



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

*“Extração de óleo de Sacha inchi (*Plukenetia
volubilis* L.) com dióxido de carbono
supercrítico”*

Luis Alberto Follegatti Romero
Engenheiro de Alimentos (UNAS, 2003)

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
Orientador (DEA/FEA-UNICAMP)

Dissertação de Mestrado apresentada
à Faculdade de Engenharia de
Alimentos da Universidade Estadual
de Campinas, como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia de Alimentos.

Campinas – SP

2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP**

F721e Follegatti Romero, Luis Alberto
Extração de óleo de Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.)
com dióxido de carbono supercrítico / Luis Alberto
Follegatti Romero. – Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Fernando Antonio Cabral
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Extração supercrítica. 2. *Plukenetia volubilis*. 3.
Ácido alfa-linolenico. 4. Ômega-3. I. Cabral, Fernando
Antonio. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(ckn/fea)

Título em inglês: Supercritical CO₂ extraction of oil from seeds of Sacha inchi
(*Plukenetia volubilis* L.)

Palavras-chave em inglês (Keywords): Supercritical extraction, *Plukenetia volubilis*,
Alpha-linolenic acid, Omega-3

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Fernando Antonio Cabral
Maria Angela de Almeida Meireles
Paulo de Tarso Vieira e Rosa
Renato Grimaldi

Programa de Pós-Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral (Orientador)
DEA/FEA-UNICAMP

Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles (Membro Titular)
DEA/FEA-UNICAMP

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa (Membro Titular)
IQ-UNICAMP

Dr. Renato Grimaldi (Membro Titular)
DTA/FEA-UNICAMP

Dedico

Aos meus pais, Betty e Carlos, e às minhas irmãs Milagros, Dalila, Marina e Carla. A vocês, que acompanharam meu crescimento e, muitas vezes, renunciaram a seus sonhos para que os meus se realizassem. São exemplos de luta, esforço e perseverança que me trouxeram a força para vencer mais esta etapa de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de desenvolvimento espiritual e pela inspiração e conforto nos momentos difíceis desta vida.

Ao Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral, pela orientação, pela confiança, pela amizade e pelos valiosos ensinamentos no desenvolvimento deste projeto.

Aos meus pais, Betty e Carlos, em particular a minha mãe Betty Romero pelo exemplo de luta e de vida. As minhas irmãs, Dalila, Milagros, Marina e Carla pelo apoio moral e econômico.

Aos professores da banca examinadora, pelas valiosas correções e sugestões que foram imprescindíveis para a redação final da tese.

Ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da FEA/UNICAMP pela oportunidade.

A todos meus amigos da Pós-graduação, que contribuíram de forma positiva direta e indiretamente para realização desta tese.

A todos os colegas do Laboratório EXTRAE, pelos momentos compartilhados.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AUTOR: Luis Alberto Follegatti Romero

TÍTULO: “*Extração de óleo de Sacha inchi (Plukenetia volubilis L.) com dióxido de carbono supercrítico*”

ORIENTADOR: Fernando Antonio Cabral - EXTRAE/DEA/FEA/UNICAMP

RESUMO

A extração supercrítica do óleo das sementes de Sacha inchi (*Plukenetia volubilis L.*) usando CO₂ como solvente é apresentada neste estudo. O objetivo foi investigar os principais efeitos das variáveis de processo como a pressão, a temperatura e o diâmetro médio de partícula (0,387, 0,595 e 0,842 mm) no rendimento da extração. O rendimento de extração aumentou com a diminuição do diâmetro de partícula, indicando a importância do efeito da difusão intra-partícula nas partículas maiores (0,842 mm). A extração supercrítica foi realizada a 30 e 40 MPa, temperaturas de 40, 50 e 60 °C, utilizando 0,842 mm de diâmetro de partícula a uma vazão de 1,5 L de CO₂/min. O rendimento máximo de extração para as sementes trituradas foi de 92%, obtido a 40 MPa, 60 °C e 0,842 mm de diâmetro médio de partícula. Para a extração por prensagem a frio, seguida da extração supercrítica a 40 MPa, 60 °C e 0,716 mm de diâmetro médio geométrico da partícula o rendimento total de extração foi de 99%. A solubilidade do óleo da semente de Sacha inchi em dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂) foi medida nas temperaturas de 40 e 60 °C e pressões entre 10 e 40 MPa. Os valores de solubilidade mostraram um comportamento retrógrado, abaixo de 35 MPa a solubilidade diminuiu com o aumento da temperatura. A tendência observada acima desta pressão foi um aumento da solubilidade com o aumento da temperatura a

pressão constante. O modelo matemático de Chrastil foi usado para correlacionar os valores experimentais de solubilidade. O conteúdo de óleo determinado com hexano em equipamento Soxhlet foi de 54,32% e o rendimento de óleo extraído por prensagem a frio foi de 46,8%. As características físicas e químicas do óleo foram obtidas. As composições em ácidos graxos do óleo obtido por SC-CO₂ e do óleo obtido com hexano não apresentaram diferenças significativas. O principal ácido graxo foi o ácido α -linolênico (Ômega-3) aproximadamente 50,5%, seguido pelo ácido linoléico (34,12%) e ácido oléico (14%). O conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) e de tocoferóis (tocoferol e tocotrienol) dos óleos obtidos por SC-CO₂, solvente e prensagem a frio foram determinados. O conteúdo de tocoferóis do óleo extraído com SC-CO₂ variou de 222,8 a 306,8 mg/100 g, do óleo extraído por prensagem a frio foi 278,4 mg/100 g e do óleo extraído com hexano foi 238,7 mg/100 g. O teor de AGL no óleo extraído com hexano foi de 2,98% (medido como % de ác. Linolênico), ligeiramente menor do que aquele extraído por prensagem a frio (3,75%) e SC-CO₂ (3,97-4,26%). O óleo de sementes de Sacha inchi pode ter grande potencial dentro do mercado crescente de óleos especiais.

Palavras Chave: Extração Supercrítica, *Plukenetia volubilis*, Ácido alfa-linolenico, Ômega-3

MASTER DEGREE THESIS

AUTHOR: Luis Alberto Follegatti Romero

TÍTULO: “*Supercritical CO₂ Extraction of oil from seeds of Sacha inchi (Plukenetia volubilis L.)*”

MAJOR PROFESSOR: Fernando Antonio Cabral - EXTRAE/DEA/FEA/UNICAMP

ABSTRACT

The supercritical fluid extraction of oil from Sacha inchi (*Plukenetia volubilis L.*) seeds, using CO₂ as a solvent, is presented in this study. The objective was to investigate the effects of the main process parameters such as extraction pressure and temperature, mean particle size of 0.387, 0.595 and 0.842 mm, on the extraction yield. The extraction yield increased as the particle size decreased, indicating the importance of the effect of intraparticle diffusion in larger particles (0.84 mm). The extraction was carried out at operating pressures of 30 and 40 MPa, operating temperatures of 40, 50 and 60 °C, particle sizes of 0.84 mm and flow rate of CO₂ 1.5 L/min. Maximum extraction yield was 92% obtained at 40 MPa, 60 °C, 0.84 mm of particle sizes and 1.5 L of CO₂/min. For the cold-pressed extraction, followed of supercritical extraction at 40 MPa, 60 °C and 0,716 mm of geometric average diameter of the particle, the maximum extraction yield was 99%. The solubility of Sacha inchi seed oil in supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) were measured in temperatures from 40 to 60 °C and pressures between 10 and 40 MPa. Under working conditions, the values of solubility showed retrograde behavior. Solubility, increased with pressure and temperature above the crossover pressure, which was found between 30 and 40 MPa, and decreased with temperature below the crossover pressure. Mathematical modeling

(Chrastil) of the solubility is discussed. The oil content was 54.32% and 46.80% determined by solvent extraction and cold-pressed, respectively. Physical and chemical characteristics of the oil were obtained. The results in terms of fatty acids composition of oil obtained with SC-CO₂ were compared with those obtained when hexane was used as the solvent, and no significant differences between the oils extracted by both methods were found. The main fatty acid was alpha-linolenic acid (Omega-3) making up 50.5%, followed by linoleic acid (34.12%) and oleic acid (14%). The level of FFA and tocol composition (tocopherol and tocotrienol) contents of the oils obtained by SC-CO₂, solvent and cold-pressed extraction was determined. Tocol content of the SC-CO₂-extracted oil varied from 222.85 to 306.82 mg/100 g, which was higher than that of hexane-extracted oil (238.72 mg/100 g) and cold-pressed oil (278.4 mg/100 g). The level of FFA in the solvent-extracted oils (2.98%) (% as *ác. Linolenic*) was lower than that cold-pressed extracted oil (3.75%) and SC-CO₂-extracted oils (3.97-4.26%). Sacha inchi seed oil may have potential in the rapidly growing specialty oil market.

KEYWORDS: Supercritical Extraction, *Plukenetia volubilis*, alpha-linolenic acid, Omega-3.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 O Sacha inchi.....	5
3.1.1 <i>Composição em Ácidos Graxos do Óleo de Sacha inchi.....</i>	6
3.1.2 <i>Antioxidantes Presentes no Óleo de Sacha inchi.....</i>	8
3.1.3 <i>Características Físico-Químicas do Óleo de Sacha inchi.....</i>	10
3.2 Processos de Extração de Óleos vegetais.....	11
3.2.1 <i>Extração por Prensagem a frio.....</i>	12
3.2.2 <i>Extração por Solvente.....</i>	13
3.3 Extração Supercrítica.....	13
3.3.1 <i>Fluido Supercrítico.....</i>	14
3.3.2 <i>Rendimento de Extração Utilizando Fluidos Supercríticos.....</i>	16
3.3.3 <i>Influência do Tamanho de Partícula.....</i>	19
3.3.4 <i>Comparação dos Óleos Extraídos com SC-CO₂ e por Solvente.....</i>	21
3.4 Solubilidades dos Óleos Vegetais em SC-CO₂.....	23
3.4.1 <i>Correlação para a Predição da Solubilidade.....</i>	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Matéria-Prima.....	29
4.1.1 <i>Preparação da Amostra.....</i>	29
4.1.2 <i>Determinação da Granulometria.....</i>	29
4.2 Extração com CO₂ Supercrítico.....	31
4.2.2 <i>Sistema Experimental de Extração Supercrítica.....</i>	31
4.2.3 <i>Procedimento Experimental.....</i>	32
4.3 Solubilidades do Óleo de Sacha inchi em SC-CO₂.....	33
4.3.1 <i>Sistema Experimental.....</i>	33
4.3.2 <i>Procedimento Experimental.....</i>	34
4.3.2.1 <i>Medida da Solubilidade (Método Estático).....</i>	34

4.3.2.2 Cálculo da Densidade do Dióxido de carbono.....	35
4.3.2.3 Cálculo da Solubilidade.....	35
4.3.2.4 Correlação dos dados Experimentais de Solubilidade.....	36
4.4 Extração com Solvente Orgânico.....	36
4.5 Extração por Prensagem a Frio.....	37
4.6 Métodos Analíticos.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 Caracterização das Sementes de Sacha inchi.....	39
5.2 Extração Supercrítica do Óleo de Sacha inchi.....	41
5.2.1 <i>Efeito do Diâmetro de Partícula na Extração Supercrítica das Sementes Trituradas.....</i>	41
5.2.2 <i>Efeito da Pressão e Temperatura no Rendimento da Extração Supercrítica a partir de Sementes Trituradas.....</i>	44
5.2.3 <i>Extração Supercrítica da Torta de Prensagem.....</i>	47
5.2.4 <i>Comparação do Óleo de Sacha inchi.....</i>	49
5.3 Solubilidade do Óleo de Sacha inchi em CO₂ Supercrítico.....	53
6. CONCLUSÕES.....	59
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
8. ANEXOS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Sacha inchi verde e maduro (Proamazonia, 2006).....	5
Figura 3.2 Diagrama de fases do CO ₂ supercrítico.....	15
Figura 4.1 Sistema experimental para extração supercrítica.....	31
Figura 4.2 Sistema experimental para medida de solubilidade.....	34
Figura 5.1 Efeito do diâmetro de Partícula na taxa de Extração de Óleo de sementes Sacha inchi (<i>Plukenetia volubilis L.</i>) a 30 MPa e 40 °C a uma vazão de 1,5 L CO ₂ /min.....	43
Figura 5.2 Efeito da Temperatura de extração no rendimento do óleo de Sacha inchi em SC-CO ₂ a duas pressões (■) 40 MPa e (○) 30 (Diâmetro de partícula, 0,84 mm, vazão de CO ₂ , 1,5 L/min, Volume de Extração, 400 L CO ₂	47
Figura 5.3 Curva de Extração Supercrítica da Torta de Prensagem em duas condições (■) 40 MPa/60 °C e (○) 30 MPa/40 °C (Diâmetro médio de partícula, 0,84 mm, vazão de CO ₂ , 1,5 L/min, Volume de Extração 400 L CO ₂	48
Figura 5.4 Comparação do conteúdo de Tocoferóis do óleo extraído a diferentes condições de EFS, Extração com solvente e Prensagem a frio.....	51
Figura 5.5 Solubilidade de Óleo de Sacha inchi em função da pressão e temperatura.....	56
Figura 8.1 Padrão Qualitativo para a quantificação de tocoferóis utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	78
Figura 8.2 Cromatograma do óleo extraído por EFS (40 MPa/60 °C).....	79
Figura 8.3 Cromatograma do óleo extraído por EFS (40 MPa/40 °C).....	79
Figura 8.4 Cromatograma do óleo extraído por EFS (30 MPa/60 °C).....	80
Figura 8.5 Cromatograma do óleo extraído por EFS (30 MPa/40 °C).....	80
Figura 8.6 Cromatograma do óleo extraído com Hexano.....	81
Figura 8.7 Cromatograma do óleo extraído por Prensagem a frio.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Composição em ácidos graxos do óleo de Sacha inchi.....	6
Tabela 3.2 Conteúdo de óleo e composição de ácidos graxos de algumas sementes.....	7
Tabela 3.3 Tocoferóis totais (T) e Tocotrienóis (T ₃) de óleos e gorduras.....	10
Tabela 3.4 Análise físico-química do óleo de Sacha inchi.....	10
Tabela 3.5 Aplicações de Extração Supercrítica de óleos vegetais.....	14
Tabela 3.6 Rendimento de extração de óleo de algumas sementes utilizando Hexano e CO ₂ Supercrítico.....	19
Tabela 3.7 Solubilidades de óleos de algumas sementes.....	26
Tabela 3.8 Constantes da equação de Chrastil para diferentes tipos de óleos.....	28
Tabela 4.1 Especificações do tamanho de partícula das frações trituradas de Sacha inchi.....	30
Tabela 5.1 Caracterização das sementes de Sacha inchi (<i>Plukenetia volubilis L.</i>).....	40
Tabela 5.2 Caracterização do óleo das sementes de Sacha inchi	41
Tabela 5.3 Rendimento da Extração Supercrítica a diferentes diâmetros de partícula nas mesmas condições de extração (30 MPa, 40 °C e 1,5 L de CO ₂ /min).....	42
Tabela 5.4 Rendimento global de extração de óleo das sementes de Sacha inchi com diâmetros de partícula de 0,84 mm.....	44
Tabela 5.5 Composição de ácidos graxos do óleo de Sacha inchi obtido por SC-CO ₂ a 40 MPa e 40 °C e por extração com hexano em Soxhlet.....	49
Tabela 5.6 Análise físico-químico do óleo de Sacha inchi.....	50
Tabela 5.7 Conteúdo de Tocoferóis e de AGL do óleo de Sacha inchi obtido por SC-CO ₂ por Soxhlet e por prensagem a frio.....	50
Tabela 5.8 Solubilidade do óleo de Sacha inchi em CO ₂ Supercrítico.....	55
Tabela 5.9 Composição em ácidos graxos de alguns óleos.....	57
Tabela 5.10 Comparação de valores de solubilidade em (g/kg) de alguns óleos vegetais.....	57
Tabela 8.1 Extração supercrítica (30 MPa/40 °C) usando tamanho de partícula de	

0,84 mm.....	69
Tabela 8.2 Extração supercrítica (30 MPa/40 °C) usando tamanho de partícula de 0,595 mm.....	69
Tabela 8.3 Extração supercrítica (30 MPa/40 °C) usando tamanho de partícula de 0,387 mm.....	70
Tabela 8.4 Rendimento global de Extração Supercrítica de óleo das sementes de Sacha inchi usando diâmetros de partícula de 0,84 mm.....	70
Tabela 8.5 Dados para a construção da curva de Extração da Torta de prensagem a 30 MPa e 40 °C.....	71
Tabela 8.6 Dados para a construção da curva de extração da Torta de prensagem a 40 MPa e 60 °C.....	71
Tabela 8.7 Determinação de tocoferóis do óleo extraído por SFE (40 MPa/60 °C).....	72
Tabela 8.8 Determinação de tocotrienóis do óleo extraído por EFS (40 MPa/60 °C)...	72
Tabela 8.9 Determinação de tocoferóis do óleo extraído por EFS (40 MPa/40 °C).....	72
Tabela 8.10 Determinação de tocotrienóis do óleo extraído por SFE (40 MPa/40°C)..	73
Tabela 8.11 Determinação de tocoferóis do óleo extraído por SFE (30 MPa/60 °C).....	73
Tabela 8.12 Determinação de tocotrienóis do óleo extraído por SFE (30 MPa/60 °C)..	73
Tabela 8.13 Determinação de tocoferóis do óleo extraído por SFE (30 MPa/40 °C).....	74
Tabela 8.14 Determinação de tocotrienóis do óleo extraído por SFE (30 MPa/40 °C).....	74
Tabela 8.15 Determinação de tocoferóis do óleo extraído por Solvente.....	74
Tabela 8.16 Determinação de tocotrienóis do óleo extraído por Solvente.....	75
Tabela 8.17 Determinação de tocoferóis do óleo extraído por Prensagem a frio.....	75
Tabela 8.18 Determinação de tocotrienóis do óleo extraído por Prensagem a frio.....	75
Tabela 8.19 Determinação de AGL do óleo extraído por três métodos.....	76
Tabela 8.20 Determinação da densidade do CO ₂ nas condições de Extração supercrítica.....	76
Tabela 8.21 Determinação da densidade de CO ₂ para cálculo da solubilidade.....	77
Tabela 8.22 Determinação da Solubilidade do óleo de Sacha inchi a 40 °C.....	77
Tabela 8.23 Determinação da Solubilidade do óleo de Sacha inchi a 60 °C.....	78

1. INTRODUÇÃO

O Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) também conhecido pelo nome de “amendoim inca” é uma oleaginosa da família das *Euphorbiaceae*, que cresce na selva amazônica peruana em altitudes entre 200 a 1500 m. As sementes contêm aproximadamente 54% de óleo e 27% de proteínas. É tradicionalmente consumido pelos povos indígenas do Peru na forma de farinha e óleo (Guillén *et al.*, 2003). A composição em ácidos graxos do óleo o torna especial, pois possui alto teor em ácidos graxos insaturados, chegando a atingir até 93% do total. Hamaker *et al.* (1992) encontraram a seguinte composição: 45,2% de ácido α -linolênico, 36,8% de ácido linoléico que são ácidos graxos poliinsaturados (PUFAs), 9,60% de oléico e 7,7% de saturados.

O alfa-linolênico (LNA, 18:3 ômega-3) e o linoléico (LA, 18:2 ômega-6) são ácidos graxos essenciais, pois não podem ser sintetizados pelo organismo humano. A partir destes ácidos graxos são sintetizados outros PUFAs de fundamental importância para o corpo humano, como o ácido araquidônico (Salem *et al.*, 1999), ácido eicosapentaenóico (EPA, 20:5n-3) e ácido docosahexaenóico (DHA, 22:6n-3) (Burdge e Calder, 2005). Estes ácidos graxos são úteis na prevenção de doenças cardiovasculares, neuromusculares, durante a gravidez e no período da latência, mostrando também um efeito hipocolesterolêmico ao ser usado como suplemento alimentício (Lorgeril e Salen, 2004; Blondeau e Schneider, 2006; Ramaprasad *et al.*, 2006).

O consumo ótimo do LNA deveria representar aproximadamente 0,6% a 1% da energia total diária (Gebauer *et al.*, 2006). Entretanto apesar da importância dos PUFAs na alimentação humana a população mundial está longe de alcançar essa quantidade. Neste contexto, o óleo de Sacha inchi poderia ser usado como uma fonte deste ácido graxo e ser considerado na elaboração de suplementos alimentícios e em recomendações dietéticas para aquela parte da população que não consome EPA e DHA presentes em fontes marinhas.

O óleo de Sacha inchi é extraído por prensagem a frio e usado na forma de óleo bruto, isto resulta em uma recuperação parcial do óleo das sementes. A extração com solvente do óleo residual da torta, aliado ao refino deste óleo residual ou do óleo extraído por prensagem a frio, pode gerar deterioração térmica do óleo que contém PUFAs lábeis e oxidação lipídica, adquirindo facilmente odores e sabores desagradáveis. Além disso, pode acarretar problemas, visto que os solventes orgânicos utilizados são inflamáveis e tóxicos. Portanto, a deterioração térmica e o desenvolvimento de rancidez são problemas sérios no processo de extração e refino do óleo de Sacha inchi (Mazza, 2000; L'etisse *et al.*, 2006; Hamaker *et al.*, 1992).

A extração supercrítica transformou-se em uma técnica de separação importante no campo dos alimentos e de aplicações nutraceuticas. Com esta tecnologia evita-se o uso de solventes orgânicos na extração de óleos e é possível extrair compostos termosensíveis e de fácil oxidação como os PUFAs devido a que o CO₂ é inerte, não tóxico, de baixo custo e não inflamável (L'etisse *ET al.*, 2006). O dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂) foi considerado como um solvente alternativo na extração do óleo de sementes de pêssigo

(Özkal *et al.*, 2006), do amaranto (Westerman *et al.*, 2006), de linhaça (Bozan e Temelli, 2002), de uva (Gomez *et al.*, 1996), de soja (Nodar *et al.*, 2002), etc.

Apesar da existência de numerosos trabalhos de extração com SC-CO₂ de óleos de várias sementes, a literatura carece de informação sobre extração SC-CO₂ do óleo de Sacha inchi. Os objetivos deste estudo foram investigar a extração SC-CO₂ do óleo das sementes do Sacha inchi e examinar o efeito da temperatura, pressão e diâmetro de partícula no rendimento de extração e da temperatura e pressão na solubilidade. A qualidade do óleo extraído com o SC-CO₂ em termos de sua composição de ácidos graxos e tocoferóis foi comparada com o óleo obtido por extração com hexano.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Por se tratar de um óleo especial que não convém ser processado pelos métodos convencionais, o objetivo geral deste projeto é estudar a viabilidade técnica de se obter óleo de Sacha inchi com alto teor de ômega-3 em condições apropriadas para consumo humano, bem como produzir torta isenta de solventes orgânicos indesejáveis.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterização da amostra (umidade, teor de lipídeos, composição em ácidos graxos, ácidos graxos livres, conteúdo de tocoferóis, índice iodo e saponificação).
- Obtenção de dados experimentais de rendimento de extração em função das variáveis operacionais (temperatura, pressão e granulometria).
- Obtenção de dados de solubilidade do óleo em SC-CO₂, na faixa de pressão de 10 a 40 MPa e temperatura de 40 e 60 °C.
- Comparar a qualidade dos óleos extraídos com SC-CO₂ e por solvente (hexano).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Sacha inchi

O Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) também conhecido pelo nome de “amendoim Inca”, “Inca inchi” “Maní del monte”, “Sacha maní” ou “Maní do inca”, “Sacha yachi”, “Saca yuchiqui”, é uma planta oleaginosa da família *Euphorbiaceae*, que cresce na selva amazônica peruana em altitudes entre 200 a 1500 m (Guillén *et al.*, 2003).

Seus frutos são cápsulas de 30-50 mm de diâmetro, de cor verde intensa, quando amadurecem são da cor marrom escura (Figura 1). Geralmente apresentam quatro lóbulos, mas em algumas de 5 a 7. As sementes são de forma lenticular e se encontram dentro dos lóbulos das cápsulas, medem de 15 a 20 mm de largura por 7 a 8 mm de espessura. O peso das sementes varia de 0,8 a 1,4 g e contém aproximadamente 54% de óleo e 27% de proteínas ricas nos aminoácidos: cisteína, tirosina, treonina e triptofano. Sua composição é de 33 a 35% de casca e 65 a 67% da amêndoa (Proamazonia, 2006; Inia, 2006).



Figura 3.1 Sacha inchi verde e maduro (Proamazonia, 2006).

3.1.1 Composição em Ácidos Graxos do Óleo de Sacha inchi

A tabela 3.1 mostra a composição em ácidos graxos do óleo obtido com hexano, relatada por Hamaker *et al.* (1992), onde os ácidos graxos saturados representam apenas 7,7%. O total de ácidos graxos insaturados é de 91,6% dos quais o ácido linolênico representa 45,2% seguido do ácido linoléico com 36,80%.

Tabela 3.1 Composição em ácidos graxos (%) do óleo de Sacha inchi

Ácidos graxos	Porcentagem (%)
Saturados	
Palmítico (C16:0)	4,5
Esteárico (C18:0)	3,2
Insaturados	
Oléico (C18:1)	9,6
Linoléico (C18:2)	36,8
Linolênico(C18:3)	45,2
RESUMO	
Saturados	7,7
Monoinsaturados	9,6
Poliinsaturados	82,0

Fonte: Hamaker *et al.* (1992).

Guillén *et al.* (2003) estudaram a caracterização de seu óleo e compararam com o óleo de linhaça, afirmando que são semelhantes na sua composição, exceto na proporção de ácidos graxos oléico e linoléico, onde o óleo de linhaça possui mais oléico (monoinsaturado) enquanto o óleo de Sacha inchi possui mais linoléico (diinsaturado). Essa diferença faz do óleo de Sacha inchi o óleo de maior concentração conhecida (91,6%) em ácidos graxos insaturados. A Tabela 3.2, mostra a composição em ácidos graxos e o conteúdo de óleo de algumas fontes vegetais dentre as quais, o óleo de semente de pêsego tem 90% de ácidos graxos insaturados.

Tabela 3.2 Conteúdo de óleo e composição em ácidos graxos de algumas sementes

Sementes	Lipídios (%)	Proteínas (%)	Umidade (%)	Total Insaturados	Composição de Ácidos Graxos (%) *							
					C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:1
Cartamus	38	16	5,6	86,0	0,1	8,0	0,1	2,5	14,0	73,0	0,3	
Girassol	50	23	5,4	85,0	0,1	5,5	0,1	4,5	18,5	65,0	0,1	0,1
Canola				88,5		4,0	0,2	1,8	56,1	20,3	9,3	1,7
Soja	20	36	8,5	85,0		10,0	1,0	2,4	24,0	51,0	7,0	
Gergelim	50	18	4,7	85,0	0,2	8,9	0,2	4,8	39,3	41,3	0,3	0,2
Pêssego	40	21		90,0		5,8	1,5	0,5	58,5	29,3		
Pistache	44	21	4,0	83,6		11,0	1,0	1,0	51,0	30,0	0,5	0,2
Nozes	65	15	4,1	86,1		7,0	0,1	2,0	22,2	53,0	10,4	0,4
Avelã	61	14	5,6	88,0	0,1	5,2	0,2	2,0	77,8	10,1		
Amendoim	49	23	6,5	78,2	0,1	9,5	0,2	2,2	44,8	32,0		1,3
Amaranto ¹	8,1			72,5		20,0		4,0	33,3	38,2	1,0	
Linhaça ²	43,8	23,7				5,1		3,3	19,1	14,9	56,8	

Fonte: USDA, (2001).

¹ Westerman *et al.*, (2006).

² Massa (2000).

* C14:0, ácido Mirístico; C16:0, ácido Palmítico, C18:0, ácido Esteárico, C16:1, ácido Palmitoléico; C18:1, ácido Oléico; C18:2, ácido Linoléico; C18:3, ácido linolênico; C20:1, ácido Gadoléico.

Os ácidos graxos poliinsaturados abrangem as famílias de ácidos graxos ômega-3 e ômega-6. Os ácidos graxos da série ômega-3 são: o ácido α -linolênico (LNA, 18:3n-3), o ácido eicosapentaenóico (EPA, 20:5n-3) e docosahexaenóico (DHA, 22:6n-3), os quais são conhecidos como ácidos graxos essenciais, porque os humanos, não podem sintetizá-los e, portanto, precisam obtê-los a partir da dieta.

As principais fontes de ômega-3 são peixes de água fria, cujas gorduras contêm os ácidos EPA e DHA e só alguns óleos vegetais contêm o LNA. O EPA e o DHA são biossintetizados a partir do LNA, através de sistemas enzimáticos de alongamento e dessaturação (Simopoulos, 2002). Tais conversões são maiores nas mulheres, comparada aos homens, devido possivelmente a um efeito regulatório hormonal do estrogênio, as diferenças do gênero podem ser importantes para fazer recomendações dietéticas no consumo de PUFA's (Burdge e Calder, 2005).

Os ácidos graxos ômega-3 são antiinflamatórios, antitrombóticos, antiarrítmicos e reduzem os lipídeos do sangue, tendo propriedades vasodilatadoras (Lorgeril e Salen, 2004). Esses efeitos benéficos foram demonstrados na prevenção de doenças cardíacas por Djouse *et al.* (2001), onde compararam duas formulações contendo quantidades de (1,1 g/d ou 0,5%) e (0,5 g/d ou 0,2%) de LNA na dieta o qual foi associado com a redução de 40% de morte.

3.1.2 Antioxidantes Presentes no Óleo de Sacha inchi

Hamaker *et al.* (1992) relataram que o óleo de Sacha inchi contém 3,8 a 6,3 mg/100 g de α -tocoferol, os autores apenas sugerem que o óleo poderia ser razoavelmente estável mas não investigaram a existência de δ -, β - e γ -tocoferol nem de tocotrienóis.

Os tocoferóis estão presentes em óleos, sementes, folhas e outras partes verdes de plantas superiores. O α -tocoferol é encontrado principalmente dentro dos cloroplastos, enquanto os demais homólogos estão fora deles (Hess, 1993). Ao contrário dos tocotrienóis que se encontram no germe e farelo de cereais (Combs, 1992).

Segundo Mahan e Arlin (1996) os tocoferóis interrompem as reações em cadeia desenvolvida em alimentos com alto teor de lipídios em contato com O_2 atmosférico. Na ausência de um nível apropriado de tocoferóis como agente antioxidante, pode resultar na formação de radicais livres dos PUFAs e ter um efeito prooxidante significativo, conduzir ao esgotamento substancial do índice de tocoferóis e um nível maior dos produtos oxidantes.

Apesar de ser universalmente aceito que o α -tocoferol é o antioxidante mais eficiente e homólogo da vitamina E *in vivo*, existem sempre divergências sobre sua eficiência absoluta ou relativa *in vitro* principalmente quando comparado com γ -tocoferol (Kamal-Eldin e Appelqvist, 1996). Pode-se considerar que a capacidade antioxidante segue a seguinte ordem decrescente: γ -, δ -, β - e α -tocoferol (Chow e Draper, 1974; Bauernfield, 1980), enquanto a atividade vitamínica decresce de α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Schmidt e Pokorný, 2005). Estes compostos estão presentes no óleo de palma em quantidades de 118 mg/100 g, e em menores quantidades em outros óleos (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 Principais fontes de tocoferóis (T) e tocotrienóis (T₃)

Óleo	Tocoferóis (mg/100g)				Tocotrienóis(mg/100g)				T + T ₃
	α-T	β-T	γ-T	δ-T	α-T ₃	γ-T ₃	γ-T ₃	δ-T ₃	
Palma	26	-	32	7	14	3	29	7	118
Soja	10	-	59	26	-	-	-	-	96
Milho	11	5	60	2	-	-	-	-	78
Algodão	39		39	-	-	-	-	-	78
Girassol	49	-	5	1	-	-	-	-	55
Amendoim	13		22	2	-	-	-	-	37
Oliva	20	1	1	-	-	-	-	-	22
Coco	0,5	-	-	0,6	0,5	-	2	0,6	4

Fonte: Papas, (2002).

3.1.3 Características Físico-Químicas do Óleo de Sacha inchi

A tabela 3.4, mostra as características físico-químicas do óleo de Sacha inchi.

Tabela 3.4 Análise físico-química do óleo de Sacha inchi

Constantes	Valor
Peso específico (g/cc) a 15 °C	0,92
Cor (U. Vermelho lovibond)	2,87
Índice de refração (25 °C)	1,48
Viscosidade (37 °C) (centistokes)	44,70
Índice de iodo (cg de I ₂ /g)	189,00
Índice de peróxido (meq. O ₂ /kg óleo)	4,13
Matéria insaponificável (%)	0,24
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	229,58
Índice de acidez (mg. KOH/g óleo)	1,27
Cinza (%)	0,24
Umidade (%)	0,02

Fonte: Pascual e Mejia (2000).

3.2 Processos de Extração de Óleos Vegetais

3.2.1 *Extração por Prensagem a Frio*

Este processo se realiza através de prensas, para remoção parcial do óleo. Apresentam baixa eficiência de extração, sendo recomendadas apenas para óleos e gorduras sensíveis as altas temperaturas ou com especiais características sensoriais que seriam perdidas se utilizados processos químicos. Geralmente são empregados como uma forma de reduzir o teor de óleo na torta, que em seguida é alimentada a um processo químico constituindo assim o que se conhece como processos mistos.

Entretanto existem prensas de alta pressão que reduzem o teor de óleo aproximadamente a 5%, não sendo então necessário um processo químico associado. Para utilização desses tipos de prensa faz necessária uma fina laminação do material do qual será extraído o óleo (Hoffman, 1989; Hartman e Esteves, 1982).

Matthäus e Brühl (2003) estudaram a extração de óleo de canola por prensagem a frio, onde afirmaram que a velocidade da oxidação dos lipídios é fortemente influenciada por diferentes fatores tais como a temperatura e a exposição ao oxigênio durante o processamento e armazenamento onde na maioria dos casos podem ser atribuídos a um tratamento impróprio durante essas operações. Além disso, determinaram que os ácidos graxos - *trans* são formados na desodorização com temperaturas acima de 150 °C durante o processo de refino do método convencional, concluindo que é possível produzir óleos por prensagem a frio de alta qualidade.

3.2.2 *Extração com Solvente*

O processo de extração com solvente é similar ao das outras oleaginosas que inclui etapas de limpeza da semente, laminação, cocção, prensagem, extração com solvente, recuperação do solvente, refino e a estabilização do óleo. O solvente mais utilizado, hexano apresenta a grande desvantagem de ser extremamente inflamável e tóxico. Estudos foram realizados com triclorofluoretano e tricloroetileno, onde os riscos à saúde proporcionados por estes materiais também são extremamente altos.

Mazza (2000) apresentou o processo de extração de óleo de linhaça, que contém quantidades significativas de ácidos graxos poliinsaturados, onde menciona que o processo de extração é similar às utilizadas para outras sementes descritas anteriormente. Após a sua extração o óleo é submetido a um conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis (assim é definido o refino de óleos).

O processo de refino é similar às técnicas usadas para óleos de peixes, começa com a neutralização para eliminar os ácidos graxos livres e o branqueamento. A desodorização elimina os peróxidos, aldeídos e cetonas que são chaves para impedir a deterioração oxidativa a qual é feita a altas temperaturas (240–250 °C). Finalmente a estabilização, com uma mistura de antioxidantes se protege ao óleo rico em PUFAs da oxidação durante o armazenamento. Este método apresenta inconvenientes, como o longo tempo requerido para a extração e o grande volume de solvente utilizado o qual pode ser nocivo à saúde e ao meio ambiente. Também pode gerar deterioração do α -linolênico na extração e refino pelo uso de altas temperaturas (Bozan e Temelli, 2002; L'etisse *et al.*, 2006).

3.3 Extração Supercrítica

A extração com fluidos supercríticos (EFS) é uma técnica que explora o poder de solvência de fluidos supercríticos geralmente a temperaturas e pressões próximas ao ponto crítico. É particularmente efetiva no isolamento de substâncias de massa molar média e polaridade relativamente baixa. A principal vantagem da extração supercrítica sobre outro processo de separação muito utilizado na indústria (extração com solvente) é o fato de que as temperaturas do processo de EFS são moderadas, o que evita ou ao menos minimiza a degradação de substâncias termolábeis como o óleo poliinsaturado de peixe (L´etisse *et al.*, 2006).

Os parâmetros que afetam a extração supercrítica dos óleos vegetais são divididos em dois principais grupos: O primeiro grupo inclui características específicas do material, como a densidade, conteúdo de óleo, superfície específica, diâmetro do poro, porosidade, diâmetro de partícula, geometria e teor de umidade. O segundo grupo inclui parâmetros de processo como pressão e temperatura de extração, pressão da separação, velocidade superficial do solvente, geometria do extrator e tempo de residência (Eggers, 1996).

Vários estudos (Tabela 3.5) mostraram que o CO₂ supercrítico (SC-CO₂) é muito eficaz na extração de óleo a partir de sementes, pois o óleo extraído não contém fosfolipídios e outras substâncias complexas, não necessitando de uma etapa de degomagem no refino, como ocorre no processo de extração com solvente. Pode substituir os solventes tradicionais, eliminando algumas etapas do processo convencional (Devittori *et al.*, 2000). Mas para entender o processo de EFS é necessário compreender primeiramente o que é um fluido supercrítico.

Tabela 3.5 Aplicações de Extração Supercrítica de óleos vegetais

APLICAÇÃO	REFERÊNCIA
<i>Extração</i>	
Óleo de semente de Colza	Eggers, 1985.
Óleo de Amendoim	Goodrum e Kilgo, 1987.
Óleo de semente de Canola	Fattori <i>et al.</i> , 1988.
Óleo de Semente de Uva	Gomez <i>et al.</i> , 1996.
Óleo de semente de Linhaça	Bozan e Temelli, 2002.
Óleo de semente de Soja	Nodar <i>et al.</i> , 2002.
Óleo de semente de Amapola	Bozan e Temelli, 2003.
Óleo de farelo de Painço.	Devittori <i>et al.</i> , 2000.
Óleo de Nogueira	Salgin e Salgin, 2006.
Óleo de semente de Amaranato	Westerman <i>et al.</i> , 2006.
<i>Solubilidade</i>	
Óleo de sementes de <i>Echium plantagineum</i> , Boragem e <i>Lunaria annua</i> .	Gaspar <i>et al.</i> , 2003.
Óleo de Pêssego	Özkal <i>et al.</i> , 2006.
Óleo de Palma	Markon <i>et al.</i> , 2001.

3.3.1 Fluido Supercrítico

Uma substância está em estado supercrítico quando sua temperatura e a pressão são superiores a seus valores críticos. Nestas condições, o gás comprimido apresenta elevada densidade (próxima à de líquidos) e baixa viscosidade (próxima à de gases), além de alta difusividade. Esta combinação de características permite que os fluidos supercríticos tenham boas condições de ser utilizados em processos de extração de solutos a partir de matrizes sólidas. O grande poder de solvatação ocasiona uma alta permeação do

fluido na amostra, aumentando a probabilidade de uma extração completa (Mchugh e Krukonis, 1994). O ponto crítico de cada substância é caracterizado por sua temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), e volume crítico (V_c) correspondente; abaixo do ponto crítico a substância pode existir como um líquido ou um vapor. Acima deste ponto crítico existe a região supercrítica, sendo que as variações das propriedades termodinâmicas nesta região podem ser intensas, causando diferentes efeitos em solutos e reagentes (Sandler, 1989). A Figura 3.2 mostra o diagrama de fases do CO_2 em função da temperatura e pressão.

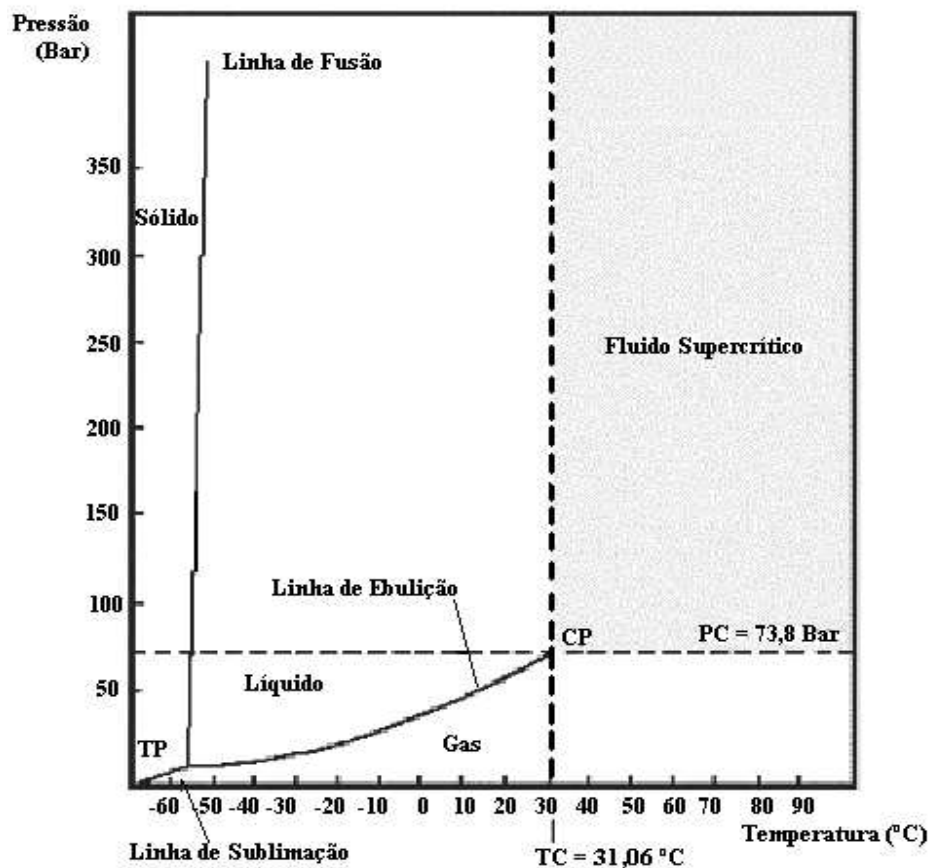


Figura 3.2 Diagrama de fases do CO_2 supercrítico
Fonte: Adaptado de King (1993).

O dióxido de carbono (CO₂) transformou-se em um solvente ideal para a indústria de alimento devido a suas características: a temperatura crítica é 31,06 °C, a pressão crítica é de 7,38 MPa a densidade crítica é 46 g/L. Muitas vantagens sobre os solventes orgânicos convencionais justificam o uso deste solvente na extração para obter um excelente produto final. O CO₂ é não-tóxico, não-inflamável, não-poluente, recuperável, de baixo custo e inerte (Mchugh e Krukoni, 1994). Suas condições críticas são fáceis de alcançar, tornando-o apropriado para a extração de compostos termolábeis (L'etisse *et al.*, 2006).

3.3.2 *Rendimento de Extração Utilizando Fluidos Supercríticos*

A recuperação de um soluto de um material natural é altamente dependente da taxa de extração do soluto, removido sob condições específicas, a taxa de extração é uma função complexa da solubilidade, da difusão e da convecção no meio fluido crítico (King, 2000). Eggers (1996) compilou uma série de trabalhos sobre a extração supercrítica de oleaginosas. O autor constata os resultados obtidos por Friedrich *et al.* (1984) em relação aos efeitos da umidade, pressão e temperatura, e sugere otimizar a vazão mássica do solvente a fim de reduzir o tempo de permanência do solvente no extrator e, por conseguinte reduzir o tempo de operação. Para pressões inferiores a 35 MPa, a extração de alguns óleos é favorecida a menores temperaturas, porém a pressões maiores um aumento na temperatura aumenta a solubilidade e o rendimento de extração, visto que a pressão de vapor dos triglicerídios passa a ter maior influência que a redução da densidade do solvente, juntamente com as características viscosas (McHugh e Krukoni, 1994).

Zhang *et al.* (1995) relataram que a quantidade de óleo recuperado de noz-pecã inteiras, aumenta com temperatura a altas pressões, resultando em 41 e 77% a 40 °C/41,34 MPa e 80 °C /68,90 MPa, respectivamente.

Westerman *et al.* (2006) investigaram os efeitos da temperatura e pressão no rendimento de extração do óleo das sementes de amaranto. Estes autores observaram que a 10 MPa, o rendimento de extração diminuiu de 4,58% para 2,68% quando a temperatura foi aumentada de 40 para 50 °C, enquanto a 20 MPa o rendimento de extração aumentou de 5,90% para 6,57% quando a temperatura foi aumentada de 40 para 50 °C. O rendimento máximo de extração foi de 7,95% obtido a 30 MPa/50 °C, representando 98,15% do óleo total. Baseados nesses resultados concluíram que a baixas pressões (10 MPa) o rendimento de extração diminuiu com a temperatura enquanto a altas pressões (20 MPa) o rendimento, aumentou com a temperatura devido ao aumento da pressão de vapor do óleo, a qual compensou o rendimento de extração, apesar da redução do poder solvatação e da pressão de cruzamento do óleo encontrado entre 25 a 30 MPa.

Comportamento similar foi relatado por Bozan e Temelli (2003) para o óleo de semente de amapola onde apesar da diminuição da solubilidade de 12 para 9,2 mg/g de CO₂ o rendimento de extração aumentou de 55,9 para 68,5% quando a temperatura foi aumentada de 50 a 70 °C a 35 MPa, em 240 min a uma vazão de 1 L de CO₂/min.

Comportamento diferente foi relatado por Nodar *et al.* (2002) para o óleo de soja. Eles concluíram que a temperatura tem uma forte influência no rendimento do processo de extração, obtendo maior rendimento a baixas temperaturas do que a altas temperaturas. Determinaram uma recuperação de 80%, 78% e 64% do óleo contido nas condições de 38 MPa/ 40 °C, 30 MPa/40 °C e 30 MPa/60 °C respectivamente, em 480 min

a uma vazão de 1,8 L de CO₂/min. Este comportamento também foi relatado por outros autores, para o óleo de palma (Markon *et al.*, 2001), óleo de noqueira (Salgin e Salgin, 2006), óleo de linhaça (Bozan e Temelli, 2001), óleo de pêssego (Özkal *et al.*, 2006), óleo de farelo de painço (*Panicum miliaceum L.*) (Devittori *et al.*, 2000). Por outro lado, as diferenças no rendimento para a extração de óleos diferentes podem também ser explicadas pela composição em ácidos graxos dos óleos (Gomez *et al.*, 1996).

Gomez *et al.* (1996) determinaram ao redor de 92% do óleo total disponível (determinado pela extração Soxhlet) da semente de uva nas condições de 35 MPa, 40 °C, vazão de 2,0 L de CO₂/min, 0,75 mm de diâmetro de partícula e 180 min de extração, obtendo um produto com qualidade muito superior ao extraído com hexano, principalmente no que se refere a presença de ácidos graxos livres e insaponificáveis, concordando com o trabalho de Friedrich *et al.* (1984). A Tabela 3.6 apresenta dados de rendimento (expressos em massa de óleo/massa da semente) obtidos por dois processos de extração de algumas sementes.

Tabela 3.6 Rendimento de extração de óleo de algumas sementes utilizando Hexano e CO₂ Supercrítico (35 MPa/40 °C, vazão de 2L/min e 3h de tempo de extração)

Fontes	Rendimento de Extração (%)		Recuperação do óleo (%)
	EFS com CO ₂	Extração com <i>n</i> -hexano	
Semente de Uva	6,9	7,5	92,0
Gérmen de Trigo	9,6	10,1	95,0
Sementes Soja	19,9	20,0	99,5
Farelo de Arroz	22,0	23,0	95,6
Semente de Girassol	36,0	38,4	93,7

Fonte: Adaptado de Gómez *et al.* (1996).

3.3.3 *Influência do Tamanho de Partícula*

Além da pressão e da temperatura, o tamanho de partícula tem um impacto crítico na eficiência da extração. O pré-tratamento mecânico do material da planta (matriz para extração) tem um efeito principal na extração dos óleos. Somente o óleo da superfície é contatado diretamente com o SC-CO₂, assim a quantidade da área superficial supostamente limita a cinética de extração do óleo (Goodrom e Kilgo, 1987).

As partículas maiores conduzem a uma maior fração de soluto que deve ser extraído por difusão e a um maior tempo de extração, devido a sua pequena área superficial (Eggers, 1996). Conseqüentemente, para que a recuperação do óleo seja rápida e completa, as sementes devem ser moídas para romper as paredes da célula e para maximizar o contato do CO₂ com o óleo (Goodrom e Kilgo, 1987).

Friedrich *et al.* (1984) estudaram os efeitos do tamanho de partícula e umidade na extração do óleo da soja, amendoim e algodão. Os resultados mostram que a taxa de extração é influenciada significativamente pelo tamanho de partícula, porque quanto maior a partícula, menor é a área superficial disponível para a transferência de massa e é menor a quantidade de estruturas celulares rompidas que armazenam o óleo. Para o teor de umidade foi constatado que este apenas influencia negativamente a taxa de extração a partir dos 12%.

Salgin *et al.* (2004) estudaram o efeito do tamanho de partícula no rendimento de extração de semente de jojoba a 2,18, 1,09 e 0,23 mm a 90 °C, 60 MPa, vazão de 2,0 mL de CO₂/min em 100 minutos. Determinaram que a diminuição do tamanho de partícula para 0,23 mm forneceu maior rendimento. O efeito da difusão intra-partícula ganha mais

importância nas partículas maiores, causando uma diminuição apreciável no rendimento da extração.

Salgin e Salgin (2006) concluíram que o tamanho de partícula tem um impacto crítico na eficiência da extração, avaliaram tamanhos de partícula médios de 3,04, 4,78 e 7,00 mm a 40 °C de temperatura e 30 MPa de pressão. Tais tamanhos de partículas foram acompanhados de uma diminuição do rendimento de extração. Esta variação é devido ao aumento da resistência de transferência de massa entre a superfície das sementes de noqueira e o SC-CO₂.

O rendimento da extração do óleo da semente de Colza a 75 MPa e 40 °C aumentou quando foram aplicados diferentes pré-tratamentos mecânicos como a decorticação, descascamento ou prensagem. Os melhores resultados foram obtidos com uma torta de prensagem das sementes colza (Eggers, 1985).

3.3.4 Comparação dos Óleos Extraídos com SC-CO₂ e por Solvente

Bozan e Temelli (2003) demonstraram no seu estudo do óleo de semente de amapola, que não havia nenhuma diferença significativa ($p > 0.05$) na composição em ácidos graxos dos óleos extraídos com SC-CO₂ nas condições de 50 °C/35 MPa e em 50 °C/55 MPa, como também daqueles obtidos em 70 °C/35 MPa, 55 MPa, e extração com solvente. Encontraram valores similares para todos os ácidos graxos, exceto para o ácido esteárico, entre os óleos extraídos com SC-CO₂ a diferentes condições e a extração com solvente. O teor de ácido oléico diminuiu com a temperatura, enquanto que o conteúdo de ácido linoléico aumentou.

Comparações entre óleos extraídos por SC-CO₂ e por solvente a partir de várias sementes têm sido reportadas por diversos autores, concluindo também que não há diferença significativa na composição em ácidos graxos nos óleos de sementes de soja (Nodar *et al.*, 2002), semente de uva (Gomez *et al.*, 1996) e para o óleo de farelo de painço (Devittori *et al.*, 2000).

O óleo de semente de linhaça extraído com SC-CO₂ em diferentes condições de temperatura e pressão também não mostraram diferenças significativas. Enquanto as concentrações de ácidos graxos saturados e monoinsaturados obtidos com solvente foram maiores do que aquele obtido por SC-CO₂ e o conteúdo de ácido linoléico foram similares nos óleos extraídos por ambos métodos. A concentração de α -linolênico foi dominante constituindo mais de 60% do total e sua concentração no óleo extraído por SC-CO₂ foi significativamente ($p < 0.05$) maior representando 56% do que o óleo extraído com solvente, indicando uma degradação mínima e uma recuperação elevada do ácido α -linolênico com SC-CO₂ (Bozan e Temelli, 2002).

Os tocoferóis são os principais antioxidantes lipossolúveis nas membranas celulares. Protege contra a oxidação lipídica por atuar diretamente sobre radicais livres derivados do oxigênio. Matthäus e Brühl (1999) compararam o conteúdo de tocoferóis nos óleos de girassol, colza e soja extraídos com SC-CO₂ e por solvente concluindo que o EFS é o método mais apropriado já que o índice de tocoferóis foram significativamente mais altos nos óleos de soja e colza. Apesar da temperatura de extração de 100 °C e da alta pressão (51,7 MPa), as perdas de tocoferóis nessas condições foram menores. Obviamente que o oxigênio, é o principal responsável da decomposição dos tocoferóis, o qual foi deslocado pelo SC-CO₂ durante a extração, tendo por resultado uma redução menor de

tocoferóis. O óleo de girassol contém predominantemente o α -tocoferol, visto que o óleo de colza mostra uma composição de 60% γ -tocoferol, 30% de α -tocoferol e 10% plastochromanol-8. O óleo de soja fornece 55% de γ -tocoferol combinado aproximadamente de 40% de δ -tocoferol.

Geralmente, os fosfolipídeos e glicolipídeos contidos nos óleos extraídos com solvente são mais elevados do que os óleos extraídos com SC-CO₂, já que estes componentes são pouco solúveis em SC-CO₂. Conseqüentemente, a concentração dos tocoferóis é menor no óleo extraído com solvente.

O conteúdo de tocoferóis do óleo de semente de amapola extraído com SC-CO₂ aumentaram com a pressão a 50 °C, enquanto a 70 °C diminuíram. O conteúdo de tocoferóis extraídos com SC-CO₂ foi de 23,8 a 33,4 mg/100 g de óleo, os quais foram quase o dobro do aquele obtido por solvente (15,3 mg/100g de óleo) (Bozan e Temelli, 2003). O teor dos tocoferóis em óleo de soja extraído com SC-CO₂ foi encontrado maior do que no óleo extraído com hexano (List e Friedrich, 1985).

Existe variabilidade na literatura quanto ao teor de tocoferol de óleos extraídos por SC-CO₂ quando comparado a aqueles extraídos com solventes orgânicos. Por exemplo, Bozan e Temelli (2002) determinaram o conteúdo de tocoferóis do óleo de linhaça extraído com SC-CO₂ (55,6 mg/100 g óleo) em 70 °C/55 MPa, o qual foi menor do que aquele óleo extraído por solvente (76,4 mg/100 g de óleo). De igual modo, o conteúdo de tocoferóis no óleo de semente de algodão extraído por SC-CO₂ foi menor do que o óleo extraído com hexano (List *et al.*, 1984).

Os ácidos graxos livres constituem um parâmetro importante para avaliar o grau de degradação do óleo. Fornece a informação sobre a deterioração hidrolítica que pode ter

ocorrido no óleo. Bozan e Temelli (2002) compararam o óleo de linhaça extraído com SC-CO₂ e por solvente, onde o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) extraído em 35-55 MPa e 50-70 °C variaram entre 1,12 e 1,29%, respectivamente, sendo similares a aquele óleo extraído com solvente (1,02%). Eles não determinaram diferença significativa ($p>0.05$) entre os índices de AGL dos óleos obtidos por ambos métodos.

Eggers (1996) relatou que geralmente há menos AGL nos óleos extraídos com SC-CO₂ comparado aos óleos extraídos com solvente; entretanto, o índice de AGL nos óleos extraídos por SC-CO₂ tem dependência do tipo de semente. Matthäus e Brühl (1999) concluíram que os AGL são fortemente dependentes do óleo da semente em estudo.

Gomez *et al.* (1996) relataram uma acidez de 3,4% (% como ác. Oléico) para o óleo de semente de uva extraído com SC-CO₂ a 35 MPa e 40 °C. Enquanto a acidez do óleo obtido com hexano a 20 h foi de 33,8%. Nodar *et al.* (2002) determinaram 0,8% (% ác. Oléico) de acidez para o óleo de soja extraído com SC-CO₂ a 30 MPa e 40 °C. Bozan e Temelli (2003) reportaram um maior conteúdo de AGL do óleo de amapola extraído com SC-CO₂ nas condições de extração de 50 °C/35 MPa e 50 °C/55 MPa (19,3 e 25,9 g/kg, respectivamente) do que aquele obtido com solvente (18,6 g/kg).

3.4 Solubilidades dos Óleos Vegetais em SC-CO₂

Os fatores mais importantes que afetam a solubilidade dos óleos vegetais em SC-CO₂ são a temperatura e a pressão. Tais fatores afetam as propriedades físicas do óleo e a densidade do solvente, conseqüentemente, a solubilidade do óleo. Estas tendências da

pressão e da temperatura são devido aos efeitos competitivos da temperatura na densidade do solvente e na pressão do vapor do óleo (King e Bott, 1993; Gaspar *et al.*, 2003).

Ao redor do ponto crítico do CO₂ (31 °C e 7,38 MPa) um aumento da temperatura pode conduzir a uma mudança grande na densidade do CO₂, resultando uma diminuição da solubilidade do óleo. Embora em pressões mais elevadas, na mesma mudança de temperatura tem um efeito menor da densidade do CO₂. Neste caso, o incremento na pressão de vapor do óleo é mais importante que a diminuição da capacidade do solvente devido a sua densidade reduzida. Isto está relacionado com os fenômenos de cruzamento observados geralmente para óleos vegetais. Conseqüentemente, acima da pressão do cruzamento a solubilidade do óleo aumenta com pressão e temperatura em CO₂.

Este comportamento retrógrado foi relatado por outros autores, para o óleo de palma (Markon *et al.*, 2001), óleo de noqueira (Salgin e Salgin, 2006), óleo de linhaça (Bozan e Temelli, 2002), óleo de caroço de pêsego (Özkal *et al.*, 2006), óleo de farelo de painço (Devittori *et al.*, 2000), óleo de amendoim (Goodrum e Kilgo, 1987), e óleo de canola (Fattori *et al.*, 1988).

Além das condições de processos, as propriedades dos óleos tais como a massa molecular e a polaridade, também afetam a solubidade. Os lipídios polares são menos solúveis em SC-CO₂. (Güclü-Üstündağ e Temelli, 2000). Os ácidos graxos livres, mono- e diglicerídeos são mais solúveis em CO₂ do que os triglicerídeos (Shen *et al.*, 1997). A solubilidade dos mono- e diglicerídeos estão entre os ácidos graxos livres e os triglicerídeos (Sovová *et al.*, 2001). Os triglicerídeos de cadeia curta e ácidos graxos de baixa polaridade são mais solúveis em SC-CO₂ e podem ser facilmente removidos dos materiais (Hassan *et al.*, 2000).

O grau de insaturação pode afetar a solubilidade, porém a massa molecular é o fator mais importante que afeta à solubilidade do que o grau de insaturação (Yu *et al.*, 1994). Güçlü-Üstündağ e Temelli (2000) indicaram que o ácido oléico é mais solúvel do que o ácido esteárico a 35 °C devido a uma diminuição do ponto de fusão como resultado da dupla ligação presente no ácido oléico.

Tem-se estudado a solubilidade de alguns óleos vegetais. Por exemplo, as solubilidades do óleo de caroço pêssego foram determinadas por Özkal *et al.* (2006), relatando valores de 6,7 e 7,6 g/kg de CO₂ a 30 MPa em 40 e 60 °C, respectivamente. Para o óleo de canola foram 3,23 e 7,56 g/kg de CO₂ a 40 °C em 20 e 30 MPa, respectivamente (Fattori *et al.*, 1988).

As solubilidades relatadas para o óleo de linhaça foram de 7,3 e 8,2 g/kg de CO₂ a 35 MPa em 50 e 70 °C, respectivamente (Bozan e Temelli, 2002). A 40 °C, a solubilidade do óleo de noz aumentou de 15,65 g/kg para 19,84 g/kg a quando a pressão foi aumentada de 30 para 40 MPa. A 60 °C as solubilidades passaram de 11,9 para 28,72 g/kg de CO₂, respectivamente (Salgin e Salgin, 2006). A tabela 3.7 mostra valores de solubilidade de óleos de algumas sementes.

Tabela 3.7 Solubilidades de óleos de algumas sementes.

T (°C)	P (MPa)	Solubilidade (g/kg)		
		Girassol ^(a)	Milho ^(a)	Amaranto ^(b)
40	10	-	-	0,86
	20	4,5	3,5	3,69
	25	5,9	5,4	4,41
	30	7,8	8,7	5,76
	35	9,8	10,7	
60	10	-	-	0,44
	20	1,9	1,7	2,60
	25	3,6	3,9	5,31
	30	7,2	7,5	7,44
	35	9,8	11,4	

Fonte: ^(a) Solubilidade do óleo de semente de girassol e milho (Soares *et al.*, 2007).

^(b) Solubilidade do óleo de Amaranto (Westerman *et al.*, 2006).

3.4.1 Correlação para a Predição da Solubilidade

Há duas aproximações comuns ao correlacionar ou prever a solubilidade. Aproximações teóricas usando equações de estado e aproximações empíricas. A modelagem termodinâmica usando equações de estado para predição de solubilidade de triglicerídeos não tem sido eficiente para representar o equilíbrio de compostos com alta massa molecular como os triglicerídios (Yu *et al.*, 1994). Conseqüentemente, equações semiempíricas ou empíricas são geralmente usadas para correlacionar dados de solubilidade nestas situações.

Devido à dependência da solubilidade pela densidade de CO₂, a qual é altamente sensível a mudanças de pressão e temperatura na zona próxima do ponto crítico,

a solubilidade dos óleos é correlacionada em função da densidade de SC-CO₂ puro e da temperatura. Uma das equações geralmente usadas para correlacionar o comportamento da solubilidade dos óleos (Güçlü-Üstündağ e Temelli, 2000; Sovová *et al.*, 2001) foi proposto por Chrastil (1982). De acordo com Chrastil, as moléculas do soluto se associam com as moléculas do fluido supercrítico com a formação de um complexo que está em equilíbrio com o fluido. Assim pode-se calcular a concentração de equilíbrio. Neste modelo parte-se do princípio no qual uma molécula de um soluto A se associa com k moléculas do solvente (fluido supercrítico) B, para formar uma molécula do complexo AB_k em equilíbrio com o sistema. Na equação 3.1 tem-se a existência de uma relação linear entre o logaritmo da solubilidade com o logaritmo da densidade do SC-CO₂ puro e com o inverso da temperatura absoluta.

$$S = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (3.1)$$

Onde S é a solubilidade (kg/m³), ρ é a densidade do CO₂ (kg/m³) e T é temperatura (K). O parâmetro k é a constante de equilíbrio (número de associação). A constante a depende do calor total da reação (entalpia de vaporização e solvatação do soluto) ($a = \Delta H/R$) mostrando a dependência da temperatura na solubilidade, a densidade constante. A constante b depende da massa molecular do soluto, do solvente (SC-CO₂) e da constante de associação (k). Güçlü-Üstündağ e Temelli (2000) estimaram as constantes da equação de Chrastil para diferentes tipos de óleo, utilizando dados publicados na literatura. A Tabela

3.8 mostra as constantes e escalas experimentais dos dados para a monoleína, a dioleína e a trioleína.

Tabela 3.8 Constantes da equação de Chrastil para diferentes tipos de óleos.

Óleo	Constantes			Faixa de Temperatura (°C)	Faixa de Pressão (MPa)	R ²
	<i>k</i>	<i>a</i>	<i>b</i>			
Monoleína	10,68	-7925	-45,8	35-60	10,4-30,9	0,828
Dioleína	10,48	-4601	-54,3	50-60	15,1-30,9	0,996
Trioleína	10,28	-2057	-61,5	25-60	7-31	0,934

Fonte: Güçlü-Üstündağ e Temelli (2000).

Del Valle e Aguilera (1988) propuseram uma modificação na equação de Chrastil para a predição da solubilidade de óleos vegetais. Estes autores introduziram uma correção empírica para a variação do ΔH_{vap} com a temperatura. O modelo foi validado com dados disponíveis na literatura para óleos de girassol, soja e algodão. Em uma faixa global de temperatura de 20 a 80 °C e pressões na faixa de 15,1 a 103,3 MPa. As solubilidades dos óleos vegetais comportam-se linearmente até concentrações de 100 kg/m³. O modelo gerado por estes autores através de uma análise de regressão linear multivariável é da forma:

$$S = \rho^{10,724} \exp\left(-\frac{18708}{T} + 40,361 + \frac{2186840}{T^2}\right) \quad (3.2)$$

Onde S é a solubilidade em (kg/m³), ρ é a densidade do solvente em (kg/dm³) e T é a temperatura em (K).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matéria-Prima

As sementes de Sacha inchi foram adquiridas no Instituto Nacional de Investigação Agropecuária do Peru, situada na cidade de Tingo María (Perú). Foram observadas as dimensões externas das sementes, as quais foram: comprimento, largura e espessura. Utilizou-se 20 unidades, escolhidas aleatoriamente.

4.1.1 *Preparação da Amostra*

As amostras foram processadas no laboratório EXTRAE/DEA-UNICAMP. As sementes foram selecionadas, descascadas manualmente e moídas em um moinho MA-340 (Marconi, São Paulo, SP) para sua posterior determinação de:

- Granulometria, por processo de peneiragem.
- Umidade: secagem em estufa (Estufa a vácuo MA 030/12 Marconi, equipado com bomba de vácuo MA-058) até peso constante (AOCS, 1993).

4.1.2 *Determinação da Granulometria*

As sementes moídas foram introduzidas em um jogo de peneiras da série padrão de Tyler de 9 a 48 meshes. A distribuição granulométrica foi realizada através de um agitador magnético de peneiras (Bertel, São Paulo, SP). A determinação de granulometria para o desenvolvimento deste estudo pode ser observada na tabela 4.1. Três frações foram

separadas: 16 e 24 mesh Tyler ($0,71\text{ mm} \leq [\bar{d}_i] \leq 1,0\text{ mm}$); 24 e 32 mesh Tyler ($0,50\text{ mm} \leq [\bar{d}_i] \leq 0,71\text{ mm}$); 32 e 48 mesh Tyler ($0,3\text{ mm} \leq [\bar{d}_i] \leq 0,5\text{ mm}$) para o estudo do efeito de tamanho de partícula na extração supercrítica. Também foi feita a granulometria da torta de prensagem para a determinação da curva de extração. Foram utilizadas as partículas de tamanhos 16, 24 e 32 meshes, visto que, o objetivo foi o conhecimento do diâmetro médio (\bar{d}_i), e o diâmetro médio geométrico das partículas (d_{mg}). Para tanto, o método ASAE S319.3, recomendado pela ASAE Standards (1998) foi utilizado na seguinte equação:

$$d_{mg} = \log^{-1} \left[\frac{\sum_{i=1}^n (w_i \log \bar{d}_i)}{\sum_{i=1}^n w_i} \right] \quad (4.1)$$

Onde, $\bar{d}_i = (d_i \cdot d_{i+1})^{0,5}$,

d_i : abertura nominal da i-ésima peneira (mm);

d_{i+1} : abertura nominal da peneira maior que a i-ésima peneira (mm);

w_i : massa do material retido na i-ésima peneira.

Tabela 4.1 Especificações do tamanho de partícula das frações trituradas de Sacha inchi

Tamanho de Partícula	Abertura $d_i - d_{i+1}$ (mm)	\bar{d}_i (mm)	Fração de massa	d_{mg} (mm)
1 (24-16 mesh)	0,71-1,00	0,842	11,20	0,716
2 (32-24 mesh)	0,50-0,71	0,595	9,92	
3 (48-32 mesh)	0,30-0,50	0,387	-	

4.2 Extração com CO₂ Supercrítico

4.2.1 Sistema Experimental de Extração Supercrítica

A representação esquemática do sistema de extração supercrítica (*Lab. EXTRAE, Unicamp, Brasil*) usado neste estudo está mostrado na figura 4.1. O sistema consta de um cilindro sifonado de CO₂ com capacidade de 36,9 litros (1), válvulas tipo agulha da *Autoclave Engineers* (2, 4, 9, 11, 15 e 17), manômetros tipo Bourdon *Record* (3, 10 e 13), Trocador de Calor *Suprilab* (5), Banho de Refrigeração Modelo 1210 – 30 Cole Parmer Instrument (6), camisa (7) e bomba de alta pressão modelo AA 100S - Eldex Metering Pump (8) Reservatório *Suprilab*, capacidade 100 mL, pressão máxima 450 bar (12), Extrator *Suprilab*, 50 mL de capacidade, válvula micrométrica (16), Cuba termostatzada *Suprilab*, dimensões 30x40x100 cm (18 e 20), Bomba Peristáltica Pump System – Cole Parmer Instrument Company (19), coletor de extrato (21), Medidor de vazão (Flow-Cole Parmer Instrument Company) (22) totalizador de volume Lao- G1 (Ind. BRAS.) (23).

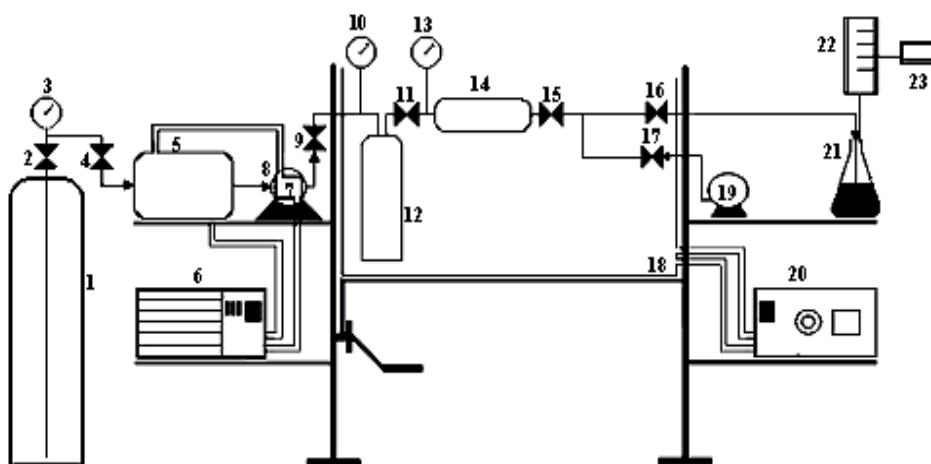


Figura 4.1 Sistema experimental de extração supercrítica.

4.2.2 *Procedimento Experimental*

Os experimentos foram realizados no laboratório EXTRAE/DEA (UNICAMP-Campinas/SP.- Brasil) utilizando-se o sistema de Extração Supercrítica mostrado na Figura 4.1. O procedimento nas extrações realizadas neste trabalho envolveu basicamente o bombeamento do dióxido de carbono (99,95%, White Martins) ao extrator, onde entrou em contato com o material a ser extraído, sob as condições desejadas de pressão e temperatura. A pressão foi controlada por uma válvula micrométrica e a temperatura por um termostato (± 1 °C). O extrator foi aquecido em um banho termostatizado por um trocador de calor.

Para execução das extrações, aproximadamente 3,5 g da amostra foram empacotadas no extrator por onde escoou o dióxido de carbono supercrítico. Os extratos foram coletados para sua pesagem e o volume correspondente do CO₂ que passou através do extrator foi determinado por um equipamento que mede a vazão a pressão e temperatura atmosférica. Os extratos foram coletados e armazenados a -5 °C para sua análise. Após a extração fez-se uma lavagem com hexano na tubulação localizada entre a válvula de saída do extrator e a válvula de expansão do coletor para remover todo o óleo retido nessa região. O hexano foi deixado em contato com as superfícies interiores da tubulação por aproximadamente 5 minutos antes de ser retirado com ajuda de uma bomba peristáltica. As soluções obtidas nas lavagens foram coletadas e os óleos separados subsequentemente do solvente utilizando uma estufa com vácuo para sua pesagem. Este peso foi adicionado à aquele do óleo obtido diretamente no coletor para determinar o rendimento de extração. Após lavagem, as válvulas de saída foram reabertas e a extração foi recomeçada por um período adicional estabelecido e definido para construir a curva de extração sob as condições de pressão e temperatura estabelecidas.

O efeito do tamanho de partícula médio (0,84, 0,59, e 0,38 mm) foi estudado inicialmente, na pressão de extração de 30 MPa, temperatura de 40 °C e uma vazão de 1,5 L de CO₂/min, até completar 400 L de CO₂. Os efeitos da pressão e temperatura no rendimento de extração foram estudados utilizando o método dinâmico, neste caso a extração das sementes foi feita em condições de 40, 50 e 60 °C de temperatura, pressão de 30 e 40 MPa, tamanho de partícula média (0,84 mm) e uma vazão de 1,5 L de CO₂/min. Neste caso o equipamento foi operado em forma dinâmica extraindo continuamente o óleo até completar 400 L de CO₂ onde cada experimento foi realizado em triplicata. Os efeitos de pressão (30 e 40 MPa), e de temperatura (40 e 60 °C) foram investigadas nas amostras da torta de prensagem para determinar a curva de extração e o rendimento da extração supercrítica do óleo.

4.3 Solubilidade do Óleo de Sacha inchi em CO₂ Supercrítico

4.3.1 Sistema Experimental

A representação esquemática do sistema para a medida da solubilidade em SC-CO₂ (*Lab. EXTRAE, Unicamp, Brazil*) usado neste estudo está mostrado na figuras 4.2. O sistema consta de um cilindro sifonado de CO₂ (1), válvulas tipo agulha da Autoclave Engineers (2, 4, 9, 11, 15 e 18), manômetros tipo Bourdon Record, (3, 10 e 13), Trocador de Calor *Suprilab* (5) Banho de Refrigeração Modelo 1210 – 30 – Cole Parmer Instrument (6), camisa (7) e Bomba de alta pressão HPLC modelo AA 100S - Eldex Metering Pump (8) e Reservatório *Suprilab* (12), Extrator *Suprilab* de 100 mL (14), Coletor (16), válvula tipo agulha (17), Banho Termostatizado *Suprilab* (19), Bomba Peristáltica Pump System –

Cole Parmer Instrument Company (20), feito em aço inoxidável 316 e 1/4" de diâmetro interno e coletor de extrato (21), Trocador de calor (22).

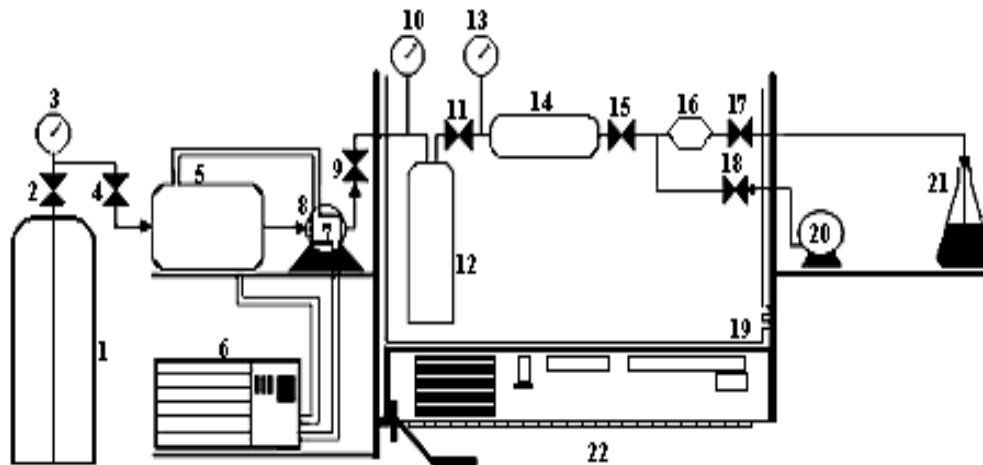


Figura 4.2 Sistema experimental para medição de solubilidade

4.3.2 Procedimento Experimental

4.3.2.1 Medida da Solubilidade (Método estático)

A solubilidade foi determinada a 40 e 60 °C e com pressões de 10 a 40 MPa; cada condição de medição foi executada em triplicata. Para execução da medição de solubilidade, misturou-se aproximadamente 10 g de óleo a esferas de vidro em quantidade suficiente para ocupar todo o interior do extrator (extrator 14, Figura 4.2) formando um leito fixo por onde se promove o contato entre o óleo com o CO₂ supercrítico, na forma estática e em condições pré-estabelecidas de temperatura e pressão, até que o sistema atinja o estado de equilíbrio. A temperatura foi controlada pelo banho termostatizado (19) e o

controle da pressão, pelo acionamento da bomba de alta pressão (8), mantendo as válvulas (11 e 15) fechadas. Após atingir o equilíbrio, parte do extrato (do extrator 14) é transferida ao coletor (16) de volume conhecido (aproximadamente 5,2 mL). O coletor é despressurizado abrindo-se cuidadosamente a válvula (17) e coletando-se a amostra em um frasco (21). Após a despressurização, a válvula (18) é aberta e o interior do coletor é lavado, escoando um solvente líquido adequado por meio de uma bomba peristáltica (20).

4.3.2.2 Cálculo da Densidade do Dióxido de Carbono

Como a fase leve do equilíbrio para os sistemas em estudo é pouco concentrada em soluto, pode-se considerar que as propriedades desta fase leve são iguais às do CO₂ puro. No caso, os valores de densidade do CO₂ nas diferentes condições de temperatura e pressão foram calculados através de um programa computacional que utiliza a equação de Huang *et al.* (1995), a qual reproduz valores experimentais da IUPAC (Angus *et al.*, 1976).

4.3.2.3 Cálculo da Solubilidade

A quantidade total de óleo da amostra foi medida após remoção do solvente por secagem. O cálculo da solubilidade em massa do soluto por massa de solução (equação 4.2) fica:

$$\bar{Y} = \frac{M_0}{V_C} \cdot \left[\frac{1}{\rho} \right] \quad (4.2)$$

Onde:

\bar{Y}	= Solubilidade em g soluto/g de CO ₂
M ₀	= Massa total (g) de óleo, após secagem em estufa.
V _c	= Volume do coletor (mL)
ρ	= Densidade do CO ₂ (g/mL) nas condições operacionais (T,P).

4.3.2.4 Correlação dos Dados Experimentais de Solubilidade

A equação de Chrastil (Equação 3.1) foi usada para correlacionar os dados experimentais. Este modelo foi adotado devido a sua eficiência na correlação da solubilidade de triglicerídeos e de seus derivados em SC-CO₂.

4.4 *Extração com Solvente Orgânico*

Para a extração com solvente utilizou-se um aparelho Soxhlet de 500 mL usando o método descrito pela AOCS (1997): Foram pesados 5 g da mostra em uma balança (BEL *Ingeneering* U Mark 210) utilizando vidro de relógio. O material foi transferido para o cartucho de extração e coberto com um pedaço de algodão desengordurado e levemente umedecido de hexano (85 % HPLC/spectro HS-2722, USA). A amostra foi coberta no cartucho, com este pedaço de algodão. As extrações foram realizadas em um período de 20 horas. Neste período de tempo, foram observados de 6 a 8 sifonagens do solvente por hora na câmara de extração. A temperatura foi mantida constante no aparelho extrator, dentro da faixa de ebulição de hexano (68-70 °C). Após o resfriamento filtrou-se e evaporou-se a solução em estufa (Estufa a vácuo MA 030/12 Marconi, equipado com bomba de vácuo MA-058) até peso constante. Após o término de

período de extração o óleo foi coletado em recipientes de vidro e armazenado à temperatura de aproximadamente -5°C em freezer doméstico (Cônsul, modelo 220, São Paulo, SP) para evitar alterações oxidativas incontroláveis. Os óleos foram descongelados apenas no momento das análises.

4.5 *Extração por Pressagem a Frio*

A extração por pressão a frio, foi realizada na Planta Piloto (DTA/FEA-UNICAMP) onde as sementes de Sacha inchi foram espremidas por uma prensa hidráulica marca CHARLOTT LTDA. Nº. 5991, com capacidade de 60 Ton. No processo as sementes foram esmagadas, causando a drenagem do óleo para fora da prensa. O processo de extração mecânica do óleo de Sacha inchi compreendeu as fases de:

- **Limpeza da semente:** As sementes processadas foram selecionadas ficando livres de matérias estranhas que pudessem prejudicar os equipamentos e reduzir o rendimento de óleo.
- **Descascamento de sementes:** Foi feita manualmente utilizando quebradores.
- **Pesagem:** Foi realizada antes e depois da prensagem utilizando uma balança analítica para controle do rendimento obtido.
- **Prensagem:** Utilizou-se pressão para expulsão do óleo. A prensagem foi realizada de forma contínua onde a massa foi comprimida por um eixo helicoidal que gira dentro de um recipiente com aberturas por onde saiu o óleo.

4.6 Métodos Analíticos

- **Composição do óleo em ácidos graxos:** Utilizou-se o método Ce 1f-96 (AOCS, 1997). O preparo dos ésteres metílicos foi através do método Ce 2-66 (AOCS, 1997). As condições de operação do cromatógrafo foram: Cromatógrafo Gasoso Capilar CGC Agilent 6850 Series GC System, dotado de coluna capilar DB-23 AGILENT (50% cyanopropyl)- methylpolysiloxane, dimensões 60 m, f int:0,25 mm, 0,25 µm filme. Temperatura do forno – 195 °C – 20 min, 195 – 215 °C (5 °C/min), 215 °C – 16 min; temperatura do detector: 280 °C; temperatura do injetor: 250 °C; gás de arraste: Hélio; split: 1:50.
- **Índice de saponificação:** Utilizou-se o método recomendado pela AOCS Cd 3c - 91 (AOCS, 1993).
- **Índice de Iodo:** Utilizou-se o método Cd 1-25 (AOCS, 1993).
- **Ácidos graxos livres:** Utilizou-se o método AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1993).
- **Determinação de toroferóis e tocotrienóis:** Utilizou-se o método Ce 8-89 (AOCS, 1993). por cromatografia Líquida de alta eficiência (HPLC) nas condições de operação: Cromatógrafo Perkin Elmer SERIES 200. Detector UV/Visível Perkin Elmer LC 290. Comprimento de Onda – 292 nm. Coluna: Merck 250 x 4 mm Li Chrosorb Si 60. Fase Móvel-Hexano/Isopropanol (99/1). Fluxo: mL/min. Volume Injetado-20µL. Solvente amostra: Hexano PA. Todas as determinações foram realizadas em triplicata e mostraram uma variação menor de 2%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As sementes de Sacha inchi foram inicialmente caracterizadas quanto ao teor de umidade e de lipídeos. Considerando que o hexano extrai todo material graxo (lipídeos e componentes minoritários do óleo), o óleo extraído com hexano em soxhlet foi adotado como referência para comparação. Neste óleo mediu-se os AGL e os índices de iodo e saponificação, a composição em ácidos graxos e em tocoferóis. As sementes assim caracterizadas foram direcionadas à extração supercrítica e feita de duas maneiras: a partir das sementes trituradas e a partir da torta proveniente de uma extração por prensagem a frio. O rendimento de extração foi obtido em função da granulometria em uma condição fixa de temperatura e pressão e em função da temperatura e pressão de processo mantendo uma granulometria fixa. Mediu-se também a solubilidade do óleo em dióxido de carbono supercrítico a 40 e 60 °C e pressões de 10, 20, 30 e 40 MPa. Por fim comparou-se o óleo extraído pelos diferentes processos de extração.

5.1 Caracterização das Sementes de Sacha inchi

A análise descritiva das dimensões da semente, do teor de umidade e de lipídios encontra-se na Tabela 5.1. A Tabela 5.2 reúne os dados referentes à caracterização do óleo obtido por extração com hexano. O teor de óleo e a composição em ácidos graxos estão de acordo com os valores reportados por Hamaker *et al.* (1992), que obteve 54% de óleo com composição de 4,5% de ácido palmítico (C 14:0), 3,2% de ácido esteárico (C 18:0), 9,6% de oléico (C 18:1), 36,8% de linoleico (C 18:2) e de 45,2% de linolênico (C 18:3), no

entanto discorda quanto aos tocoferóis, pois estes autores reportaram 3,8 a 6,3 mg/100 g de α -tocoferol, o qual não foi detectado neste estudo. O γ - e δ -tocoferol foram os antioxidantes predominantes no óleo de Sacha inchi (238,72 mg/100 g) encontrados neste trabalho. O óleo de Sacha inchi é um dos mais ricos em ácidos graxos insaturados, perfazendo aproximadamente 93% do total, e em particular contém 50% de ácido linolênico, fazendo com que este óleo talvez seja entre os conhecidos, o que contém triglicerídeos com maior concentração de ácido graxo ω -3. Esta composição o torna especial para uso como suplemento alimentar. A primeira vista, por apresentar alta concentração de poliinsaturados, este óleo poderia ser bastante instável à oxidação, no entanto os resultados mostraram um elevado teor de tocoferóis que possibilita a sua estabilização. A literatura relata que os dois tocoferóis presentes no óleo são os que possuem maior atividade antioxidante seguindo a seguinte ordem decrescente: $\gamma > \delta > \beta > \alpha$ -tocoferol (Chow e Draper, 1974). Um relato completo da análise quantitativa dos tocoferóis realizada sobre todos os óleos obtidos por diferentes métodos encontram-se disponíveis para consulta em anexo, tanto para os tocoferóis e tocotrienóis nas tabelas 8.7 ao 8.18. Tais valores foram quantificados por cromatografia gasosa e estão representados nos cromatogramas das Figuras 8.1 a 8.7.

Tabela 5.1 Caracterização das sementes de Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.).

Características	
Comprimento (mm)	19,65 \pm 1,28
Largura (mm)	16,99 \pm 0,72
Espessura (mm)	8,93 \pm 0,67
Umidade (%)	4,38 \pm 0,04
Teor de Lipídeos (%)	54,3 \pm 2

Tabela 5.2 Caracterização de óleo das sementes de Sacha inchi.

ÓLEO BRUTO	
Índice de Iodo (cg de I₂/g de óleo)	198,00
Índice de Acidez (% como ác Linolênico)	2,98
Índice de Saponificação (mg KOH/g de óleo)	193,00
Composição em ácidos graxos	
Ácido Palmítico (C16:0)	4,24
Ácido Esteárico (C18:0)	2,50
Ácido Oléico (C18:1)	8,41
Ácido Linoléico (C18:2)	34,08
Ácido Linolênico (C18:3)	50,41
Ácido Gadoléico (C20:1)	0,16
Tocoferóis (mg/100 g)	
γ-Tocoferol	113,77
δ-Tocoferol	124,95
Totais Tocoferóis	238,72

A concentração de 238,72 mg/100 g é bastante elevada se compararmos com outros óleos. O óleo de palma bruto possui aproximadamente 108 mg/100 g, o de soja 96 mg/100 g. Na prensagem a frio, o teor de óleo de 54,32% das sementes foi reduzido a 13,82% na torta final, que representa 47% de rendimento de extração em termos de massa de óleo em g por 100 g de sementes, ou 86,5% de rendimento (recuperação) em termos do total de óleo extraído.

5.2 Extração Supercrítica de Óleo de Sacha inchi

5.2.1 Efeito do Diâmetro de Partícula na Extração Supercrítica das Sementes Trituradas.

As sementes trituradas e separadas em três frações de tamanhos diferentes (Tabela 4.1), foram usadas para extração do óleo com dióxido de carbono supercrítico na condição de 30 MPa, 40 °C e vazão de 1,5 L de CO₂/min. As curvas de extração estão representadas na Figura 5.1 e os rendimentos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Rendimento da Extração Supercrítica a diferentes diâmetros de Partícula nas mesmas condições de extração (30 MPa, 40 °C e 1,5 L de CO₂/min).

P(MPa)	T (°C)	Diâmetro de partícula (mm)	Rendimento de óleo (%) ¹	Rendimento de óleo (%) ¹	Média (%)	Recuperação (% do óleo total) ²
30	40	0,84	43,75	43,35	43,55	80,17
		0,60	44,69	35,54*	44,69	82,27
		0,39	45,44	44,30	44,87	83,60

¹Rendimento do óleo (g de óleo/100 g da amostra), utilizando 400 L de CO₂ (~ 0,64 kg).

²Tomando como referência o óleo total extraído por solvente (54,32 %).

*Foi desconsiderado devido a possíveis erros experimentais.

Pôde-se verificar um pequeno aumento no rendimento de extração com a diminuição do tamanho das partículas, indicando que quanto menor for a partícula, mais fácil é o acesso do solvente ao óleo, o que proporciona um rendimento maior para uma extração com tempo fixo, o qual influencia na duração dos períodos de extração. Em todas as curvas (Figura 5.1), verifica-se a ocorrência de dois períodos de extração. O primeiro período é caracterizado pela extração do soluto mais acessível ao solvente, encontrado na camada superficial das partículas. A taxa de extração então diminui (etapa de transição) e um segundo período, que é caracterizado pela extração de soluto do interior das partículas.

Esta etapa de difusão intra-partícula é a etapa mais lenta e, desta forma, a taxa de extração neste período é menor. Ao se observar o resultado verifica-se que em um

primeiro momento todas as curvas de extração possuem taxas iguais, independentes da granulometria; com valor aproximado de (0,02 g/min) ou 8 g de óleo por kg de CO₂ (quantidade de óleo extraído/quantidade de solvente utilizado) e que depois diminui até anular. A diferença entre as curvas é que a transição de uma taxa de extração (primeiro período) para outra (segundo período) vai depender da granulometria

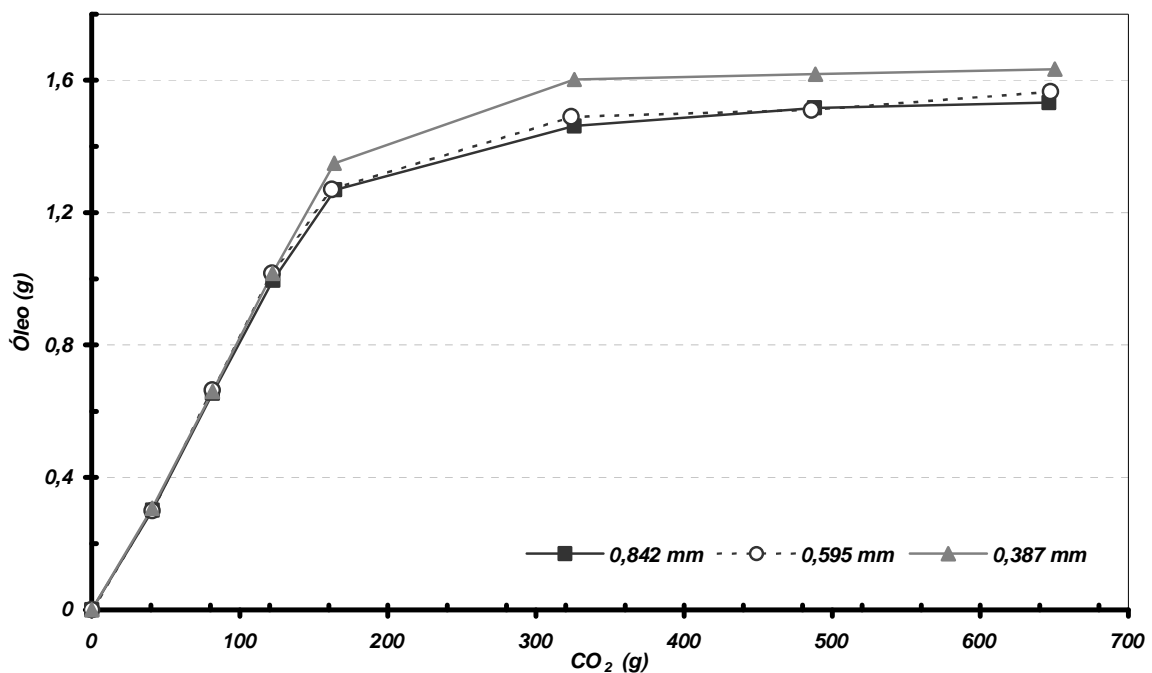


Figura 5.1 Efeito do diâmetro de Partícula na taxa de Extração de Óleo de sementes *Sacha inchi* (*Plukenetia volubilis* L) a 30 MPa e 40 °C a uma vazão de 1,5 L CO₂/min (Tabelas 8.1-8.3, ANEXOS)

O diâmetro de partícula está intimamente relacionado com a desaceleração da taxa de extração, pois quanto maior o diâmetro de partícula menor será a área superficial do leito, tendo-se uma menor quantidade de óleo acessível ao solvente e maior caminho para a extração via difusão molecular no interior da matriz.

Na Figura 5.1, verifica-se que nas curvas de extração obtidas com partículas de 0,84 e 0,595 mm de diâmetro, o período de extração decrescente começa antes que na curva com partículas de 0,387 mm. O maior rendimento de extração 44,87% (óleo extraído/100 g de semente) foi obtida com diâmetros de partícula de 0,387 mm, que representa o 83,60% do óleo total disponível (do total extraído com hexano em Soxhlet).

5.2.2 *Efeito da Pressão e Temperatura no Rendimento da Extração Supercrítica a partir das Sementes Trituradas*

Amostras de sementes de Sacha inchi trituradas com diâmetro de partícula de 0,84 mm foram adotadas para o estudo e usadas nas extrações a 30, 40 e 50 °C e nas pressões de 30 e 40 MPa. A Tabela 5.4 reúne os resultados de extração obtidos usando 400 L de CO₂ (medido nas condições ambientes de aproximadamente 0,093 MPa e 32 °C).

Tabela 5.4 Rendimento global de extração de óleo das sementes de Sacha inchi com diâmetros de partícula de 0,84 mm (Vide Tabela 8.4, ANEXOS)

T (°C)	Pressão (MPa)	Rendimento g óleo/100 g sementes	Recuperação do óleo (% do total)
40	30	43,58 ± 0,28	80,23 ± 0,52
	40	45,73 ± 0,89	84,18 ± 1,64
50	30	41,92 ± 0,19	77,14 ± 0,35
	40	46,44 ± 0,52	85,49 ± 0,95
60	30	44,68 ± 0,69	82,25 ± 1,28
	40	50,12 ± 0,62	92,27 ± 1,14

O rendimento de extração aumenta com o aumento de pressão a temperatura constante e aumenta com aumento de temperatura a pressão constante, exceto na condição de 50 °C e 30 MPa onde o rendimento foi menor. O rendimento máximo (g óleo extraído/100 g de semente) do óleo obtido por SC-CO₂ foi de 50,12% que representa 92,27% do óleo total disponível (determinado pela extração Soxhlet), a 60 °C/40 MPa e na vazão de 1,5 L de CO₂/min até completar 400 L. Com esta extração ficamos com uma torta contendo aproximadamente 8,3% de óleo residual.

Encontra-se na literatura resultados similares de extração para diversas sementes. Gómez *et al.* (1996) extraíram 92% do óleo total de sementes de uva a 35 MPa, 40 °C, vazão de 2,0 L de CO₂/min e granulometria com diâmetro médio de 0,75 mm e 180 min de extração. O máximo rendimento de extração do óleo de sementes de amaranto foi de 98,15% obtido a 30 MPa e 50 °C (Westerman *et al.*, 2006). Nodar *et al.* (2002) extraíram 80% do óleo contido nas sementes de soja usando SC-CO₂ a 38 MPa/40 °C, 78% a 30 MPa/40 °C e 64% a 30 MPa/60 °C em 480 min e uma vazão de 1,8 L/min.

Em todas as pesquisas e neste trabalho, o rendimento de extração usando SC-CO₂ foi menor do que aquele obtido usando as técnicas de extração convencional utilizando hexano como solvente. Devido a que o hexano também extrai fosfolipídeos, pigmentos e matéria insaponificável.

Observa-se também na Tabela 5.4 o efeito da temperatura no rendimento de extração a 40 MPa, mostra que o rendimento de extração aumentou de 45,73 para 50,12% por causa do aumento da temperatura de 40 a 60 °C. McHugh e Krukonis (1994) concluíram que a pressões inferiores a 35 MPa a extração é favorecida por temperaturas menores, porém a pressões maiores um aumento na temperatura aumenta a solubilidade e o

rendimento de extração, visto que a pressão de vapor dos triglicerídios passa a ter maior influência que a redução da densidade do solvente, juntamente com as características viscosas. Este comportamento foi relatado por Zhang *et al.* (1995) que determinaram que a quantidade do óleo recuperado da noz-pecã inteiras aumenta com a temperatura a altas pressões. Estes autores obtiveram de 41 a 77% a 40 °C/41,34 MPa e 80 °C/68,90 MPa, respectivamente.

No entanto a 30 MPa, o rendimento diminuiu de 43,58% para 41,92% quando a temperatura passou de 40 para 50 °C, mas a 60 °C o rendimento foi 44,68% similar ao obtido a 40 °C. Isto pode observar-se claramente na Figura 5.2, onde o efeito da temperatura sobre o rendimento de extração é mostrado. O comportamento retrógrado observado a 30 MPa é provavelmente devido aos efeitos competitivos da temperatura na densidade do solvente e na pressão de vapor do óleo. Este comportamento retrógrado é observado para uma determinada faixa de pressão, geralmente próximo das pressões de cruzamento (30-40 MPa) onde a solubilidade dos óleos aumenta com pressão e temperatura.

Westerman *et al.* (2006) determinaram a pressão de cruzamento entre 20 e 30 MPa, para o óleo de semente de amaranto. Entretanto observaram que o rendimento de extração a 20 MPa aumentou com o incremento da temperatura, devido ao aumento da pressão de vapor do óleo. O mesmo comportamento retrógrado foi relatado na literatura para o óleo de amapola relatado por Bozan e Temelli, (2003) óleo de soja (Nodar *et al.*, 2002), óleo de noqueira (Salgin *et al.*, 2006), óleo de linhaça (Bozan e Temelli, 2002).

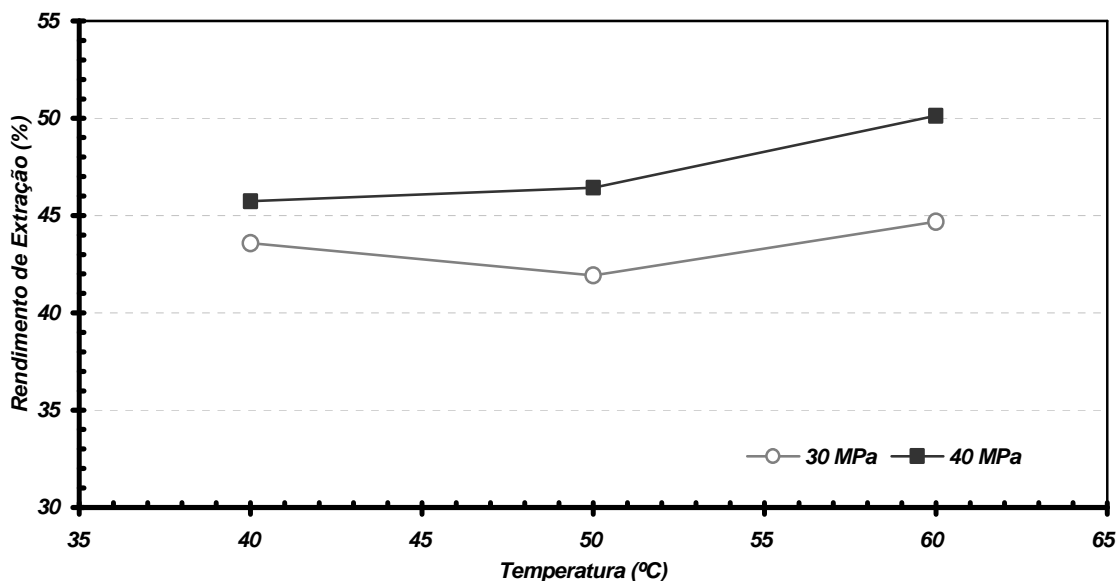


Figura 5.2 Efeito da Temperatura de extração no rendimento do óleo de Sacha inchi em SC-CO₂ a duas pressões (■) 40 MPa e (○) 30 MPa (Diâmetro de partícula, 0,84 mm, vazão de CO₂, 1,5 L/min, 400 L de CO₂ de volume de Extração).

5.2.3 Extração Supercrítica da Torta de Prensagem

A torta proveniente da extração de óleo por prensagem a frio contendo 13,82% de óleo, foi triturada e sua granulometria determinada com a seguinte distribuição de tamanho de partícula de 0,716 mm (diâmetro médio geométrico). A Figura 5.3 mostra as curvas de extração com dióxido de carbono supercrítico, obtidas em duas condições diferentes de temperatura e pressão.

A 30 MPa e 40 °C, obteve-se rendimento de 11,2% (11,2 g de óleo por 100g de torta), que corresponde a 81,7% de recuperação do óleo, ficando a torta com 2,8% de óleo residual. A 40 MPa e 60 °C, obteve-se rendimento de 12,9% (12,9 g de óleo/100g de torta),

que corresponde a 93,4% de recuperação do óleo, ficando a torta com 1,0% de óleo residual.

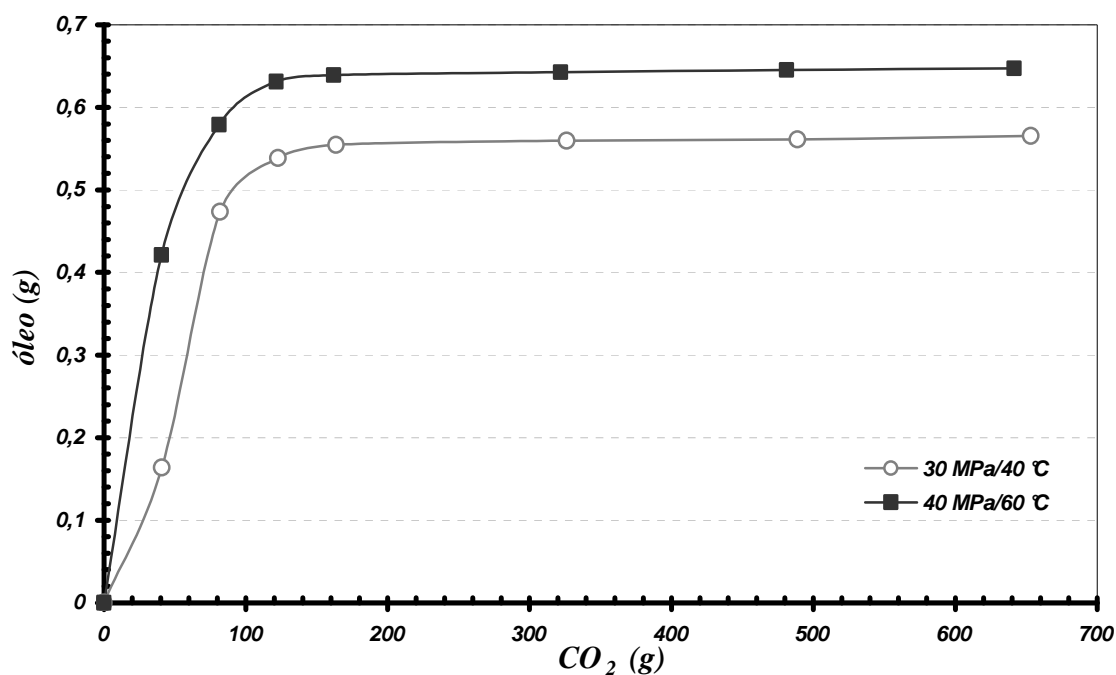


Figura 5.3 Curva de Extração Supercrítica da Torta de Prensagem em duas condições (■) 40 MPa/60 °C e (○) 30 MPa/40 °C (Diâmetro de partícula, 0,716 mm, vazão de CO₂, 1,5 L/min, volume de extração, 400 L de CO₂) (Vide Tabelas 8.5 e 8.6, ANEXOS)

Praticamente todo o óleo é extraído com aproximadamente 150 g de CO₂. Para a curva a 30 MPa e 40 °C, a taxa inicial de extração foi de aproximadamente (0,019 g/min) ou equivalente a 7,7 g/kg de CO₂ e passados 163 g de CO₂ (4^o ponto) extraiu-se aproximadamente 98% do total de óleo que foi extraído até o final e para a condição de 40 MPa e 60 °C, a taxa inicial de extração foi de aproximadamente (0,026 g/min) ou 10,4 g/kg de CO₂ e passados 162 g de CO₂ (4^o ponto) extraiu-se aproximadamente 98,8% do total de

óleo que foi extraído. A taxa de 7,7 g/kg na condição de 30 MPa e 40 °C concorda com o valor de 8 g/kg obtido nas mesmas condições com as sementes trituradas (Figura 5.1).

5.2.4 Comparação do Óleo de Sacha inchi

Na Tabela 5.5, compara-se a composição em ácidos graxos de óleos extraídos com CO₂ supercrítico e de óleos extraídos com hexano. O óleo das sementes de Sacha inchi obtido por SC-CO₂ (40 °C e 30 MPa) e por extração com hexano continha principalmente os ácidos linoléico e linolênico ao redor 34% e 50,4%, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os de Hamaker *et al.* (1992).

Bernardo e Cardoso (2004), não encontraram diferença significativa na análise dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) entre os óleos extraídos com hexano ou por EFS. Devittori *et al.* (2000) também não observaram diferenças significativas nos perfis dos ácidos graxos obtidos por SC-CO₂ e hexano de farelo de painço. Na tabela 5.6 compara-se a qualidade dos óleos extraídos com SC-CO₂ e por solvente, onde não se encontraram diferenças nos índices de iodo e de saponificação.

Tabela 5.5 Composição de ácidos graxos do óleo de Sacha inchi obtido por SC-CO₂ a 40 MPa e 40 °C e por extração com Hexano em Soxhlet.

Métodos de extração	Ácidos Graxos (% do total de ácidos graxos)					
	C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:1
EFS	4,18	2,52	8,43	34,12	50,45	0,14
Soxhlet	4,24	2,50	8,41	34,08	50,41	0,16

Tabela 5.6 Análise Físico-química do óleo de Sacha inchi

Comparação de Qualidade	EFS	Soxhlet
Índice de Iodo (cg de I ₂ /g óleo)	198	198
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	193	193

Na Tabela 5.7 relacionam-se os valores das concentrações de tocoferóis e de acidez obtida nos extratos. O óleo de Sacha inchi contém basicamente γ - e δ -tocoferol. O índice total de tocoferóis extraído com SC-CO₂ do óleo de Sacha inchi variou de 222,25 a 306,82 mg/100g. Excetuando-se a condição supercrítica de 60 °C e 40 MPa, todos os extratos tiveram concentração de tocoferóis superiores aos obtidos por soxhlet e aproximadamente iguais ao da prensagem a frio. Na condição de maior rendimento, a concentração de tocoferóis foi menor. Isto é esperado em vista dos tocoferóis serem mais solúveis em CO₂ do que o óleo, com isso as primeiras frações de extrato são mais ricas em tocoferóis e diminuem continuamente com as subseqüentes frações extraídas.

Tabela 5.7 Conteúdo de Tocoferóis e de AGL do óleo de Sacha inchi obtido por SC-CO₂ por Soxhlet e por prensagem a frio.

Método de extração	Rendimento de extração	AGL (%)	Quantidade de Tocoferóis (mg/100 g)				
			β -T	γ -T	δ -T	δ -T ₃	Total
40 °C/30 MPa	80 %	3,9	-	149,8	140,8	-	290,6
40 °C/40 MPa	84%	-	2,2	149,9	154,7	-	306,8
60 °C/30 MPa	82%	-	-	113,7	144,1	14,3	272,2
60 °C/40 MPa	92%	4,2	-	94,3	111,5	17,0	222,8
Soxhlet	100%	2,9	-	113,7	124,9	-	238,7
Prensagem a frio	86,5%	3,7	-	143,7	134,7	-	278,4

AGL: Ácidos graxos Livres (% como ác Linolênico); T: Tocoferol; T₃: Tocotrienol.

É estabelecido que os fosfolipídios e glicolipídios contidos nos óleos extraídos com solvente são mais elevados do que os óleos extraídos com SC-CO₂ já que estes componentes são pouco solúveis em SC-CO₂. Conseqüentemente, a concentração dos tocoferóis são mais baixas nos óleos extraídos com solvente.

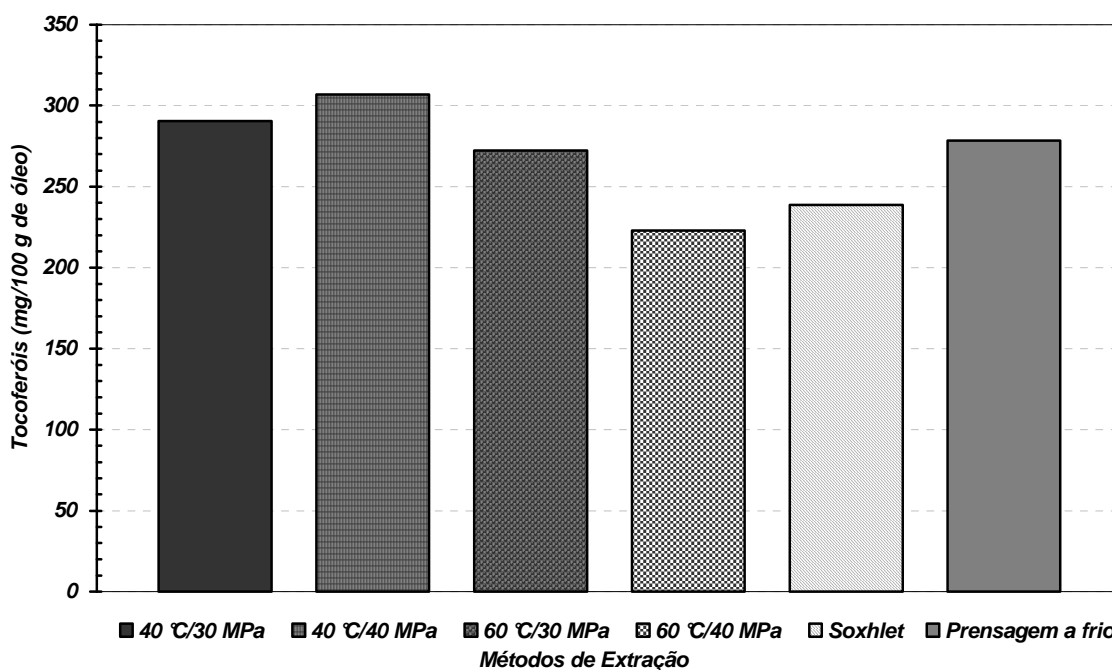


Figura 5.4 Comparação do conteúdo de Tocoferóis do óleo extraído a diferentes condições de EFS, Extração com solvente e Prensagem a frio.

Resultados similares foram relatados por Bozan e Temelli (2003) para o óleo de amapola extraído em diferentes condições de pressão e temperatura, onde o conteúdo de tocoferóis se incrementava com a pressão e diminuía com a temperatura. Estes autores também concluíram que a diferença entre os índices de tocoferóis dos óleos extraídos com SC-CO₂ e hexano poderia ter sido menor se as extrações com SC-CO₂ houvessem

continuado por um período de tempo mais longo para conseguir uma recuperação elevadas de óleo (>70 a 80%), já que os fosfolipídios são extraídos em períodos longos de extração (Friedrich e Pryde, 1984).

Entretanto, houve variabilidade na literatura quanto ao teor de tocoferóis dos óleos extraídos por SC-CO₂ quando comparado a aqueles extraídos com solventes orgânicos. O teor dos tocoferóis em óleo de soja extraído com SC-CO₂ foi encontrado maior do que no óleo extraído com hexano (List e Friedrich, 1985). De igual modo, Bozan e Temelli (2002) pesquisaram os tocoferóis do óleo de linhaça extraído com SC-CO₂ e por solvente onde concluíram que o índice de tocoferóis extraído com solvente (76,4 mg de tocoferóis/100 g de óleo) era maior do que aquele extraído com SC-CO₂ (55,6 mg/100 g o óleo em 70 °C e 55 MPa).

Como são antioxidantes lipossolúveis, os tocoferóis têm um papel importante na estabilidade de PUFAs particularmente para o ácido linolênico. Na ausência de um nível apropriado de tocoferóis como agente antioxidante, pode resultar na formação de radicais livres nos PUFAs e ter um efeito prooxidante significativo, conduzir ao esgotamento substancial do índice de tocoferóis e um nível maior dos produtos oxidantes (Mahan e Arlin, 1996).

A tabela 5.7 mostra o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) do óleo de Sacha inchi obtidos com SC-CO₂, hexano e prensagem a frio. Os AGL dos óleos extraídos com SC-CO₂ a 40 °C/30 MPa e 60 °C/40 MPa foram 3,97 e 4,26% (valores expressos em % ácido linolênico), os quais foram similares com aquele obtido por prensagem a frio (3,75%), e ligeiramente maior do que o teor dos AGL do óleo extraído com hexano (2,98%). Os dados experimentais são apresentados no anexo (Tabela 8.19). Não houve nenhuma diferença

significativa entre os índices de AGL dos óleos obtidos por SC-CO₂ em cada condição e no óleo extraído com solvente.

Bozan e Temelli (2002) compararam o óleo de linhaça extraído com SC-CO₂ e por solvente, onde o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) extraído era similar a aquele óleo extraído com solvente. Não houve diferença significativa ($p>0.05$) entre os índices de AGL dos óleos obtidos por ambos métodos. Estes autores reportaram um maior conteúdo de AGL do óleo de amapola extraído com SC-CO₂ nas condições de extração de 50 °C/35 MPa e 50 °C/55 MPa (19,3 e 25,9 g/kg respectivamente) do que aquele obtido com solvente (18,6 g/kg) (Bozan e Temelli, 2002).

Por outro lado, Eggers (1996) relatou que geralmente há menos AGL nos óleos extraídos com SC-CO₂ comparado aos óleos extraídos com solvente; entretanto, o conteúdo de AGL nos óleos extraídos por SC-CO₂ tem dependência do tipo de semente. Matthäus e Brühl (1999) concluíram que os AGL são fortemente dependentes do óleo da semente em estudo.

5.3 Solubilidade do Óleo de Sacha inchi em CO₂ Supercrítico

Na Tabela 5.8 relaciona-se os valores experimentais de solubilidade obtidas a 40 e 60 °C na faixa de pressão de 10 a 40 MPa. Os resultados mostram que a solubilidade variou de aproximadamente 0,50 a 15 g de óleo/kg de CO₂ a 40 °C e de 0,3 a 17 g de óleo/kg de CO₂ a 60 °C. A tendência observada foi uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura a pressão constante, exceto a 40 MPa, onde a solubilidade aumentou com o aumento da temperatura. Isto está relacionado com os fenômenos que

determinam o ponto de cruzamento da pressão em função da solubilidade, que geralmente é observado em dados de solubilidade de óleos (King e Bott, 1993).

Os valores experimentais foram correlacionados satisfatoriamente pela equação de Chrastil (1982) que dá uma relação linear entre o logaritmo da solubilidade e o logaritmo da densidade do CO₂ supercrítico, a equação pode ser escrita em função da fração mássica na forma:

$$\ln(\bar{Y}) = (k - 1) \ln \rho + \frac{a}{T} + b \quad (5.1)$$

Onde k , a e b são os parâmetros a serem ajustados, ρ a densidade do solvente e \bar{Y} é a solubilidade do óleo em (kg óleo/kg CO₂).

Os dados puderam ser correlacionados na seguinte equação:

$$\ln(\bar{Y}) = 9,4341 \cdot \ln \rho - \frac{4003,3037}{T} + 8,9781 \quad (5.2)$$

Onde: \bar{Y} é a solubilidade em (kg/kg), ρ é a densidade em (kg/m³) e T a temperatura em (K). A partir da equação (5.2), valores de solubilidade foram calculados para 40, 50 e 60 °C e na faixa de pressão de 10 a 50 MPa, englobando as condições experimentais, interpolando valores na temperatura de 50 °C e extrapolando para pressão de 50 MPa.

Tabela 5.8 Solubilidade do óleo de Sacha inchi em CO₂ Supercrítico (Vide Tabelas 8.22 e 8.23, ANEXOS).

T (°C)	Pressão (MPa)	Densidade do CO ₂ (g/mL) ⁽¹⁾	Solubilidade (g óleo/kg CO ₂) ⁽²⁾	Solubilidade Calculada ⁽³⁾
40	10	0,629	0,50 ± 0,16	0,28
	20	0,840	4,39 ± 0,35	4,29
	30	0,910	9,16 ± 0,55	9,14
	40	0,956	14,67 ± 0,63	14,50
	50	0,991	-	20,40
50	10	0,389	-	0,03
	20	0,785	-	3,36
	30	0,871	-	8,98
	40	0,923	-	15,50
	50	0,962	-	22,90
60	10	0,290	0,27 ± 0,25	0,0004
	20	0,725	1,67 ± 0,58	2,30
	30	0,830	7,95 ± 0,69	8,26
	40	0,890	16,64 ± 0,53	15,95
	50	0,933	-	24,90

⁽¹⁾ Densidade do CO₂ calculado com o programa computacional que utiliza a equação de Huang et al. (1995), que reproduz valores da IUPAC (Angus et al., 1976). ⁽²⁾ valores experimentais deste trabalho ⁽³⁾ valores calculados pela equação de Chrastil ajustada aos dados experimentais.

A figura 5.5 mostra que na faixa de 30 a 40 MPa ocorre pontos de cruzamento nas isotermas de solubilidade, indicando que abaixo dessa condição de pressão, o aumento de temperatura a pressão constante promove uma redução no valor da solubilidade, como pode ser constatado a 20 MPa que o valor de solubilidade de 4,39 g/kg a 40 °C é menor que o valor de 1,67 a 60 °C. Acima de 35 MPa ocorre efeito contrário, o aumento de temperatura promove aumento no valor da solubilidade. Isto pode ser visto a 40 MPa, quando o valor de solubilidade aumenta de 14,67 g/kg a 40 °C para 16,64 g/kg a 60 °C.

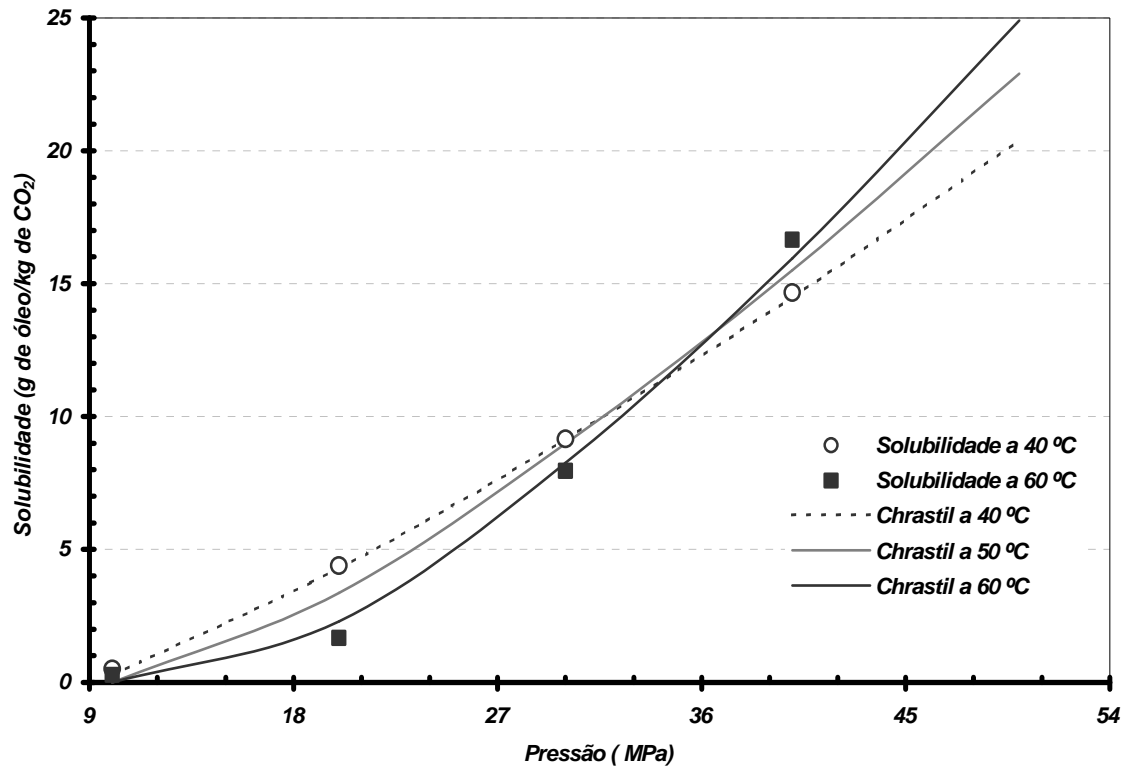


Figura 5.5 Solubilidade de Óleo de Sacha inchi em função da pressão e temperatura.

A razão deste comportamento da solubilidade em função da temperatura e pressão, está relacionada aos efeitos nos valores da densidade do solvente e na pressão de vapor do soluto. Um aumento da temperatura a pressão constante conduz a uma diminuição na densidade do CO_2 , diminuindo o poder de solvatação do solvente, mas por outro lado aumenta a pressão de vapor do soluto. O efeito combinado de ambos determinará o comportamento da variação da solubilidade com a temperatura e pressão (King e Bott, 1993; Gaspar *et al.*, 2003).

Os valores de solubilidade estão relacionados com a composição em ácidos graxos. Na Tabela 5.9 mostra a composição de óleo de milho e de girassol em comparação

com o óleo deste trabalho. A composição destes três óleos é rica em ácidos graxos insaturados de 18 carbonos. A diferença básica do óleo de Sacha inchi é que ele é mais rico em ácido graxo linolênico C 18:3. Na Tabela 5.10 se compara alguns valores de solubilidade para esses óleos.

Tabela 5.9 Composição em ácidos graxos de alguns óleos.

Ácido graxo (%)	Milho ⁽¹⁾	Girassol ⁽¹⁾	Sacha inchi ⁽²⁾
C 16:0	13,10	5,76	4,24
C 18:0	2,98	4,05	2,50
C 18:1	32,50	29,60	8,41
C 18:2	48,20	58,90	34,08
C 18:3	1,20	0,17	50,41
C 20:0	0,65	0,30	-
C 20:1	0,32	0,18	0,16

⁽¹⁾ Soares et al., (2007) ⁽²⁾ Este trabalho.

Tabela 5.10 Comparação de valores de solubilidade em (g/kg) de alguns óleos vegetais.

T (°C)	P (MPa)	Sacha inchi ⁽¹⁾	Girassol ⁽²⁾	Milho ⁽²⁾	Predição ⁽³⁾
40	20	4,3	4,5	3,5	3,5
	30	9,1	7,8	8,7	7,5
60	20	2,3	1,9	1,7	2,2
	30	8,3	7,2	7,5	8,2

⁽¹⁾ Este trabalho ⁽²⁾ Soares et al., (2007) ⁽³⁾ Correlação de Del Valle e Aguilera, (1988).

Os valores de solubilidade da Tabela 5.10 estão na mesma ordem de grandeza, os valores de solubilidade do óleo de Sacha inchi são levemente superiores aos dos óleos de girassol e de milho e a valores preditos pela equação generalizada de Del Valle e Aguilera

(1988). No geral a correlação preditiva de Del Valle e Aguilera prediz a ordem de grandeza de solubilidade de óleos vegetais e está baseada na correlação de dados experimentais de solubilidades disponíveis na literatura para os óleos de soja, girassol, milho e algodão.

Os valores de solubilidade do óleo de Sacha inchi foram maiores do que aqueles relatados para os óleos de sementes de pêssego e canola. A solubilidade do óleo de pêssego foi determinada por Özkal *et al.* (2006) relatando valores de 6,7 e 7,6 g/kg de CO₂ a 30 MPa em 40 e 60 °C, respectivamente. Para o óleo de canola foram 3,23 e 7,56 g/kg de CO₂ a 40 °C em 20 e 30 MPa, respectivamente (Fattori *et al.*, 1988). Entretanto, comparado com o óleo de noz foram menores em 30 e 40 MPa, tais valores de solubilidade foram 15,65 e 19,84 g/kg de CO₂ a 40 °C, respectivamente. A 60 °C as solubilidades passaram de 11,99 para 28,72 g/kg de CO₂, respectivamente (Salgin e Salgin, 2006).

A maior solubilidade do óleo de Sacha inchi em relação a alguns óleos pode ser devido à composição diferenciada dos seus lipídeos que são ricos em ácido linolênico, enquanto que os outros são ricos em oléico e linoléico. É conhecido que as solubilidades dos ácidos graxos e dos ésteres diminuem com o aumento do número de carbono e a massa molecular, entretanto, as solubilidades daqueles óleos com alto grau de insaturação são relatados maiores e menores do que aqueles com menos insaturação por pesquisadores diferentes. Conseqüentemente, é necessária pesquisa adicional para compreender melhor a relação entre o grau de insaturação e a solubilidade dos lipídeos em SC-CO₂ (Güçlü-Üstündağ e Temelli, 2000).

6. CONCLUSÕES

Pôde-se concluir que a quantidade de óleo de Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) extraído é dependente do tamanho das partículas, o qual influencia na duração dos períodos de extração. O rendimento da extração aumentou com a diminuição do diâmetro de partícula, indicando a importância do efeito da difusão intra-partícula nas partículas maiores (0,84 mm). Em todas as curvas, verifica-se a ocorrência de dois períodos de extração. O primeiro período é caracterizado pela extração do soluto mais acessível ao solvente, encontrado na camada superficial das partículas. A taxa de extração então diminui (etapa de transição) e um segundo período, que é caracterizado pela extração de soluto do interior das partículas.

O rendimento de extração aumenta com o aumento de pressão a temperatura constante e aumenta com aumento de temperatura a pressão constante, exceto na condição de 50 °C e 30 MPa onde o rendimento foi menor. O rendimento máximo (g óleo extraído/100 g de semente) do óleo obtido da semente do Sacha inchi por SC-CO₂ foi de 50,12% que representa 92,27% do óleo total disponível (determinado pela extração Soxhlet), a 60 °C/40 MPa. O rendimento da extração por prensagem frio, seguida da extração supercrítica a 40 MPa e 60 °C foi de 99%. Isto indica que é possível obter ótimos rendimentos de extração usando a técnica de extração supercrítica.

A solubilidade do óleo de Sacha inchi mostrou ter forte dependência com a pressão. A pressão do cruzamento do óleo de semente de Sacha inchi foi determinada entre 30 e 40 MPa. A temperatura mostrou influenciar a solubilidade do óleo, tendo sido verificado o comportamento retrógrado em pressões de 10 a 30 MPa o aumento de temperatura a pressão constante promove uma redução no valor da solubilidade. Acima da pressão de cruzamento ocorre efeito contrário, o aumento de temperatura promove aumento no valor da solubilidade. Os dados de solubilidade obtidos neste trabalho foram correlacionados satisfatoriamente a através do modelo proposto por Chrastil (1982), tendo sido verificado um bom ajuste dos dados experimentais aos valores preditos pelo modelo.

A composição em ácidos graxos do óleo de Sacha inchi extraídos com CO₂ supercrítico é similar ao óleo extraído com hexano. O conteúdo de tocoferóis nos óleos extraídos por SC-CO₂ são superiores aos obtidos por soxhlet e aproximadamente iguais ao da prensagem a frio. O óleo Sacha inchi possui grandes quantidades de tocoferóis comparados com outros óleos vegetais, então podemos concluir que é muito estável. O óleo de Sacha inchi extraído com SC-CO₂ tem um maior conteúdo de AGL do que aquele obtido com solvente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Angus, S., Armstrong, B., Reuck, K.M. **Carbon Dioxide: International Thermodynamic Table Fluid State**, v.3, Pergamon Press, New York, **1976**, p. 266.
- AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**, 5^a Ed., Parte 2. Champagain, IL, USA, **1993**.
- AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**, 5^a Ed.2v. Champagain, USA, **1997**.
- ASAE. Standards Method of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving. ASAE, **1998**, S319.3, 547.
- Bauernfeind, J.C. **Tocopherol in food**. In: Machline, L.J. Vitamin E. New York: Marcel Dekker, **1980**, p. 99-167.
- Bernardo-Gil, M.G., Cardoso Lopes, L.M. Supercritical fluid extraction of Cucurbita Ficifolia seed oil. *Eur. Food Res. Technol.*, **2004**, 219, 593-597.
- Blondeau, N. e Schneider, S. Omega-3 fatty acids for mother and child health. *Nutrition clinique et métabolisme*, **2006**, 20, 68.
- Bozan, B. e Temelli, F. Supercritical CO₂ Extraction of Flaxseed. *JAACS*, **2002**, 79, 231–235.
- Bozan, B. e Temelli, F. Extraction of Poppy Seed Oil Using Supercritical CO₂. *Journal of Food Science*, **2003**, 68, 422-426.

- Burdge, G.C. e Calder, P.C. Conversion of α -Linolenic Acid to Longer-Chain Polyunsaturated Fatty Acids in Human Adults. *Reprod. Nutr. Dev.*, **2005**, 45, 581-597.
- Chrastil, J. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases. (1982). *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3016-3021.
- Combs, G. F. Jr. **Vitamin E. The Vitamins. Fundamental Aspects in Nutrition & Health**. San Diego: Academic Press Inc., **1992**, p.179-203.
- Del Valle, J., Aguilera J.M. Na improved Equation for Predicting the Solubility of Vegetable oils in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, p. 1551-1553.
- Chow, C., Draper, M. Oxidative stability and antioxidant activity of the tocopherol in corn and soybean oil. *Institute of Journal of Vitamin and Nutrition Research*, **1974**, 44, 396-398.
- Devittori, C., Gumy, D., Kusy, A., Colarow, L., Bertoli, C. Lambelet. P. Supercritical Fluid Extraction of Oil from Millet Bran. *JAACS*, **2000**, 77, 573–579.
- Djousse, L., Pankow, J.S., Eckfeldt, J.H. Relation between dietary linolenic acid and coronary artery disease in the National Heart, Lung, and Blood Institute Family Heart Study. *Am J. Clin. Nutr.*, **2001**, 74, 612.
- Eggers, R. High pressure extraction of oil seed. *JAACS*, **1985**, 62, 1222-1230.
- Eggers, R. Supercritical fluid extraction of oilseeds/lipids. In “*Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*”. AOCS Press, Champaign, Illinois, USA, **1996**, p. 35-60.

- Fattori, M., Bulley, N.R., Meshen, A. Carbon dioxide extraction of canola seed: Oil solubility and effect of seed treatment. *JAOCS*, **1988**, 65, 968-974.
- Friedrich, J.P., Snyder, L.M., Christianson, D.D. Effect of moisture and particle size on the extractability of oils from seeds with supercritical CO₂. *JAOCS*, **1984**, 61, 1851-1856.
- Gaspar, F., Lu, T., Marriott, R., Mellor, S., Watkinson, C., Al-Duri, B.; Santos, R. e Seville, J. Solubility of Echium, Borage, and Lunaria Seed Oils in Compressed CO₂. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, 48, 107-109.
- Gebauer, S.K., Psota, T.L., Harris, W.S. e Kris-Etherton, P.M. n-3 Fatty acid dietary recommendations and food sources to achieve essentiality and cardiovascular benefits^{1,2,3}. *Am. J. Clin. Nutr.*, **2006**, 83, 1526S–1535S.
- Goodrum, J.W. e Kilgo, M.B. Peanut oil extraction with SC-CO₂: solubility and kinetic functions. *Transactions of the ASAE*, **1987**, 30, 1865-1868.
- Gomez, A. M, Lopez, C.P. e Martinez de la Ossa, E. Recovery of grape seeds oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: A comparison with conventional solvent extraction. *The Chemical Engineering Journal*, **1996**, 61, 227-231.
- Güclü-Üstündağ, Ö. e Temelli, F. Correlating the solubility of fatty acids mono-, di- and triglycerides, and fatty acid esters in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 4756-4766.
- Guillén, M., Ruiz, A., Cabo, N., Chirinos, R. e Pascual, G. Characterization of Sacha inchi (*Plukenetia volubilis l.*) Oil by FTIR spectroscopy and H NMR. Comparison with Linseed Oil. *JAOCS*, **2003**, 80, 755.

- Hamaker, B., Valles, C., Gilman, R. e others. Amino Acid and Fatty Acid Profiles of the Inca Peanut (*Plukenetia volubilis*). *Cereal Chem.*, **1992**, 6, 461.
- Hartman, L., Esteves, W. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Série Tecnologia Agro-industrial., Secr. De Estado da Industria, Comércio, Ciência e Tecnologia, São Paulo, **1982**.
- Hassan, M.N., Rahman, N.N.A., Ibrahim, M.H. and Omar, A.K.M. Simple fractionation through the supercritical carbon dioxide extraction of palm kernel oil. *Separation and Purification Tech.*, **2000**, 19, 113-120.
- Hess, J. L. Vitamin E: α -tocopherols. Antioxidant in Higher Plants. Boca Raton: CRC Press, **1993**, p.111-134.
- Hoffmann, G. **The chemistry and tecnologia of edible oils and fats ans their high fat products**. Academic Press Limited 24-28 Oval Road London NW1 7DX. Cap.2, 4, 5, **1989**, p.29-111.
- Huang, F.H., Li, M.H., Lee, L.L., Starling, K.E. e Chung, F.T.H. An accurate equation of state for carbon dioxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **1985**, 18, 490-496.
- INIA (2006). Centro de Pesquisa de desenvolvimento da amazônia peruana. Disponível em <www.inia.gob.pe/boletin/boletin0005/> acceso em novembro, 2006.
- Kamal-Eldin, A. e Appelqvist, L.A. The Chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, **1996**, 31, 671-701.
- King, M.B. e Bott, T.R. **Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents**. Chapman and Hall, Glaskow, UK, **1993**, pp: 1-25.

- King, J. e List, G. *Supercritical Fluid technology in oil and Lipid chemistry*. National Center for Agriculture Utilization Research Peoria, Illinois, USA, **1996**.
- King, J.W. Sub- and supercritical fluid processing of agrimaterials: extraction, fractionation and reaction modes. In “Supercritical Fluids: Fundamentals and applications” ed. by Kiran, E., Debenetti, P.G and Peters, C.J. *NATO Science Series E, Applied Sciences, Netherlands, 2000*, 366, 451-489.
- L’etisse, M.; Rozieres M.; Hiol, A., Sergent M., Comeau L. Enrichment of EPA and DHA from Sardine by Supercritical Fluid Extraction without Organic Modifier I. Optimization of Extraction Conditions. *Journal of Supercritical Fluids, 2006*, 38, 27-36.
- List G.R., Friedrich J.P., Pominski J. Characterization and processing of cottonseed oil obtained by extraction with SC-CO₂. *J Am Oil Chem Soc.*, **1984**, 61, 1847-1849.
- List, G.R. e Friedrich J.P. Processing Characteristics and Oxidative Stability of Soybean Oil Extracted with Supercritical Carbon Dioxide at 50 °C and 8,000 Psi. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1985**, 62, 82–84.
- Lorgeril, M. e Salen, P. Alpha-linolenic Acid and Coronary Heart Disease. *Nut. Metab. cardiovasc dis.*, **2004**, 14,162.
- Mahan, L.K. e Arlin, M.T. **Krause’s Food, Nutrition and Diet Therapy. Vitamins**. Tradução Aparecida Peroco. 8 ed. São Paulo: Roca, **1996**, p. 957.
- Mchugh, M.A. e Krukonis, V.J. “Supercritical Fluid Extraction”. Butterwort-Heinemann, MA, USA, **1994**, pp.10-11.

- Markom, M., Singh, H. e Hasan, M. Supercritical CO₂ fractionation of crude palm oil. **J. Supercritical Fluids**, 2001, 20, 45-53.
- Matthäus, B. e Brühl, L. Quality of cold-pressed edible rapeseed oil in Germany. **Nahrung/Food**, 2003, 47, 413–419.
- Mazza, G. **Functional Foods: Biochemical & Processing Aspects**. Edit Acribia. Zaragoza, España, 2000.
- Nodar, M.D., Gómez, A.M. e Martínez de la Ossa, E. Characterisation and Process Development of Supercritical Fluid Extraction of Soybean Oil. **Food Sci Tech Int.**, 2002, 8, 337–342.
- Özkal, S.G., Yener, M.E. e Bayındırlı, L. The solubility of apricot kernel oil in supercritical carbon dioxide. **International Journal of Food Science and Technology**, 2006, 41, 399–404.
- Papas, A.M. α -tocopherol: The rule of the other tocopherols and tocotrienols, CRC Press LLC, 2002.
- Pascual, G. e Mejia, M. Extracción y Caracterización de aceite de sachá inchi. (*Plukenetia volubilis* L.). **Anales científicos Enero-Março. XLII**. Publicación de La Universidad Nacional Agraria La Molina–Perú, 2000.
- Proamazônia (2006). Programa para o desenvolvimento da Amazônia. Disponível em <<http://www.proamazonia.gob.pe/ncultivos>> acesso em novembro, 2006.
- Ramaprasad, R. Srinivasan, K., Baskaran, V., Sambaiah, K., Lokesh, B.R. Spray-dried Milk Supplemented with α -Linolenic Acid and Eicosapentaenoic Acid and Docosahexaenoic Acid Decreases HMG Co a Reductase Activity and Increases Biliary Secretion of Lipids in Rats. **Steroids**, 2006, 71, 409.

- Salem, N., Pawlosky, R., Wegher, B., Hibbeln J. In Vivo Conversion of Linoleic Acid to Arachidonic Acid in Human Adults. *Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, **1999**, 60, 407.
- Salgin, U., Çalimli, A., e Zühtü, B. Supercritical Fluid Extraction of Jojoba Oil. *JAOCS*, **2004**, 81, 293–296.
- Salgin, S. e Salgin, U. Supercritical fluid extraction of walnut kernel oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2006**, 108, 577–582.
- Sandler, S.I. *Chemical and engineering Thermodynamics* 2^{da} Ed., Wiley Séries, **1989**, p.662.
- Simopoulos, A.P. Omega-3 fatty acids in wild plants, nuts and seeds. *Asia Pacific J Clin Nutr.*, **2002**, 11, S163–S173.
- Schmidt, Š., Pokorný, J. Potential application of oilseeds as sources of antioxidants for food lipids – a review. *Czech J. Food Sci.*, **2005**, 23, 93–102.
- Shen Z., Palmer, M.V., Ting, S.S.T. e Fairclough, R.J. Pilot scale extraction and fractionation of rice bran oil using supercritical carbon dioxide. *J. Agric. Food Chem.*, **1997**, 45, 4540-4544.
- Soares, B.M.C., Gamarra, F.M.C., Paviani, L.C., Gonçalves. L.A.G., Cabral F.A. Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids*, **2007**, in press doi:10.1016/j.supflu.2007.03.013
- Sovová, H., Zarevucka, M., Vacek, M. e Stransky, K. Solubility of two vegetable oils in supercritical CO₂. *J. Supercritical Fluids*, **2001**, 20, 15-28.

- USDA (2001). Nutrient Database for Standard Reference, Release 14. Disponível em <<http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp>> acesso em novembro, 2006.
- Yu, Z., Singh, B., Rizvi, S.S.H. e Zolweg, J.A. Solubilities of fatty acids, fatty acid esters, triglycerides, and fats and oils in supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids*, 1994, 7, 51-59.
- Westerman, D., Santos R., Bosley, J., Rogers, J., Al-Duri, B. Extraction of Amaranth seed oil by supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids*, 2005, 37, 38.
- Zhang, C., Brusewits, G.H., Manes, N.O. Gasem, K.A.M. Feasibility of using supercritical carbon dioxide for extracting oil from whole pecans. *Transactions of the ASAE* , 1995, 38, 1763-1767.

8. ANEXOS

Tabela 8.1 Extração supercrítica (30 MPa/40 °C) usando tamanho de partícula de 0,842 mm. Massa da amostra: 3,5022 g.

volume de CO ₂ (L)	T (°C)	T (K)	P (Psia)	P (atm)	CO ₂ (g)	Óleo (g)
25	30,1	303,25	13,88	0,926	40,914	0,302
50	30,2	303,35	13,85	0,924	81,625	0,353
75	30,48	303,63	13,86	0,924	122,413	0,341
100	30,48	303,63	13,94	0,930	164,160	0,274
200	32,58	305,73	13,93	0,929	325,830	0,193
300	32,56	305,71	13,91	0,928	488,075	0,055
400	34,62	307,77	13,91	0,928	646,411	0,015
Óleo total (g):						1,53
Rendimento (%):						43,75
Do total extraído (%):						80,54

Tabela 8.2 Extração supercrítica (30 MPa/40 °C) usando tamanho de partícula de 0,595 mm. Massa da amostra: 3,5027 g.

volume de CO ₂ (L)	T (°C)	T (K)	P (Psia)	P (atm)	CO ₂ (g)	Óleo (g)
25	31,94	305,09	13,89	0,926	40,697	0,2992
50	31,96	305,11	13,88	0,926	81,330	0,3646
75	32,00	305,15	13,85	0,924	121,715	0,3528
100	32,05	305,2	13,84	0,923	162,144	0,2531
200	32,81	305,96	13,85	0,924	323,715	0,2195
300	32,83	305,98	13,86	0,924	485,892	0,0208
400	32,84	305,99	13,85	0,924	647,367	0,0554
Óleo total (g):						1,56
Rendimento (%):						44,69
Do total extraído (%):						82,27

Tabela 8.3 Extração supercrítica (30 MPa/40 °C) usando tamanho de partícula de 0,387 mm. Massa da amostra: 3,5942 g.

volume de CO ₂ (L)	T (°C)	T (K)	P (Psia)	P (atm)	CO ₂ (g)	Óleo (g)
25	27,53	300,68	13,74	0,916	40,848	0,3073
50	28,65	301,8	13,76	0,918	81,511	0,3524
75	28,65	301,8	13,74	0,916	122,089	0,3571
100	29,19	302,34	13,84	0,923	163,677	0,3319
200	28,88	302,03	13,76	0,918	325,797	0,2533
300	30,87	304,02	13,85	0,924	488,671	0,0166
400	29,92	303,07	13,78	0,919	650,301	0,0147
Óleo total (g):						1,63
Rendimento (%):						45,44
Do total extraído (%):						83,66

Tabela 8.4 Rendimento global de Extração Supercrítica de óleo das sementes de Sacha inchi usando diâmetros de partícula de 0,84 mm.

Pressão (Mpa)	T(°C)	Densidad e do CO ₂ (g/ml)	Rendimento de óleo (%) ¹	Média	Desvio Padrão	Recuperação (% do óleo total) ²	Média	Desvio Padrão
40	40	0,91	43,5	43,58	0,28	80,08	80,23	0,52
			43,35			79,80		
			43,9			80,82		
30	50	0,87	41,86	41,92	0,19	77,06	77,17	0,34
			42,13			77,56		
			41,77			76,90		
60	0,83	0,83	45,33	44,68	0,69	83,45	82,24	1,27
			43,95			80,91		
			44,75			82,38		
40	40	0,96	46,72	45,73	0,89	86,01	84,18	1,64
			45,47			83,71		
			44,99			82,82		
40	50	0,92	47,03	46,44	0,52	86,58	85,49	0,95
			46,21			85,07		
			46,08			84,83		
60	0,89	0,89	49,5	50,12	0,62	91,13	92,27	1,14
			50,12			92,27		
			50,74			93,41		

Tabela 8.5 Dados para a construção da curva de Extração da Torta de prensagem a 30 MPa e 40 °C. Massa da amostra: 5,0080 g.

volume de CO ₂ (L)	T (°C)	T (K)	P (Psia)	P (atm)	CO ₂ (g)	Óleo (g)
25	29,63	302,78	13,84	0,923	40,860	0,164
50	28,65	301,8	13,83	0,922	81,926	0,310
75	28,65	301,8	13,82	0,922	122,800	0,065
100	29,19	302,34	13,84	0,923	163,677	0,016
200	31,17	304,32	13,88	0,926	326,165	0,005
300	30,87	304,02	13,85	0,924	488,671	0,002
400	29,92	303,07	13,84	0,923	653,132	0,004
Óleo total (g):						0,56
Rendimento (%):						11,29
Do total extraído (%):						81,72

Tabela 8.6 Dados para a construção da curva de extração da Torta de prensagem a 40 MPa e 60 °C. Massa da amostra: 5,0060 g.

volume de CO ₂ (L)	T (°C)	T (K)	P (Psia)	P (atm)	CO ₂ (g)	Óleo (g)
25	31,06	304,21	13,81	0,9209	40,57	0,4210
50	31,56	304,71	13,83	0,9223	81,14	0,1582
75	32,1	305,25	13,82	0,9216	121,41	0,0519
100	32,8	305,95	13,84	0,9229	161,74	0,0080
200	33,5	306,65	13,8	0,9203	321,82	0,0035
300	34,93	308,08	13,82	0,9216	481,18	0,0027
400	34,95	308,1	13,82	0,9216	641,54	0,0017
Óleo total (g):						0,64
Rendimento (%):						12,91
Do total extraído (%):						93,48

Tabela 8.7 Determinação de tocoferóis do óleo extraído por EFS (40 MPa/60 °C).

Conc. (mg/100g)	α -Tocoferol	β -Tocoferol	γ -Tocoferol	δ -Tocoferol
A	0,00	0,00	94,04	111,49
B	0,00	0,00	94,59	111,56
Média	0,00	0,00	94,31	111,52
Fator de Correção	1,00	1,00	1,00	1,0
Média Corrigida	0,00	0,00	94,31	111,52

Massa de Óleo (g) em 10 mL A= 0,1046
B= 0,1079

Tabela 8.8 Determinação de tocotrienóis do óleo extraído por EFS (40 MPa/60 °C).

Conc. (mg/100g)	α -Tocotrienol	β -Tocotrienol	γ -Tocotrienol	δ -Tocotrienol
A	0,00	0,00	0,00	14,67
B	0,00	0,00	0,00	14,43
Média	0,00	0,00	0,00	14,55
Fator de Correção	1,00	1,00	1,00	1,17
Média Corrigida	0,00	0,00	0,00	17,02

Massa de Óleo (g) em 10 mL A= 0,1046
B= 0,1079

Tabela 8.9 Determinação de tocoferóis do óleo extraído por EFS (40 MPa/40 °C).

Conc. (mg/100g)	α -Tocoferol	β -Tocoferol	γ -Tocoferol	δ -Tocoferol
A	0,00	2,67	149,67	153,97
B	0,00	1,73	150,23	155,36
Média	0,00	2,20	149,95	154,67
Fator de Correção	1,00	1,00	1,00	1,00
Média Corrigida	0,00	2,20	149,95	154,67

Massa de Óleo (g) em 10 mL A= 0,1028
B= 0,1012

Tabela 8.10 Determinação de tocotrienóis do óleo extraído por EFS (40 MPa/40 °C).

Conc. (mg/100g)	α -Tocotrienol	β -Tocotrienol	γ -Tocotrienol	δ -Tocotrienol
A	0,00	0,00	0,00	0,00
B	0,00	0,00	0,00	0,00
Média	0,00	0,00	0,00	0,00
Fator de Correção	1,00	1,00	1,00	1,00
Média Corrigida	0,00	0,00	0,00	0,00

Massa de Óleo (g) em 10 mL A= 0,1028
B= 0,1012

Tabela 8.11 Determinação de tocoferóis do óleo extraído por EFS (30 MPa/60 °C).

Conc. (mg/100g)	α -Tocoferol	β -Tocoferol	γ -Tocoferol	δ -Tocoferol
A	0,00	0,00	113,96	144,00
B	0,00	0,00	113,60	144,12
Média	0,00	0,00	113,78	144,06
Fator de Correção	1,00	1,00	1,00	1,00
Média Corrigida	0,00	0,00	113,78	144,06

Massa de Óleo (g) em 10 mL A= 0,1115
B= 0,1064

Tabela 8.12 Determinação de tocotrienóis do óleo extraído por EFS (30 MPa/60 °C).

Conc. (mg/100g)	α -Tocotrienol	β -Tocotrienol	γ -Tocotrienol	δ -Tocotrienol
A	0,00	0,00	0,00	14,41
B	0,00	0,00	0,00	14,23
Média	0,00	0,00	0,00	14,32
Fator de Correção	1,00	1,00	1,00	1,00
Média Corrigida	0,00	0,00	0,00	14,32

Massa de Óleo (g) em 10 mL A= 0,1115
B= 0,1064

Tabela 8.13 Determinação de tocoferóis do óleo extraído por EFS (30 MPa/40 °C).

Conc. (mg/100g)	α -Tocoferol	β -Tocoferol	γ -Tocoferol	δ -Tocoferol
A	0,00	0,00	149,55	140,94
B	0,00	0,00	150,14	140,60
Média	0,00	0,00	149,84	140,77
Fator de Correção	1,00	1,00	1,00	1,00
Média Corrigida	0,00	0,00	149,84	140,77

Massa de Óleo (g) em 10 mL A= 0,1092
B= 0,1026

Tabela 8.14 Determinação de tocotrienóis do óleo extraído por EFS (30 MPa/40 °C).

Conc. (mg/100g)	α -Tocotrienol	β -Tocotrienol	γ -Tocotrienol	δ -Tocotrienol
A	0,00	0,00	0,00	0,00
B	0,00	0,00	0,00	0,00
Média	0,00	0,00	0,00	0,00
Fator de Correção	1,00	1,00	1,00	1,00
Média Corrigida	0,00	0,00	0,00	0,00

Massa de Óleo (g) em 10 mL A= 0,1092
B= 0,1026

Tabela 8.15 Determinação de tocoferóis do óleo extraído por Solvente.

Conc. (mg/100g)	α -Tocoferol	β -Tocoferol	γ -Tocoferol	δ -Tocoferol
A	0,00	0,00	113,98	125,86
B	0,00	0,00	113,57	124,04
Média	0,00	0,00	113,77	124,95
Fator de Correção	1,00	1,00	1,00	1,00
Média Corrigida	0,00	0,00	113,77	124,95

Massa de Óleo (g) em 10 mL A= 0,1013
B= 0,1004

Tabela 8.16 Determinação de tocotrienóis do óleo extraído por Solvente.

Conc. (mg/100g)	α -Tocotrienol	β -Tocotrienol	γ -Tocotrienol	δ -Tocotrienol
A	0,00	0,00	0,00	0,00
B	0,00	0,00	0,00	0,00
Média	0,00	0,00	0,00	0,00
Fator de Correção	1,00	1,00	1,00	1,00
Média Corrigida	0,00	0,00	0,00	0,00

Massa de Óleo (g) em 10 mL A= 0,1013
B= 0,1004

Tabela 8.17 Determinação de tocoferóis do óleo extraído por Prensagem a frio

Conc. (mg/100g)	α -Tocoferol	β -Tocoferol	γ -Tocoferol	δ -Tocoferol
A	0,00	0,00	143,85	134,40
B	0,00	0,00	143,62	134,91
Média	0,00	0,00	143,74	134,66
Fator de Correção	1,00	1,00	1,00	1,00
Média Corrigida	0,00	0,00	143,74	134,66

Massa de Óleo (g) em 10 mL A= 0,1011
B= 0,1088

Tabela 8.18 Determinação de tocotrienóis do óleo extraído por Prensagem a frio

Conc. (mg/100g)	α -Tocotrienol	β -Tocotrienol	γ -Tocotrienol	δ -Tocotrienol
A	0,00	0,00	0,00	0,00
B	0,00	0,00	0,00	0,00
Média	0,00	0,00	0,00	0,00
Fator de Correção	1,00	1,00	1,00	1,00
Média Corrigida	0,00	0,00	0,00	0,00

Massa de Óleo (g) em 10 mL A= 0,1011
B= 0,1088

Tabela 8.19 Determinação de AGL do óleo extraído por três métodos

Método	AGL (% ác.Linolênico)	Média	Desvio Padrão
Prensagem a Frio	3,80	3,75	± 0,06
	3,77		
	3,68		
40 MPa/60 °C	4,44	4,56	± 0,16
	4,74		
	4,50		
30 MPa/40 °C	3,89	3,97	± 0,13
	4,12		
	3,90		
Soxhlet	2,90	2,98	± 0,12
	3,12		
	2,92		

Tabela 8.20 Determinação da densidade do CO₂ nas condições de Extração supercrítica.

P (MPa)	T (°C)	T (K)	ρ (kmol/m ³)	ρ (g/mL)
40	40	313,15	21,737	0,957
40	50	323,15	20,993	0,924
40	60	333,15	20,237	0,891
30	40	313,15	20,698	0,911
30	50	323,15	19,801	0,871
30	60	333,15	18,872	0,831

Tabela 8.21 Determinação da densidade de CO₂ para cálculo da solubilidade.

P (MPa)	T (K)	ρ(kmol/m³)	ρ (g/mL)	CO₂ (g)
100	313,15	14,371	0,632	3,2887
200	313,15	19,123	0,842	4,3764
300	313,15	20,698	0,911	4,7368
400	313,15	21,737	0,957	4,9746
100	333,15	6,626	0,292	1,5164
200	333,15	16,485	0,725	3,7725
300	333,15	18,873	0,831	4,3191
400	333,15	20,238	0,891	4,6315

Tabela 8.22 Determinação da Solubilidade do óleo de Sacha inchi a 40 °C

T(°C)	P (MPa)	Óleo (g)	\bar{Y} (g/kg CO₂)	\bar{Y} Média	Desvio Padrão
40	10	0,0027	0,41049	0,5017	± 0,16
		0,0027	0,41049		
		0,0045	0,68415		
40	20	0,0185	4,22726	4,3948	± 0,35
		0,0182	4,15871		
		0,0210	4,79851		
40	30	0,0452	9,54235	9,1623	± 0,55
		0,0404	8,52900		
		0,0446	9,41568		
40	40	0,0698	14,03140	14,6680	± 0,63
		0,0761	15,29785		
		0,0730	14,67462		

Tabela 8.23 Determinação da Solubilidade do óleo de Sacha inchi a 60 °C.

T(°C)	P (MPa)	Óleo (g)	\bar{Y} (g/kg CO ₂)	(\bar{Y}) Média	Desvio Padrão
60	10	0,0004	0,1319	0,2748	± 0,25
		0,0017	0,5605		
		0,0004	0,1319		
60	20	0,0085	2,2531	1,6700	± 0,58
		0,0063	1,6700		
		0,0041	1,0868		
60	30	0,0375	8,6824	7,9492	± 0,69
		0,0316	7,3163		
		0,0339	7,8489		
60	40	0,0748	16,1503	16,6397	± 0,53
		0,0797	17,2083		
		0,0767	16,5606		

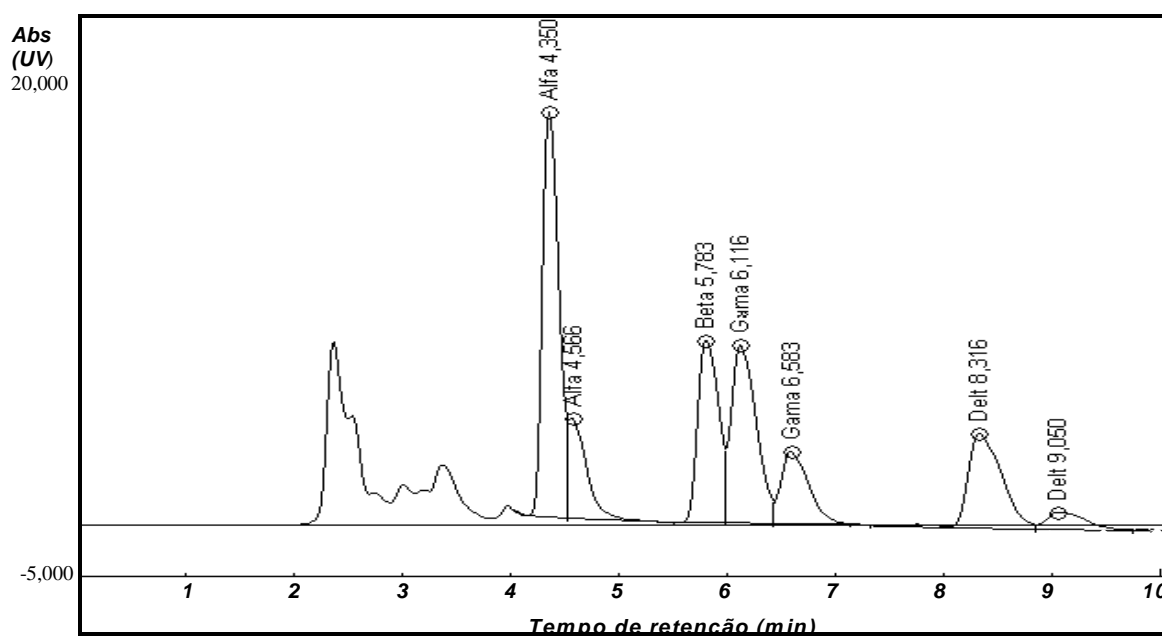


Figura 8.1 Padrão Qualitativo para a quantificação de tocoferóis utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

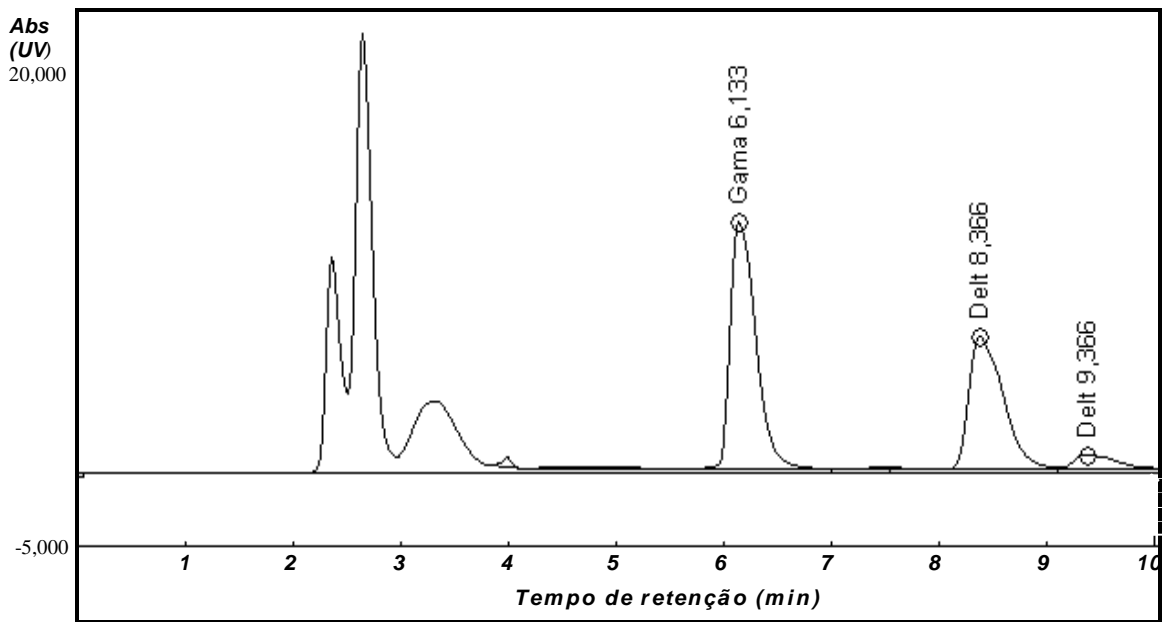


Figura 8.2 Cromatograma do óleo extraído por EFS (40 MPa/60 °C).

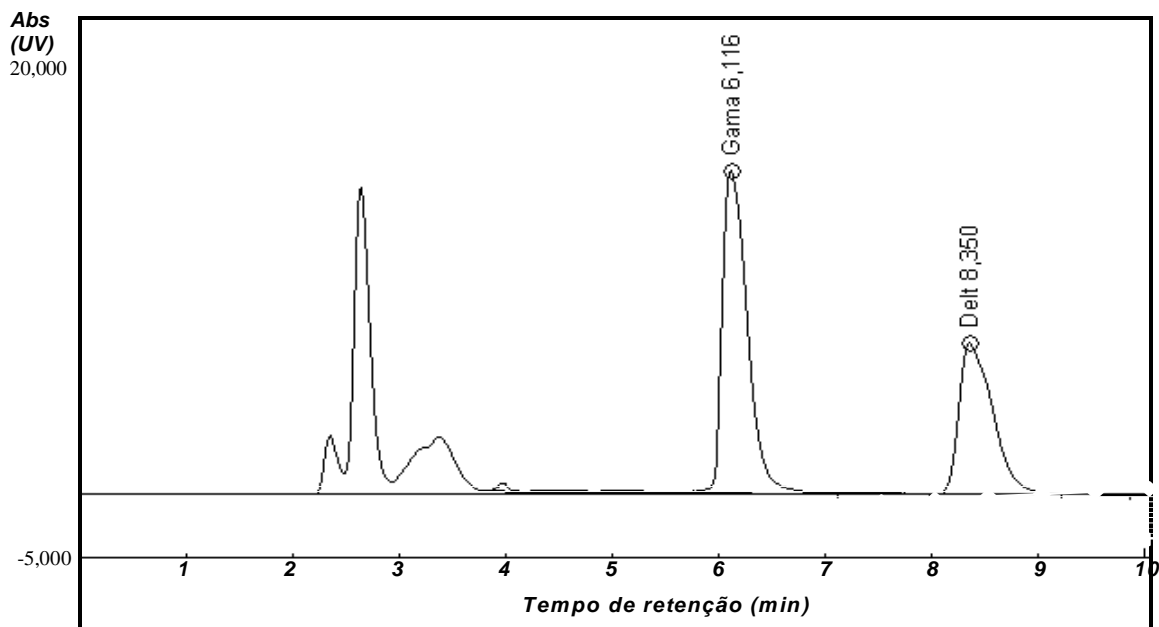


Figura 8.3 Cromatograma do óleo extraído por EFS (40 MPa/40 °C).

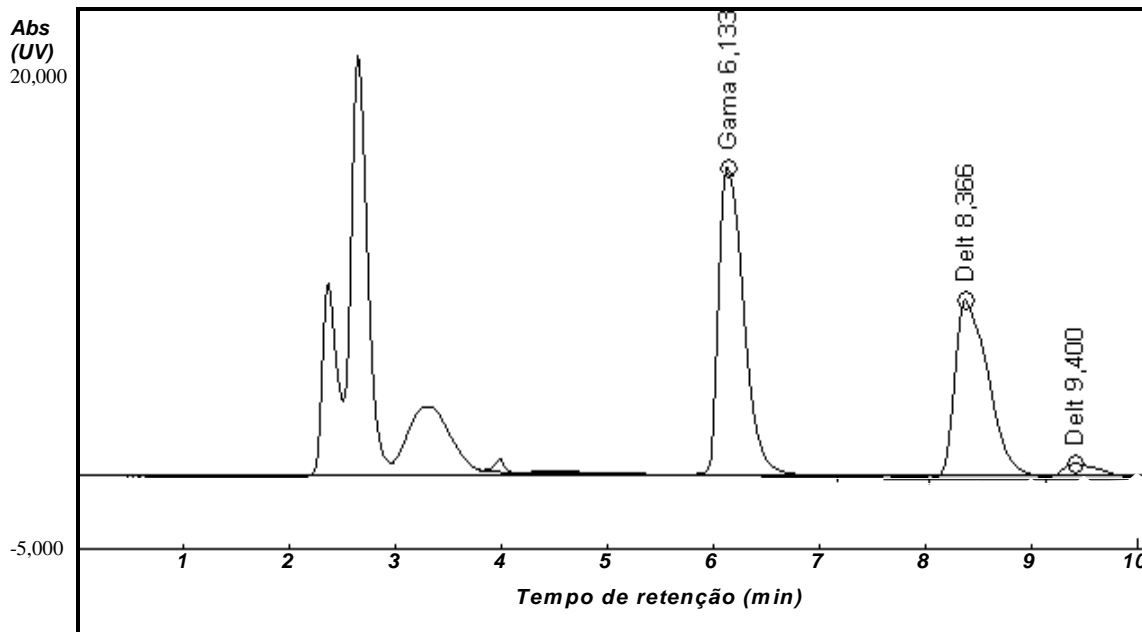


Figura 8.4 Cromatograma do óleo extraído por EFS (30 MPa/60 °C).

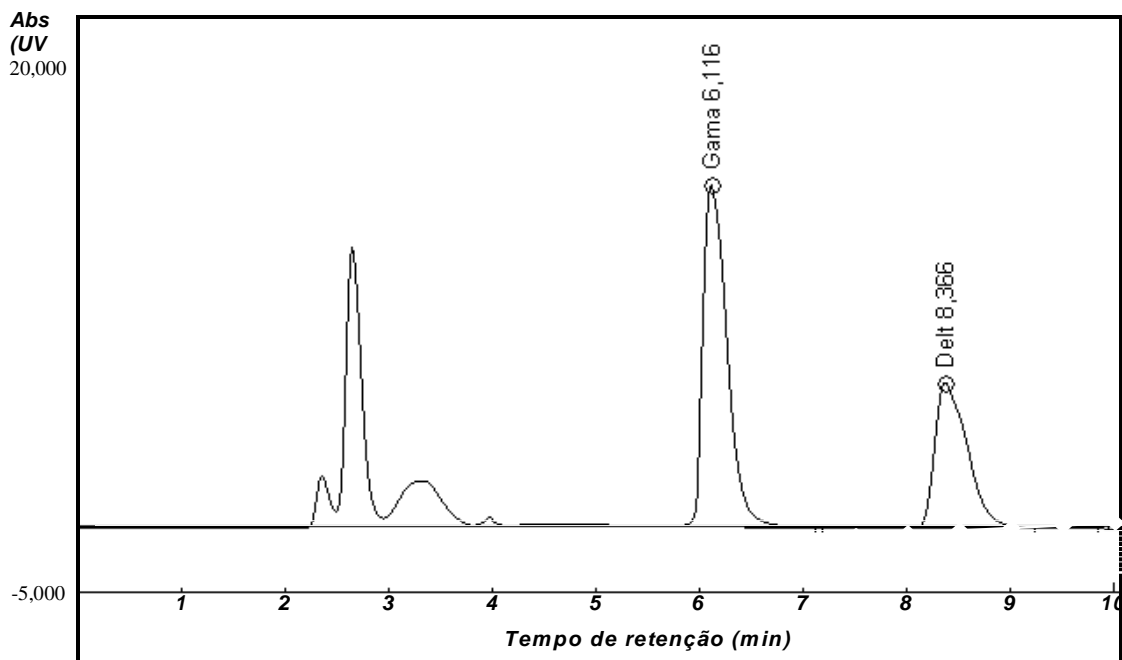


Figura 8.5 Cromatograma do óleo extraído por EFS (30 MPa/40 °C).

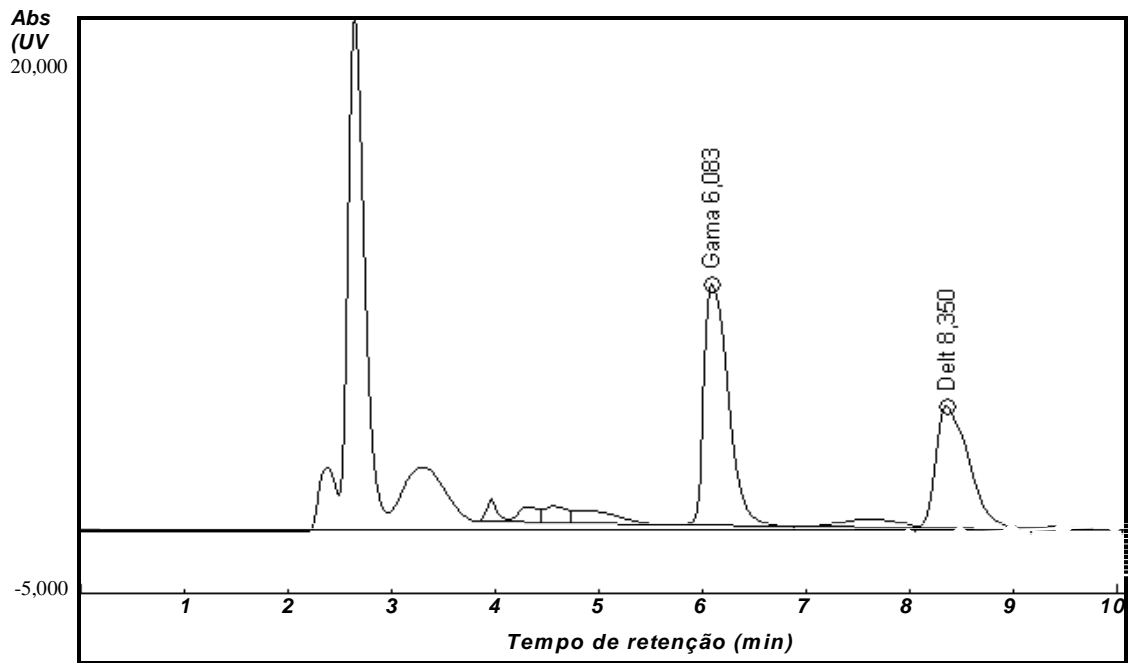


Figura 8.6 Cromatograma do óleo extraído com Hexano.

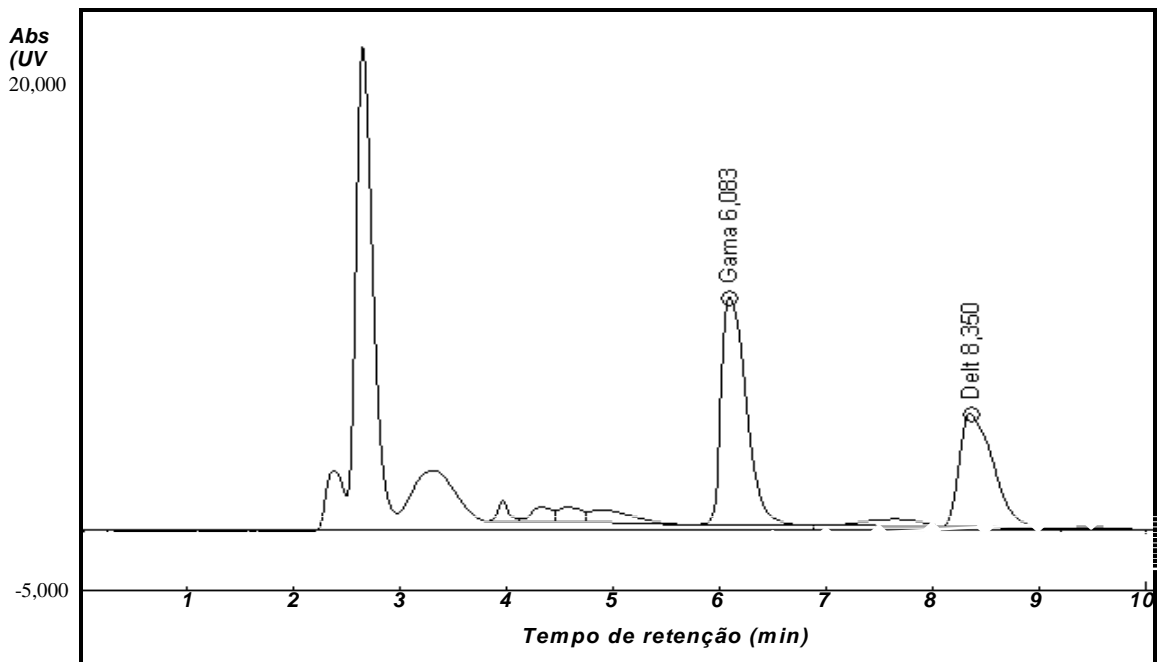


Figura 8.7 Cromatograma do óleo extraído por Prensagem a frio.