Phase equilibria of fish oil fatty acid ethyl esters and sub and supercritical CO₂. *Fluid phase equilibria-Elsevier Science*, 87: (2) 309-340, 1993.

STOLDT, J., Brunner, G., Phase equilibrium measurements in complex systems of fats, fat compounds and supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 146, 269, 1999.

SUZUKI T., Tsuge, N., Nagahama, K. Solubilities of ethanol, 1-propanol, 2-propanol and 1-butanol in supercritical carbon dioxide at 313 K and 333 K. *Fluid phase equilibria- Elsevier Science*, 67: 213-226, 1991.

TEMELLI, F. Thermodynamic Analysis of Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Terpenes from Cold-Pressed Orange Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, U.S.A., 29: 618-624, 1999.

TEMELLI, F. Correlating the solubility behavior of minor lipid component in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 31: 235-253, 2004.

TRUJILLO-QUIJANO, J.. A. DSc. Dissetation, University of Campinas, SP-Brazil, 1994.

TSEKHANSKAYA, Yu. V., M. B. Iomtev, and E. V. Mushkina. Solubility of diphenylamine and naphthalene in carbon dioxide under pressure. *J. Phys. Chem.*, Russia (English), 36:1177, 1992.

VALERI, A., Gimeno, N. *Ver. Med. Vet. Y Paras*, Maracaibo, 13: 37-47, 1954.

VASCONCELLOS, V.R., Cabral, F.A. Prediction of Solubility of Fatty Acids and Fatty Acids Esters in Supercritical Carbon Dioxide. *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids*, Atlanta, Georgia, USA, n^o 9750027, 2000.

WAGNER Z., WICHTERLE I. High-pressure vapour-liquid equilibrium in systems containing carbon dioxide, 1-hexene, and N-hexane. *Fluid Phase Equilibria-Elsevier Science*, 33: (1) 109-123, 1987.

WILLIAMS, D. F. Extraction of triglycerides and phospholipids from canola with supercritical carbon dioxide and ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, U.S.A., 36 (11): 1769-1788, 1981.

YAMAGUCHI, K. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oils from Antarctic Krill. *J. Agric. Food Chem*, U. S. A., 34 (5): 904-907, 1986.

YU, Z., Rizvi, S., Zollweg, J. Phase equilibria of oleic acid, methyl oleate and anhydrous milk fat in supercritical carbon dioxide. *The J. of Supercritical Fluids*, n^o5, pp. 114-122, 1992.

YU, Z., Zou, M., Bhaskar, A.R., Rizvi, S.S.H. and Zollweg, J.A., Fluid-Liquid Equilibria of Supercritical Carbon Dioxide + Methyl Oleate + Oleic Acid, *The Journal of Supercritical Fluids*, 6: 63, 1993.

ZIEGLER, Gregory R. & Liaw, Yi-Jen. Deodorization and Deacidification of Edible Oils with Dense Carbon Dioxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, U.S. A. . 70 (10): 947-953, 1993.

ZOU, M., Yu, Z., Kashulines, P., Rizvi, S., Zollweg, J. Fluid-liquid phase equilibria of fatty acids and fatty acid methyl esters in supercritical carbon dioxide. *The J. of Supercritical Fluids*, 3: 23-28, 1990.