



*Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos*



***FRACIONAMENTO DO ÓLEO DE PALMA COM DIÓXIDO DE
CARBONO SUPERCRÍTICO.***

Daniela Cristina Pansani Papa

Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral

Orientador (DEA/FEA)

Dr. Renato Grimaldi

Co-orientador (DTA/FEA)

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

Campinas/São Paulo

2007

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

P197f

Papa, Daniela Cristina Pansani
Fracionamento do óleo de palma com dióxido de carbono supercrítico /
Daniela Cristina Pansani Papa. – Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Fernando Antonio Cabral
Co-orientador: Renato Grimaldi
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Equilíbrio de fases. 2. Separação (Tecnologia). 3. Solubilidade. 4.
Carotenóides. 5. Tococromanóis. I. Cabral, Fernando Antonio. II.
Grimaldi, Renato. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia de Alimentos. IV. Título.

(ckn/fea)

Título em inglês: Fractionation of palm oil with supercritical carbon dioxide.
Palavras-chave em inglês (Keywords): Equilibrium phase, Separation, Solubility,
Carotenoids, Tocochromanols
Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos
Banca examinadora: Fernando Antonio Cabral
Alessandra Lopes de Oliveira
Eduardo Augusto Caldas Batista
Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Programa de Pós-Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral (Orientador)
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Prof^ª. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira (Membro)
Universidade de São Paulo - USP

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista (Membro)
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Prof^ª. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves (Membro)
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Agradecimentos

Minha gratidão especial a Deus por todas as bênçãos que Ele tem derramado em minha vida.

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha querida Mãe Auremi que confiou no meu potencial, pelo incentivo, pelo carinho e amor que sempre dedicou a mim. Ao meu pai João, e aos meus irmãos, Fábio e Flávio por estarem cada dia animando-me e torcendo por mim. À minha querida cunhada Silvana, pela sincera amizade e companheirismo, à minha linda sobrinha Gabriela pela alegria que me trouxe. Amo Vocês!!!

Dedicatória

Ao meu querido Fábio, pela sua paciência, companheirismo, confiança, incentivo e amor durante todo este tempo que estamos juntos. Muito Obrigada!!! Você é a paixão da minha vida!!!

AGRADECIMENTOS

- *Ao Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral pela orientação, dedicação, apoio, amizade, sugestões e principalmente pela confiança na execução deste trabalho. Muito Obrigada!!!*
- *Ao Dr. Renato Grimaldi pela amizade, dedicação e disposição na co-orientação deste trabalho.*
- *À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), pela credibilidade depositada.*
- *Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido, tornando possível a realização deste trabalho.*
- *Aos professores membros da banca examinadora pelas correções e sugestões que contribuírem para a redação final deste trabalho.*
- *Aos meus queridos amigos Beatriz, Carla, Losi e Luiz pela amizade, companhia, sugestões e incentivos durante todo o tempo de “extração”. Valeu!!!*
- *Aos colegas do EXTRAE pela contribuição técnica e companheirismo.*
- *Aos meus avós, tios, tias, primos e primas e minha sogra que torceram por mim.*
- *As técnicas Rosana, Katrina e Priscilla (DTA/FEA) e Bárbara (EXTRAE/FEA) que muito me ajudaram na realização das análises. Meu muitíssimo Obrigado!!!! Vocês são demais!!!*
- *A todos aqueles, que diretamente ou indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho de pesquisa.*

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o fracionamento de óleo de palma bruto (*Elae guineensi*) com dióxido de carbono supercrítico; mediu-se a solubilidade, a composição em ácidos graxos, carotenóides totais, tocoferóis, tocotrienóis e ácidos graxos livres. Foi determinado o equilíbrio de fases no intervalo de pressão de 100 a 350 bar e nas temperaturas de 40, 50 e 60°C. A quantificação dos componentes minoritários presentes nos extratos foi feita por espectrofotometria para a determinação de carotenóides totais, por cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação dos tocoferóis e tocotrienóis e por titulação potenciométrica para os ácidos graxos livres. Realizou-se uma extração fracionada utilizando raspas de madeiras como suporte na condição de 40°C a 200 bar, onde doze amostras foram extraídas, nas quais mediu-se a solubilidade e a concentração de ácidos graxos livres e carotenóides totais. Observou-se que a composição em ácidos graxos do óleo de palma refinado e a composição dos extratos em equilíbrio com o CO₂ apresentaram pequenas variações na concentração dos ácidos palmítico, oléico e linoléico. Os valores de coeficiente de distribuição, que indicam o grau de fracionamento entre as fases, foram menores que a unidade para tocoferóis e carotenóides e maiores que a unidade para ácidos graxos livres. Notou-se que o comportamento do equilíbrio de fases, transcrito em termos dos coeficientes de distribuição, concorda com os valores da literatura, exceto para os tocoferóis onde o comportamento foi diferente daqueles reportados na literatura.

PALAVRAS-CHAVES: equilíbrio de fases, coeficiente de distribuição, solubilidade, carotenóides totais, tococromanóis.

ABSTRACT

In this work was studied the fractionation of crude oil palm (*Elaes guineensi*) with supercritical carbon dioxide; it measured solubility, the free fatty acids composition, carotenoids totals, tocochromanols and free fatty acids. Was determined equilibrium phase in the interval at pressure of 100 at 350 bar and temperature of 40, 50 and 60°C. The quantification of the minor components present in extracts was made by spectrometer for the determination of carotenoids totals, liquid chromatography of high efficiency for the determination of tocochromanols and potentiometric titration for determination free fatty acids. Were fulfilled extraction fractionated using wood scraps as support in condition of 40°C at 200 bar, where twelve sample had been extracted, in which it measured the solubility and the concentration of free fatty acid and carotenoids totals. It was observed that the free fatty acid composition of refined oil palm and the composition the extracts in equilibrium with CO₂ had present small variations in the palmitic acid, oleic acid and linoleic acid. The values separation factor, that indicate the degree of fractionation between the phase were smaller than unit for tocochromanols, carotenoids totals and bigger than unit for free fatty acids. It was noticed that the behavior of equilibrium phase, transcript in term of the separation factor, had agreed to the values of literature, except for the tocochromanols where the behavior was different of those reported in the literature.

KEYWORDS: equilibrium phase, separation factor, solubility, carotenoids totals and tocochromanols.

INDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivos Gerais.....	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Óleo de Palma.....	5
3.2 Composição do Óleo de Palma.....	9
3.3 Componentes Minoritários.....	10
3.4 Processo de Extração Supercrítica.....	17
3.5 Propriedades dos Fluidos Supercríticos.....	21
3.6 Vantagens e Desvantagens de Gases Comprimidos.....	24
3.7 Solubilidade.....	26
3.8 CO ₂ Supercrítico e Solubilidade.....	29
3.9 Solubilidade e Composição em Ácidos Graxos.....	30
3.10 Fracionamento do Óleo de Palma Bruto utilizando CO ₂ Supercrítico.....	30
3.11 Aplicações Comerciais da Extração Supercrítica.....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 <i>Material e Sistema de Extração</i>	33
4.1.1 Matéria- Prima.....	33
4.1.2 Outros Insumos.....	33
4.1.3 Sistema Experimental de Extração/Fracionamento com Fluido Supercrítico.....	34
4.1.4 Outros Equipamentos.....	36
4.2 <i>Métodos</i>	36
4.2.1 Procedimento Experimental para Medida de Solubilidade com Fluido Supercrítico.....	37
4.2.2 Procedimento Experimental para Obtenção de Amostra para Análise de Carotenóides Totais, Ácidos Graxos Livres e Tocoferóis.....	38
4.2.3 Procedimento Experimental Usando Raspas de Madeiras como Suporte Inerte ao Óleo para o Fracionamento de uma Amostra para Análise de Solubilidade, Carotenos Totais e Acidez.....	39
4.3 <i>Solubilidade do óleo de palma bruto</i>	39
4.3.1 Cálculo da Solubilidade do Óleo de Palma Bruto.....	39
A) Método Estático.....	39

B) Método Dinâmico.....	40
4.3.2 Densidade do Dióxido de Carbono ρ	41
4.3.3 Cálculo da Seletividade do CO ₂ em Fracionar Triacilgliceróis, Ácidos Graxos, Tocoferóis e Carotenóides.....	41
5. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	42
5.1 Umidade.....	42
5.2 Acidez.....	42
5.3 Composição em Tocoferóis e Tocotrienóis.....	42
5.4 Análise de Carotenóides Totais.....	44
5.5 Caracterização do Óleo Bruto quanto à sua Composição em Ácidos Graxos.....	44
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
6.1 Caracterização do Óleo de Palma Bruto.....	46
6.2 Equilíbrio de Fases e Extração do Sistema Óleo de Palma Bruto – CO ₂ Supercrítico.....	48
6.2.1 Fracionamento de Triacilgliceróis em Termos de seus Ácidos Graxos.....	48
6.2.1.1 Equilíbrio de Fases.....	48
6.2.2 Fracionamento do Tococromanóis no Sistema Óleo de Palma – CO ₂ Supercrítico.....	51
6.2.3 Fracionamento de Carotenóides Totais no Sistema Óleo de Palma – CO ₂ Supercrítico.....	53
6.2.4 Fracionamento de Ácidos Graxos Livres no Sistema Óleo de Palma – CO ₂ Supercrítico.....	56
6.2.5 Solubilidade do Óleo de Palma Bruto.....	57
6.2.6 Fracionamento de uma Amostra de Óleo de Palma Bruto com CO ₂ Supercrítico a 40°C e 200 bar.....	58
6.2.6.1 Solubilidade.....	58
6.2.6.2 Carotenóides Totais.....	60
6.2.6.3 Porcentagem de Ácidos Graxos Livres.....	61
7. CONCLUSÕES.....	64
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
APÊNDICE A.....	73

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: Palmeira Oleaginosa (MPOPC, 2006).....	5
FIGURA 3.2: Cachos de Frutos da Palma (MPOPC, 2006).....	6
FIGURA 3.3: Estrutura Química dos Tocoferóis e Tocotrienóis.....	12
FIGURA 3.4: Estrutura de Alguns Carotenóides Encontrados na Natureza.....	16
FIGURA 3.5: Definição de Estado Supercrítico para uma Substância Pura.....	18
FIGURA 3.6: Diagrama de Densidade Reduzida em Função da Pressão Reduzida. Regiões de Fluidos Supercríticos (SFC), Fluido Subcrítico (NCL) e Pontos Críticos (CP) (FONTE: FILLIPPI, 1982).....	20
FIGURA 4.1: Sistema Experimental (Método Estático) para a Medida de Solubilidade.....	35
FIGURA 4.1: Sistema Experimental (Método Dinâmico) para Extração.....	35
FIGURA 6.1: O Coeficiente de Distribuição (k_i) dos Carotenóides Totais em Relação Óleo de Palma Bruto nas Condições de 40°C a 200 bar.....	61
FIGURA 6.2: O Coeficiente de Distribuição (k_i) dos Ácidos Graxos Livres em Relação Óleo de Palma Bruto na Condição de 40°C a 200 bar.....	63

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Produção Mundial (Toneladas Métricas) de Óleos e Gorduras.....	8
TABELA 3.2: Composição em Ácidos Graxos do Óleo de Palma.....	10
TABELA 3.3: Teores de Tocoferóis (T) e Tocotrienóis (T ₃) de Óleos e Gorduras.....	13
TABELA 3.4: Vantagens e Desvantagens do Uso de Antioxidantes Naturais em Relação aos Antioxidantes Sintéticos.....	14
TABELA 3.5: Propriedades Físicas Associadas a Diferentes Estados das Substâncias.....	21
TABELA 3.6: Seleção de Solventes para Processos de Extração Supercrítica.....	22
TABELA 5.1: Equação das Curvas Padrão e Respectivas Faixas de Concentração em Tocoferóis...	43
TABELA 6.1: Caracterização do Óleo de Palma Bruto.....	46
TABELA 6.2: Caracterização do Óleo de Palma Quanto a sua Composição em Ácidos Graxos.....	47
TABELA 6.3: Solubilidade $\bar{Y}$ do Óleo de Palma Refinado em g/Kg e Composição Percentual em Ácidos Graxos dos Triacilgliceróis de Extratos obtidos com CO ₂ Supercrítico e Respectivos Coeficiente de Distribuição (K_i) (SOARES & CABRAL,2004).....	49
TABELA 6.4: Concentração de Tocoferóis e Tocotrienóis em Extratos de Óleo de Palma Bruto Fracionado com Dióxido de Carbono Supercrítico.....	52
TABELA 6.5: Coeficiente de Distribuição (K_i) para os Tococromanóis no Equilíbrio de Fases do Sistema Óleo de palma Bruto – CO ₂ Supercrítico.....	53
TABELA 6.6: Valores do Coeficiente de Distribuição de Tococromanóis, Ácidos Graxos Livres e de Triacilgliceróis em Óleo de Palma Bruto (BRUNNER, <i>et al.</i> , 2005).....	54
TABELA 6.7: Valores de Carotenóides Totais e o Coeficiente de Distribuição em Óleo de Palma Bruto Fracionado com Dióxido de Carbono Supercrítico.....	55
TABELA 6.8: Valores de Ácidos Graxos Livres de Extratos Supercríticos e Coeficiente de Distribuição (K_i) em Diferentes Condições de Temperatura e Pressão.....	57
TABELA 6.9: Solubilidade do Óleo de Palma Bruto obtido pelo Método Dinâmico.....	59
TABELA 6.10: Concentração de Carotenóides nas Frações Extraídas e Coeficiente de Distribuição (K_i).....	60
TABELA 6.11: Ácidos Graxos Livres nas Frações Extraídas e Coeficiente de Distribuição (K_i).....	62

1. INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, o óleo de palma, também conhecido no Brasil como azeite de dendê, tem surgido como importante óleo comestível, sendo o segundo mais consumido no mundo e apresentando a maior taxa de crescimento de consumo dentre os dezessete principais óleos e gorduras (BRUNCKHOST, 2000).

A Málasia é o maior produtor e exportador de óleo de palma *Elaes guineensis* com 10,8 milhões de toneladas métricas por ano, que representa 54 % da produção mundial. A produção de óleo de palmiste (óleo da semente) é da ordem de 1,34 milhões por ano (AGROPALMA, 2000). O Brasil é o décimo terceiro país produtor de óleo de palma, produzindo anualmente 95 mil toneladas métricas.

O óleo de palma bruto é obtido por processo de prensagem mecânica (sem solvente) e desacidificado por refino físico (destilação), sem uso de produtos químicos. O óleo da polpa do fruto consiste principalmente de glicerídeos, sendo a maior parte composta de triacilgliceróis, com pequenas porções de diacilgliceróis e monoacilgliceróis. Este óleo contém outras substâncias, chamadas de componentes minoritários por representar apenas cerca de 2 % do total. Esta fração de componentes minoritários contém: carotenóides, tocoferóis, tocotrienóis, fitosteróis, fosfolipídeos, glicolipídeos, hidrocarbonetos (esqualeno) e traços de outros não identificados. A qualidade nutritiva do óleo de palma pode ser destacada principalmente pela presença de componentes minoritários importantes como o β -caroteno (500 - 700 mg/kg, pró-vitamina A) e os tocoferóis e os tocotrienóis (600 – 1000 mg/kg, Vitamina E) (MARKOM *et al.* 2001).

Dentre os componentes minoritários, a atenção maior vem sendo para aos carotenóides, tocoferóis e tocotrienóis, por apresentarem grande importância para as indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas. Estes compostos agem no organismo por inibirem a formação de radicais livres e seus efeitos nocivos sobre o organismo, além disso, possuem aplicações tecnológicas em alimentos, pois são antioxidantes naturais, prevenindo e retardando a rancidez oxidativa dos óleos e também de alimentos com alto teor de lipídios.

O aumento do interesse na extração e fracionamento de componentes minoritários de óleos comestíveis, aliado à demanda de óleos com alta qualidade, têm levado muitos pesquisadores a empregar novas técnicas de extração empregando processos com mínima contaminação por solventes.

Merecem destaques especiais os processos de separação que utilizam como solvente o dióxido de carbono no estado denso (como líquido ou como fluido supercrítico), pois é uma alternativa aos processos convencionais de separação de componentes minoritários de interesse na área de alimentos. O produto final é livre de resíduos de solventes orgânicos, atende às restrições impostas pelos órgãos de saúde e é de excelente qualidade.

O dióxido de carbono é um solvente ideal para uso em alimentos, pois apresenta várias vantagens por ser inerte, não ser tóxico, de baixo custo e apresenta temperatura crítica de 31°C e, portanto pode-se trabalhar em processos de extração de materiais termolábeis. O dióxido de carbono nas condições de baixa pressão é um gás, podendo ser separado facilmente dos produtos extraídos pela despressurização do sistema.

Este trabalho visou a obtenção de dados experimentais do equilíbrio de fases do sistema CO₂ – óleo de palma bruto, onde mediu-se a solubilidade do óleo e a composição

dos componentes minoritários nas fases em equilíbrio. Determinou-se a seletividade do dióxido de carbono a partir do fracionamento dos componentes minoritários do óleo e verificou-se a viabilidade técnica deste fracionamento.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

➤ Verificar a viabilidade técnica de se obter frações ricas em tocoferóis e carotenóides a partir do óleo de palma bruto usando o dióxido de carbono supercrítico como solvente.

2.2 Objetivos Específicos

➤ Obtenção de dados experimentais do equilíbrio de fases do sistema CO₂ – óleo de palma bruto em diferentes condições operacionais de temperatura e pressão. Medida da solubilidade do óleo no CO₂ e a concentração de tocoferóis, tocotrienóis, carotenóides totais e ácidos graxos livres nos extratos;

➤ Determinar a seletividade do dióxido de carbono supercrítico para fracionar os componentes de interesse;

➤ Correlacionar os resultados com a temperatura e pressão e;

➤ Realizar uma extração fracionada em leito fixo (Método Dinâmico) em condições propícias de fracionamento, verificados experimentalmente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEO DE PALMA

A palma (*Elae guineensis*) é uma palmeira oleaginosa (Figura 3.1) nativa do oeste da África. Foi introduzida no Brasil no século XVI, iniciando o consumo do conhecido azeite de dendê na culinária baiana. O óleo de palma vem, ano a ano, conquistando espaço no mercado de óleos e gorduras, pois é uma matéria-prima versátil, podendo ser utilizado nas indústrias de alimentos, de tintas e vernizes, sabão e sabonetes, entre outras, sendo considerado o óleo vegetal mais natural entre todos, pois não usa nenhum tipo de processo químico durante a sua extração e processamento, tornando-se assim um óleo saudável ao ser humano. O óleo de palma refinado é considerado o segundo óleo mais consumido no mundo (CRAVEIRO & CRAVEIRO, 2003).



FIGURA 3.1: Palmeira Oleaginosa (MPOPC, 2006).

Esta palmeira produz frutos em forma de cachos (Figura 3.2), cada cacho contém cerca de 1.500 frutos (AGROPALMA, 2005). O fruto maduro tem cor amarelo dourado/

vermelho, forma oval, pesa em torno de 10 g e produz cerca de 22 % de óleo/cacho, o equivalente a 5 - 8 ton/hectare/ano (ABOISSA, 2007).

O óleo de palma é rico em tocoferóis e tocotrienóis, sendo a maior parte composta de γ -tocotrienol, α -tocotrienol e δ -tocotrienol. Apresenta uma coloração avermelhada, no qual caracteriza a presença de carotenóides. Estes componentes encontrados na composição do óleo de palma são sua principal característica funcional, pois trazem importantes benefícios para a saúde (CRAVEIRO & CRAVEIRO, 2003).

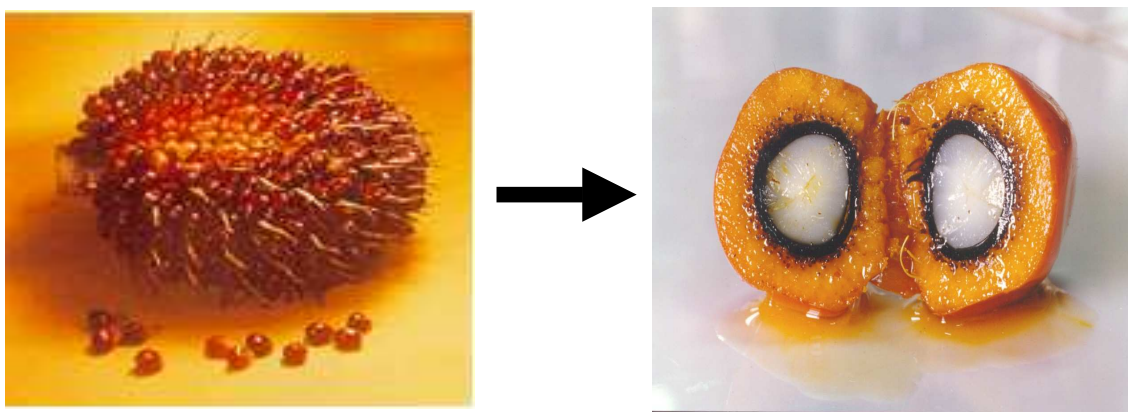


FIGURA 3.2: Cacho de Frutos da Palma (MPOPC, 2006).

Sendo semi-sólido, o óleo de palma apresenta propriedades físicas necessárias para múltiplos usos em alimentos. Sua consistência favorece o seu emprego na formulação de produtos gordurosos sólidos. O óleo de palma, a oleína e a estearina são amplamente utilizados na fabricação de margarinas, manteigas e vanaspati (produto gorduroso alternativo à manteiga animal usado na Índia) e também na indústria de frituras em todo o mundo. Uma vez que não requer um processo caro de hidrogenação, este óleo torna-se mais econômico sob o ponto de vista industrial, além de evitar a formação de ácidos graxos *trans*, gerados durante a hidrogenação parcial. Seu alto conteúdo em antioxidantes naturais

e sua estabilidade a temperaturas elevadas o convertem em um meio adequado para frituras, conferindo aos produtos uma vida de prateleira mais longa, além de ressaltar o sabor natural dos alimentos. Os produtos mais recentes são o óleo vermelho de palma e a oleína vermelha de palma, que retém mais que 80 % dos carotenóides com alto nível natural de vitamina E, originalmente presentes no óleo de palma bruto, são normalmente perdidos durante o processo tradicional de refino (CONSEJO de PROMOCIÓN DEL, 1996).

O palmiste é um óleo láurico muito disputado. Gorduras láuricas são derivadas de frutos de algumas palmeiras, sendo o coco e o palmiste as fontes comercialmente mais importantes. Estas gorduras se diferenciam das outras pelo seu alto teor de ácidos graxos saturados (cerca de 90 %), sendo 40-50 % de ácido láurico. São sólidas à temperatura ambiente, mas se fundem com facilidade à temperatura corporal; estáveis à oxidação devido ao baixo nível de insaturações (VIEIRA *et al.*, 1997).

Nos últimos anos, o óleo de palma tem ocupado um lugar de destaque na produção mundial de óleos e gorduras. Prova disso foi o expressivo crescimento experimentado na participação deste tipo de óleo no mercado mundial. Comparado à situação de outros óleos, a do óleo de palma o coloca como o produto industrial-oleaginoso de maior potencial mercadológico no futuro próximo, estimando-se que no período 2008/2012, a produção do óleo de palma deverá superar a produção individual de todos os demais óleos e gorduras (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR, 2003). Entretanto, a soja continua estabelecida em primeiro lugar no ranking da produção agrícola nacional desde 2002, alcançando aumento na produção e expansão na área plantada (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2005).

A Tabela 3.1 mostra o cenário de produção dos principais óleos e gorduras, sendo liderado pelo óleo de soja, seguido do óleo de palma. Na forma de óleo bruto ou refinado fisicamente, bem como de seus derivados básicos, oleínas e estearinas, o óleo de palma é utilizado em produtos alimentícios como também em produtos industriais que precisam ser enriquecidos em carotenóides e tocoferóis (OIL WORLD ANNUAL, 2004).

TABELA 3.1: Produção Mundial (Toneladas Métricas) de Óleos e Gorduras.

OLEOS	2000	2004
Palma	26.863	29.953
Palmiste	2.692	3.449
Soja	25.562	30.887
Algodão	3.850	4.347
Amêndoin	4.539	4.769
Girassol	9.743	9.469
Colza	14.500	14.771
Milho	1.966	2.029
Coco	3.258	3.047
Oliva	2.540	2.896
Rícino	497	477
Gergelin	705	775
Linhaça	705	625

FONTE: OIL WORLD ANNUAL (2004).

Atualmente, muito se discute sobre a importância de buscar novas rotas alternativas de energia, já que há previsões de escassez do petróleo. Nesse aspecto, os óleos vegetais têm atraído a atenção como fonte renovável em potencial para produção de biodiesel como

combustível alternativo ao diesel de petróleo (COSTA *et al.*, 2000; RAMOS *et al.*, 2003; MACEDO & MACEDO, 2004).

O biodiesel é um combustível renovável formado por monoésteres de ácidos graxos não tóxicos e biodegradáveis, sendo uma alternativa ao petrodiesel, apresentando vantagens, econômicas e sociais (RAMOS *et al.*, 2003). O biodiesel reduz significativamente a emissão de gases, como partículas de carbono e monóxidos de carbono (FELIZARDO, 2003); possibilita a redução de importações de petróleo e diesel refinado, além de gerar trabalho, principalmente no setor primário, pelo cultivo de oleaginosas. Dentre as matérias-primas com potencial para obtenção de biodiesel, destaca-se o óleo de palma, por ser o segundo óleo mais abundante no mundo e por ser a palma caracterizada pela produtividade superior entre todas as oleaginosas (KUEN, 2001).

3.2 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE PALMA

O óleo de palma contém cerca de 50 % de ácidos graxos saturados e 50 % de ácidos graxos insaturados. Os principais ácidos graxos desse óleo são o palmítico (43,4 %), o oléico (40 %) e o linoléico (10,5 %). É totalmente líquido a 30°C e sólido em temperaturas inferiores a 15°C (VIERA *et al.*, 1997).

A composição típica do óleo de palma bruto é de 87 a 92 % de triacilgliceróis, 3 a 8 % de diacilgliceróis, 0 a 0,5 % de monoacilgliceróis, 1 a 5 % de ácidos graxos livres e cerca de 2 % de componentes minoritários que incluem carotenóides (500 - 850 mg/kg), tocoferóis (500 - 1000 mg/kg), fitosteróis (300 - 600 mg/kg), glicolipídeos (1000 - 3000 mg/kg), fosfolipídeos (20 - 80 mg/kg), álcoois triterpênicos (300 - 800 mg/kg) e hidrocarbonetos. Esses compostos minoritários desempenham um importante papel na

estabilidade e no curso do processamento do óleo. Alguns deles, como os carotenóides e tocoferóis, conferem ao óleo de palma maior valor nutricional (GONÇALVES, 2004).

A Tabela 3.2 mostra a composição de ácidos graxos do óleo de palma.

TABELA 3.2: Composição em Ácidos Graxos do Óleo de Palma.

ÁCIDO GRAXO	NOMENCLATURA	g/100g
C < 14	-	< 0,4
C 14:0	Mirístico	0,5 - 2,0
C 16:0	Palmítico	39,3 - 47,5
C 16:1	Palmitoléico	< 0,6
C 17:0	Heptadecanóico	< 0,2
C 18:0	Estearico	3,5 – 6,0
C 18:1	Oléico	36,0 – 44,0
C 18:2	Linoléico	9,0 - 12,0
C 18:3	Linolênico	< 0,5
C 20:0	Araquídico	< 1,0
C 20:1	Gadoléico	< 0,4
C 22:0	Behênico	< 0,2

FONTE: CODEX – STAN 210, 2003.

3.3 COMPONENTES MINORITÁRIOS

A presença de certos componentes eleva o valor nutricional do óleo de palma. Os carotenóides, além de apresentarem valor de vitamina A, reduzem o risco de certos tipos de câncer e possuem habilidade supressora de oxigênio “singlet”, um tipo de oxigênio altamente reativo capaz de ocasionar enormes danos celulares (GONÇALVES, 2004).

Mesmo com seu valor nutricional, os carotenóides são removidos no processo de refino para a obtenção de um óleo de cor clara, de melhor aceitação. Assim, as valiosas

características do óleo de palma são perdidas e os benefícios nutricionais são somente aproveitados usando o óleo bruto, fato comum no nordeste brasileiro.

Além dos carotenóides, o óleo de palma bruto também é rico em tocoferóis e tocotrienóis, que são antioxidantes naturais e apresentam valor de vitamina E. A presença desses componentes minoritários proporciona ao óleo de palma e seus produtos uma longa vida-de-prateleira (VIEIRA *et al.*, 1997).

A) Tocoferóis e Tocotrienóis

Tocoferóis e Tocotrienóis constituem um grupo de compostos que possuem atividade relacionada à vitamina E, dos quais o α -tocoferol é o mais ativo. O termo vitamina E é utilizado para denotar qualquer mistura de tocoferóis biologicamente ativos, potentes inibidores da oxidação lípida (CRAVEIRO & CRAVEIRO, 2003).

Os tocoferóis são homólogos derivados da estrutura 6-hidroxicromanol e são classificados em dois grupos: tocoferóis e tocotrienóis, todos com diferentes atividades biológicas. Os tocoferóis caracterizam-se pela saturação da sua cadeia lateral, que consiste em três unidades isoprenóides, enquanto os tocotrienóis possuem duplas ligações nas posições 3, 7 e 11 da cadeia de isoprenóides lateral, como mostra a Figura 3.3.

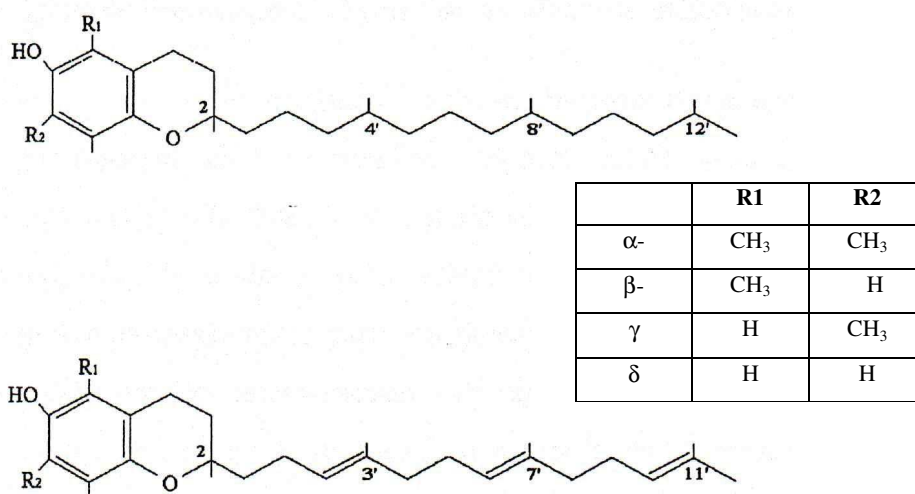


FIGURA 3.3: Estrutura Química dos Tocoferóis e Tocotrienóis.

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

Estes compostos estão presentes no óleo de palma bruto em níveis de 600 – 1000 mg/kg. A vitamina E contida no óleo de palma é representada com 70 % de tocotrienóis e 30 % de tocoferóis. Na Tabela 3.3 compara-se a composição de tocoferóis do óleo de palma com outros óleos vegetais.

TABELA 3.3: Teores de Tocoferóis (T) e Tocotrienóis (T₃) de Óleos e Gorduras.

Óleo	Tocoferóis (mg/kg)					Tocotrienóis (mg/kg)					Total
	α -T	β -T	γ -T	δ -T	%-T	α -T ₃	β -T ₃	γ -T ₃	δ -T ₃	%-T ₃	
Palma	279	-	61	-	31	274	-	398	69	69	1081
Soja	101	-	593	264	100	-	-	-	-	0	958
Milho	112	50	602	18	100	-	-	-	-	0	890
Algodão	389	-	387	-	100	-	-	-	-	0	782
Girassol	487	-	51	8	100	-	-	-	-	0	546
Amendoim	130	-	216	21	100	-	-	-	-	0	367
Manteiga de cacau	11	-	170	17	99	2	-	-	-	1	200
Oliva	51	-	-	-	100	-	-	-	-	0	51
Coco	5	-	-	6	31	5	1	19	-	69	36
Palmiste	31	-	-	-	38	21	-	-	-	62	34

FONTE: GUSNSTONE *et al.*, (1994).

Pode-se considerar que a capacidade antioxidante segue a seguinte ordem decrescente: $\gamma > \delta > \beta > \alpha$ - Tocoferol, enquanto a atividade vitamínica decresce de $\alpha > \beta > \delta > \gamma$ - Tocoferol (YUKI, 1978; BOURGEOUS, 1992).

Os tocoferóis têm adquirido importância considerável nas indústrias cosméticas, farmacêuticas e alimentícias. Na indústria cosmética, os tocoferóis são usados como condicionadores para cabelos, xampus, cremes para a pele e outros produtos. Na indústria farmacêutica, são utilizados na manufatura de tabletes vitamínicos e em produtos alimentícios, os quais são empregados como suplementos em vitamina E, mas a principal aplicação dos tocoferóis é como antioxidante na indústria de alimentos (MACHADO, 1998).

O óleo de palma tem um largo potencial como fonte de vitamina E, bem como defensor para prevenção de ataque do coração. Além disso, os tocoferóis protegem as

membranas celulares e subcelulares da deterioração provocada pelos radicais livres que contém oxigênio. Na ausência da vitamina E, os radicais livres catalisam a peroxidação de ácidos graxos poliinsaturados que constituem os componentes estruturais das membranas, sendo que esta reação leva ao desenvolvimento de uma estrutura anormal e ao comprometimento da função celular. A função dos tocoferóis é prevenir as enfermidades à destruição de radicais livres, tais como envelhecimento, efeito de toxinas ambientais e desencadeamento de alguns tipos de câncer (MAHAN & ARLIN, 1996).

Os aditivos naturais para alimentos, incluindo os antioxidantes, de um modo geral, são os mais preferidos pelos consumidores, pois os mesmos, geralmente associam produtos naturais ao baixo risco de toxicidade em comparação aos sintéticos. A Tabela 3.4 resume as principais vantagens e desvantagens do uso de antioxidantes naturais em relação aos antioxidantes sintéticos (VALENZUELA & NIETO, 1996).

TABELA 3.4: Vantagens e Desvantagens do Uso de Antioxidantes Naturais em Relação aos Antioxidantes Sintéticos.

Antioxidantes Naturais	Antioxidantes Sintéticos
Alto Custo	Baixo Custo
Uso mais restrito	Amplo espectro de uso
Ampla faixa de atividade	Atividade de média a alta
Considerados inócuos	Maiores cuidados sobre segurança de uso
Amplo espectro de solubilidade	Baixa solubilidade em água
Aumento de interesse	Decréscimo de interesse

FONTE: VALENZUELA & NIETO, 1996.

A lista de antioxidantes permitidos em alimentos é pequena, se comparada à outra classe de aditivos e está sujeita a modificações com a conclusão de diversos estudos toxicológicos (SCHULER, 1990).

Segundo ALMEIDA (2000), a rancidez oxidativa desenvolve-se em alimentos que contém óleos e gorduras e ocorre quando o oxigênio atmosférico reage com a fração insaturada dos ácidos graxos para formar peróxidos, hidroperóxidos e que finalmente se degradam formando compostos carbonílicos. Os produtos da reação como os aldeídos, ácidos, cetonas e álcoois conferem odor e sabor desagradáveis ao alimento e dependendo de sua intensidade, tornam os produtos inaceitáveis ao consumo.

Os tocoferóis possuem um grupo hidroxila fenólico essencial para sua ação antioxidante, que basicamente consiste em interromper a reação em cadeia dos radicais livres pela doação de um átomo de hidrogênio ao radical hidroperóxido. O radical resultante derivado do tocoferol é relativamente estável e cessa a reação em cadeia. Do mesmo modo, os tocotrienóis têm atividade antioxidante similares aos respectivos tocoferóis.

B) Carotenóides

Os carotenóides são um dos componentes minoritários do óleo de palma de maior significado. Sua ocorrência em óleos brutos comerciais está situada na faixa de 500 - 700 mg/kg (QUIJANO, 1994).

Os carotenóides são pigmentos naturais distribuídos de forma abundante na natureza tendo mais de 600 compostos diferentes identificados em diversos organismos. A estrutura básica dos carotenóides consiste de um esqueleto tetraterpênico, podendo ser ciclizado em ambas as extremidades (a Figura 3.4 mostra alguns exemplos destes compostos) (CRAVEIRO & CRAVEIRO, 2003).

Quimicamente, os carotenóides classificam-se como terpenos e constituem-se de uma cadeia de hidrocarbonetos contendo tipicamente de 9 a 13 ligações conjugadas compostas por unidades denominadas isoprênicas.

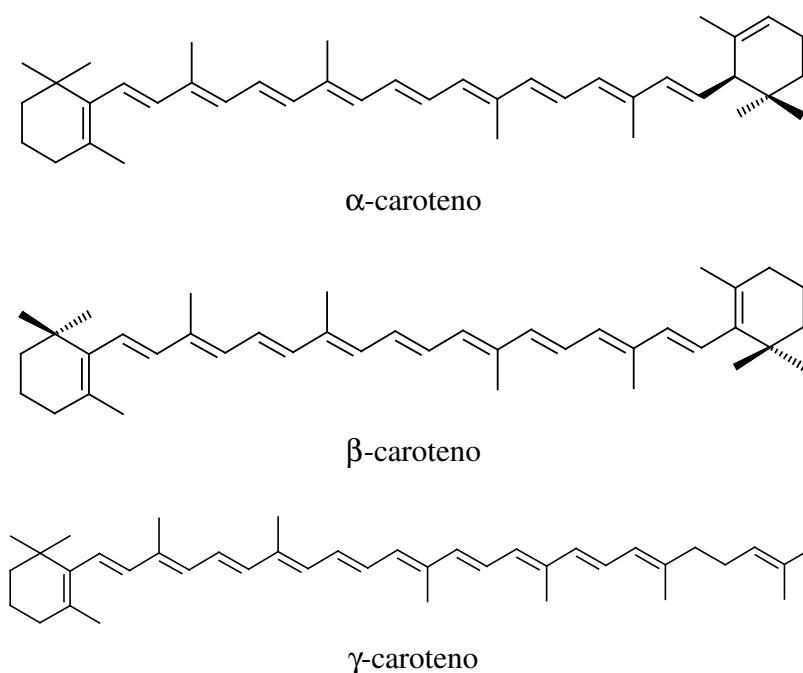


FIGURA 3.4: Estrutura de Alguns Carotenóides Encontrados na Natureza.

Os carotenóides possuem a função de corante, mas também apresentam uma grande importância na ação fisiológica nos seres humanos, por atuarem como precursores da vitamina A. Mais de 400 carotenóides são conhecidos atualmente, mas apenas 60 podem apresentar atividade pro-vitamínica.

Evidências científicas de que o β -caroteno e outros carotenóides apresentam efeitos benéficos para saúde na prevenção do desenvolvimento de doenças crônicas em humanos tem se acumulado nos últimos anos. O aumento do consumo de carotenóides na

alimentação está diretamente associado à redução do risco de desenvolver diversos tipos de câncer e doenças cardiovasculares (CRAVEIRO & CRAVEIRO, 2003).

Os carotenóides são amplamente empregados na indústria de alimentos, como corantes ou fonte de pro-vitamina A. Atualmente são comercializados carotenóides sintéticos e extratos naturais.

O α e o β -caroteno são os principais carotenóides presentes no óleo de palma, no qual, seu conteúdo varia com o grau de maturação, origem e variedade dos frutos e com as condições de extração e estocagem do óleo. O caroteno é destruído no refino, mas há projetos desenvolvidos que visam à recuperação do caroteno do óleo de palma bruto. A degradação térmica do caroteno fornece hidrocarbonetos inertes, removíveis pela desodorização no refino (IWASAKI & MURAKOSHI, 1992). O aparecimento de coloração no óleo refinado deve-se a outros pigmentos, cujos precursores aumentam com a deterioração oxidativa (MACLELLAN, 1983).

3.4 PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

A extração supercrítica é uma operação unitária que aproveita o poder solvente dos fluidos em condições acima de sua temperatura e pressão críticas. É possível obter extratos livres de solvente utilizando fluido supercrítico como do dióxido de carbono, etano, etileno, benzeno, triclorofluormetano, tolueno, entre outros. Estas vantagens se devem a grande volatilidade do fluido supercrítico (gases em condições ambientais normais) e de suas propriedades de transporte comparativamente menores (é dito, alta difusividade e baixa viscosidade). Para um caso particular, com o dióxido de carbono (CO₂) é possível efetuar o

processo a temperaturas moderadas e extrair certos componentes minoritários de produtos naturais.

A Figura 3.5 apresenta um diagrama PT para uma substância pura. A temperatura T_c é denominada temperatura crítica. Em temperatura acima da T_c não é possível liquefazer o gás, independente da pressão aplicada. A pressão crítica P_c , pode ser definida como a pressão requerida para liquefazer o gás na temperatura crítica da substância (BOTT, 1982). Deste modo, o ponto crítico representa o limite em que uma substância pura pode se apresentar no equilíbrio líquido-vapor. Substâncias acima das condições do ponto crítico existem apenas em uma fase, sendo denominados fluidos críticos (SFC).

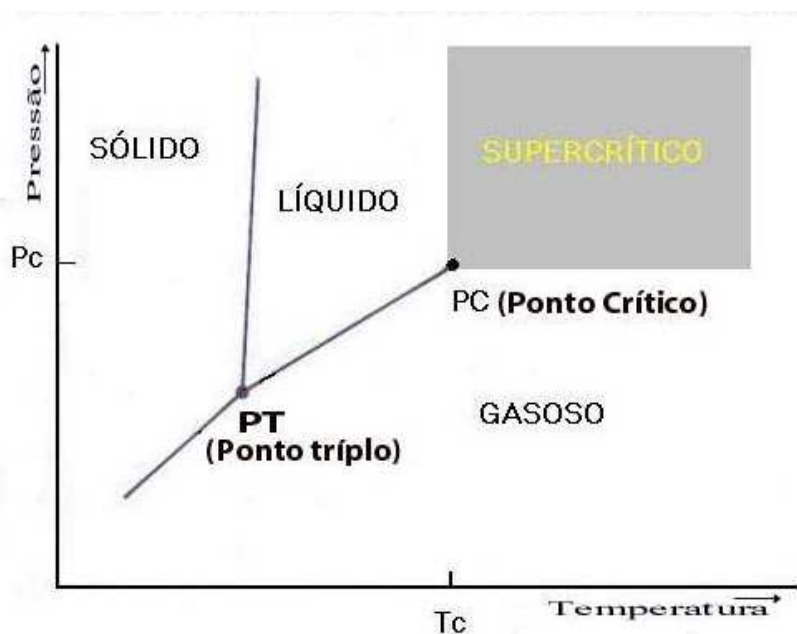


FIGURA 3.5: Definição de Estado Supercrítico para uma Substância Pura.

Em condições adequadas de pressão e temperatura os gases comprimidos possuem densidades semelhantes aos líquidos e conseqüentemente boas propriedades de solubilização. Além disso, em contraste com o solvente líquido, a seletividade de SFC pode ser variada significativamente pela alteração da pressão e/ou temperatura. Por outro lado, apresentam baixas viscosidades e altos valores de difusividade, que são propriedades características de gases e produzem um grande poder de penetração na matriz sólida. Estas propriedades são responsáveis pelas altas taxas de transferência de massa observadas quando gases comprimidos são usados como solvente.

Uma das características importantes da extração com gases comprimidos é a habilidade destes em dissolver compostos orgânicos de baixa volatilidade, mas para isso ocorrer é necessário que o solvente comprimido tenha uma alta densidade. Outra característica é o fato que pequenas alterações na pressão ou na temperatura provocarem grandes alterações na densidade da substância. Sendo assim, não é toda região subcrítica ou supercrítica que interessa ao processo de extração crítica.

Na Figura 3.6, pode-se observar que, nas proximidades do ponto crítico, um aumento da temperatura acarreta uma diminuição do valor da densidade do solvente e conseqüentemente pode-se esperar uma diminuição na solubilidade do soluto, apesar do aumento da temperatura aumentar a pressão de vapor do soluto. Entretanto para pressões mais altas, a solubilidade do soluto varia mais fortemente com a temperatura do que a densidade do solvente. Similarmente, uma diminuição no poder de solvência de um gás comprimido pode ser esperado quando a pressão é reduzida (RIVZI *et al.*, 1986).

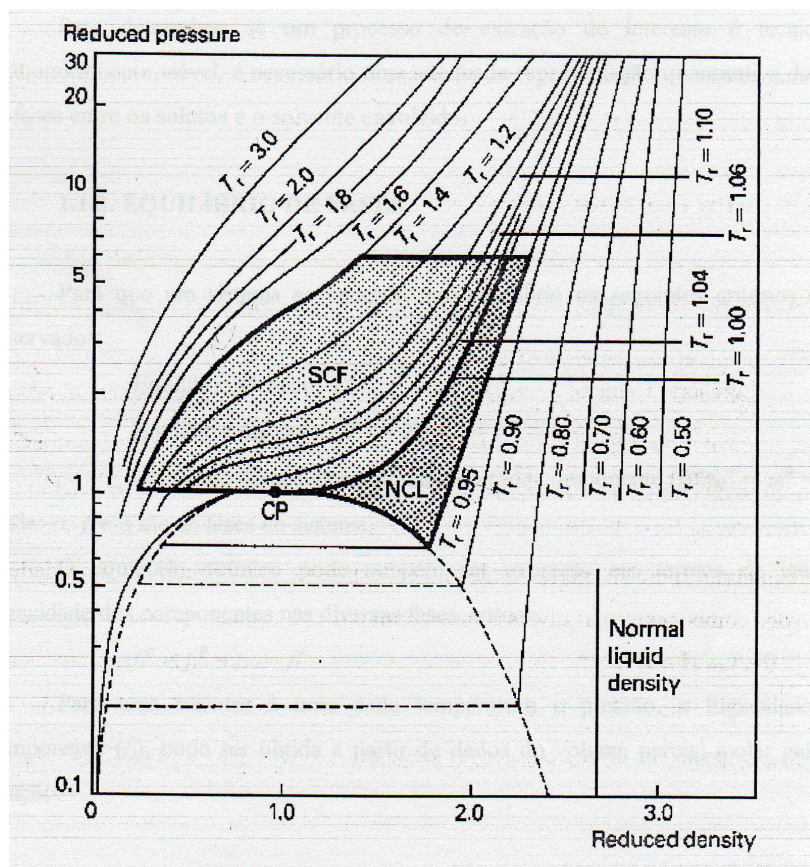


FIGURA 3.6: Diagrama de Densidade Reduzida em Função da Pressão Reduzida. Regiões de Fluidos Supercríticos (SFC), Fluido Subcrítico (NCL) e Ponto Crítico (CP) (FONTE: FILIPPI, 1982)

Na Tabela 3.5, pode ser observado que a densidade dos SFC possuem valores próximos aos do estado líquido, chegando a ser 100 vezes maior que as densidades características de gases. A difusividade do fluido supercrítico situa-se entre os valores dos estados gasosos e líquidos, enquanto que a viscosidade é praticamente igual a dos gases (GERMER, 1989). Tais características tornam os fluidos supercríticos um meio bastante interessante para operações de extração e de fracionamento e também como meio reacional para a condução de reações químicas e bioquímicas.

TABELA 3.5: Propriedades Físicas Associadas a Diferentes Estados das Substâncias.

Estado	Densidade (g/cm ³)	Difusividade (cm ² /s)	Viscosidade (g/cm.s)
Gás	$(0,6 - 2) \times 10^{-3}$	0,1 – 0,4	$(1 - 3) \times 10^{-4}$
Líquido	0,6 – 1,6	$(0,2 - 2) \times 10^{-5}$	$(0,2 - 3) \times 10^{-2}$
Supercrítico	0,2 – 0,5	$0,7 \times 10^{-3}$	$(1 - 3) \times 10^{-4}$

FONTE: RIVZI *et al.*, 1986.

3.5 PROPRIEDADES DO CO₂ SUPERCRÍTICO

A preferência pelo uso do CO₂ como solvente se dá principalmente pelas suas propriedades físico-químicas, como o baixo ponto crítico (31°C, 7,38 MPa), que facilita o uso de temperaturas não elevadas em condições supercríticas em processos envolvendo materiais termolábeis, é inerte, não tóxico, de baixo custo, tornando-se ideal para uso em alimentos, e por fim, como o dióxido de carbono é um gás nas condições normais, sua separação é simples, facilitada pela simples redução da pressão às condições normais de temperatura e pressão quando deixa de ter seu poder de solvatação (FATTORI *et al.*, 1988).

Qualquer fluido acima do ponto crítico pode ser utilizado como solvente na operação de extração supercrítica. Existem vários tipos de solventes que podem ser utilizados como fluidos supercríticos sendo que alguns se encontram em condições razoáveis de aceitação, mas não podem ser adotados, pois em muitos casos requerem manuseio especial, não sendo compatíveis com o processo de purificação (STAUAB, 1997). Na Tabela 3.6, as propriedades críticas de alguns solventes selecionados para processos de extração supercrítica são apresentadas:

TABELA 3.6: Seleção de Solventes para Processos de Extração Supercrítica.

Solvente	Propriedades críticas	
	Temperatura (K)	Pressão (atm)
Etileno	283,1	50,5
Triclorofluormetano	299,1	46,9
Clorotrifluormetano	302,0	39,0
Dióxido de Carbono	304,2	72,9
Etano	305,4	48,2
Dióxido de Nitrogênio	309,7	71,7
Hexafluorenoxofre	318,8	37,7
Propileno	365,1	45,4
Propano	370,0	42,4

FONTE: DEL VALLE & AGUILERA, 1999.

Entre os compostos citados acima, o hexafluorenoxofre e os hidrocarbonetos halogenados (triclorofluormetano e clorotrifluormetano) são caros para aplicações e atentam contra o meio ambiente e a saúde das pessoas; o dióxido de nitrogênio apresenta problemas de instabilidade química e o propano e o propileno têm baixo poder solvente a temperaturas moderadas e alguns hidrocarbonetos (etileno, etano e propano) apresentam problemas de inflamabilidade e explosão na presença do ar (DEL VALLE & AGUILERA, 1999).

O dióxido de carbono (CO₂) resulta em um melhor solvente entre os mencionados na Tabela 3.6, apresentando uma perspectiva de aplicação de extração supercrítica em indústrias de alimentos.

O CO₂ pode atuar como solvente a temperatura relativamente baixa e em condições adequadas, pode ser utilizado para uma extração seletiva de múltiplos componentes de produtos naturais. Não é corrosivo em presença de água, não é inflamável, não é tóxico.

Pode-se obter a partir de recursos renováveis em grande quantidade, com alta pureza e baixo custo. É recuperado a baixo custo e não provoca danos aos solutos nem a matrizes (DEL VALLE & AGUILERA, 1999).

O CO₂ tem uma baixa polaridade, o que permite extrair seletivamente compostos com estruturas químicas similares as dos extraídos com solventes orgânicos convencionais como o hexano e o pentano. A solubilidade dos solutos em CO₂ não somente depende dos efeitos combinados à massa molecular e da estrutura química do substrato, como também varia amplamente com as condições de extração (DEL VALLE & AGUILERA, 1999).

O mais importante é compreender que a solubilidade de cada componente que se deseja extrair e separar depende da temperatura e pressão de operação. A seguir, são destacadas algumas condições:

- A presença de substâncias polares e o aumento da massa molecular geralmente diminuem a solubilidade;
- Os compostos orgânicos oxigenados (aldeídos, cetonas, ésteres e éteres) de massa molecular média, compostos orgânicos não polares (alcanos, alcenos e terpenos) de baixa massa molecular e compostos orgânicos polares (ácidos carboxílicos) de massa molecular muitobaixa, são completamente solúveis;
- As solubilidades em CO₂ líquido de 0 – 20°C são intermediárias, devidos a alta densidade do solvente e baixa temperatura;
- O CO₂ supercrítico é um solvente muito flexível devido as grandes variações em suas propriedades, mesmo não sendo um solvente universal.
- À medida que a pressão aumenta, o CO₂ supercrítico é capaz de separar compostos menos voláteis, de maior massa molecular, e/ou maior polaridade dentro dos não polares

tais como: óleos essenciais, terpenos mais pesados e ésteres, ácidos graxos livres, óleos, ceras, resinas e pigmentos (clorofila e caroteno).

Um interesse considerável na tecnologia do fluido supercrítico vem se destacando devido à procura por produtos naturais ser cada vez maior, uma vez que os resíduos dos solventes utilizados na extração convencional tem se tornado cada vez mais inaceitáveis em produtos básicos utilizados para consumo humano (ARAÚJO, 1997).

Aplicações potenciais na tecnologia de fluidos supercríticos no processamento de óleos e gorduras têm sido extensivamente estudadas nas últimas duas décadas. A aplicação de extração supercrítica utilizando CO₂ pode eliminar várias etapas do processo convencional de extração de óleos resultando em um único processo com a obtenção direta de óleo e torta, ambos sem a presença de CO₂, através de uma descompressão. Além dessa otimização de processo, as baixas temperaturas empregadas evitam que a degradação térmica seja iniciada (GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAG & TEMELLI, 2000).

As informações mais importantes para dimensionamento de processos de extração supercrítica de óleos e gorduras é a sua solubilidade no CO₂ e no caso de fracionamento, a sua solubilidade e sua seletividade aos diferentes componentes da mistura.

3.6 VANTAGENS E DESVANTAGENS DE GASES COMPRIMIDOS

As vantagens de extração com gases comprimidos, comparados com a destilação e extração líquida podem ser mencionadas a seguir:

➤ A extração com gases comprimidos é vantajosa, em relação à destilação para a extração de componentes termolábeis, uma vez que esta pode ser realizada a baixas temperaturas;

- Na extração com gases comprimidos, existem muitas opções para alcançar e controlar a seletividade desejada através da manipulação da pressão e da temperatura, escolha do solvente e uso de co-solvente;
- A habilidade dos gases comprimidos em vaporizarem compostos não voláteis a temperaturas moderadas reduz o requerimento de energia comparado à destilação;
- O solvente residual no extrato é facilmente separado sem a necessidade do emprego de operações posteriores, pois estes são gases à temperatura ambiente;
- Devido às suas propriedades de transporte favoráveis, os gases comprimidos permitem uma aproximação mais rápida do equilíbrio e penetram no substrato mais facilmente do que solventes líquidos;
- Pela redução gradativa da densidade do solvente durante a separação, o extrato pode ser fracionado em numerosos componentes, mesmo quando estes possuem volatilidades similares;
- O dióxido de carbono pode ser usado em indústria de alimentos e farmacêuticas sem contaminar o produto. A extração líquida deixa resíduos de solventes orgânicos, geralmente tóxicos no produto, mesmo após intensivas destilações ou estágios de processamento a vácuo;
- Componentes adicionais (co-solvente) podem ser usados em pequenas quantidades para manipular o equilíbrio de fases;
- Para extração e concentração de constituintes do aroma existem solventes orgânicos adequados. Porém, estes são líquidos à temperatura ambiente, apresentando pontos de ebulição próximos aos dos constituintes do aroma.
- Geralmente estão envolvidos menores custos de energia.

As desvantagens de sua utilização são apresentados por BOTT (1982) e CASSEL (1994).

- Dificuldades de aceitação de processos que envolvem alta pressão em indústrias não acostumadas a operações nestas condições;
- Em processos tecnologicamente recentes, existe uma forte tendência ao uso de leis e patentes como forma de proteção contra competição;
- Alto custo de investimento inicial, risco de capital e alto custo de manutenção, provenientes da segurança exigida pelo equipamento e;
- Baixa produtividade.

3.7 SOLUBILIDADE

Óleos e gorduras são misturas complexas de vários componentes como ácidos graxos livres, mono, di e triacilgliceróis. Neste tipo de mistura, interações intermoleculares complexas conduzem a uma diferença significativa das solubilidades dos componentes puros. Embora sistemas binários de componentes puros têm sido estudados, ainda há poucos dados referentes a multicomponentes, provavelmente devido ao alto custo de aquisição destas substâncias puras (GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAG & TEMELLI, 2000).

Dentre os componentes estudados por GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAG & TEMELLI (2000), os ésteres de ácidos graxos apresentam a maior pressão de vapor, seguidos pelos ácidos graxos. Também foi verificado que a pressão de vapor de monoacilgliceróis é maior que a dos triacilgliceróis. O efeito do aumento da pressão de vapor tem como consequência o aumento da solubilidade.

Um fator crítico que deve ser controlado refere-se à pureza do soluto, pois impurezas presentes na amostra afetam a solubilidade. GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAG E TEMELLI (2000) citam os estudos de BAMBERGER (1988) e NILSSON (1991), que avaliaram a solubilidade de diferentes triacilgliceróis com diferentes graus de pureza, chegando ambos à conclusão de que quanto menor o grau de pureza da amostra, maior a solubilidade obtida.

A solubilidade é definida como a quantidade máxima a qual um soluto pode estar dissolvido em um solvente em determinada condição de pressão e temperatura, sendo esta propriedade uma função da densidade e temperatura do solvente. É um importante parâmetro nos processos de extração supercrítica, permitindo o conhecimento da razão entre soluto e solventes usados nos processos (ROY *et al.*, 1996).

Na maioria dos estudos, verifica-se que a solubilidade aumenta com o aumento de pressão em dada temperatura, como resultado do aumento da densidade do CO₂ e do poder de solvatação, ao passo que em determinada pressão diminui com o aumento de temperatura (FATTORI, 1988; ROY & TEMELLI, 1996; BOZAN, 2002; SOVOVÁ, 2001). GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAG & TEMELLI (2000) revisaram dados de literatura com o objetivo de estabelecer o comportamento da solubilidade de compostos lipídicos puros e constataram, para estas substâncias puras, comportamento da solubilidade igual ao mencionado acima. Também constataram que o aumento de temperatura em uma densidade constante de CO₂ aumenta a solubilidade, devido ao aumento exponencial da pressão de vapor do soluto.

O aumento de temperatura, em condição isobárica, diminui a densidade do solvente e aumenta a pressão de vapor do soluto. O impacto geral destes dois efeitos competitivos é

dependente da pressão. Abaixo da pressão de *crossover*, o efeito da densidade predomina e a solubilidade diminui com o aumento de temperatura, o qual é descrito como um comportamento regressivo. Acima do ponto de *crossover*, a solubilidade aumenta com a temperatura como efeito da pressão de vapor (CHIMOWITZ, 1986 citado por GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAG & TEMELLI, 2000).

BOZAN & TEMELLI (2002) estudaram a solubilidade do óleo de linhaça, que foi considerada baixa quando comparada às dos óleos de milho, soja e canola. Esta baixa solubilidade foi atribuída à composição lipídica deste óleo, ao qual é rico em ácidos graxos com alto teor de insaturação. Sabe-se que as solubilidades de ácidos graxos e ésteres diminuem com o aumento do número de carbono e massa molecular. No entanto, segundo BOZAN & TEMELLI (2002), há controvérsia entre alguns autores quanto à solubilidade destes compostos do ponto de vista do grau de insaturação. A solubilidade destes é reportada como sendo maior ou menor do que os compostos com menor grau de insaturação. BOZAN & TEMELLI (2002) citam a máxima solubilidade do óleo de semente de linhaça como sendo 11,34 mg de óleo/g de CO₂ na condição de 70°C/550 bar e a mínima solubilidade como sendo de 2,33 mg de óleo/g de CO₂ nas mesmas condições.

Em 1999, SILVA obteve dados experimentais da solubilidade de óleo de semente de urucum em CO₂ supercrítico, observando que e, em baixas pressões, diminuía com o aumento de temperatura, porém apresentava comportamento inverso quando o sistema era submetido a altas pressões. A menor solubilidade obtida foi de 0,0713 mg de óleo/ g de CO₂ na condição de 50°C/100 bar, enquanto que a maior solubilidade foi obtida na condição de 50°C/350 bar e este valor foi de 7,5724 mg de óleo/ g de CO₂.

Em alguns casos é sugerida a separação do óleo e do CO₂ pela mudança de temperatura, uma vez que a separação pela redução de pressão é bem mais cara. No entanto, FATTORI *et al.*, (1988) afirmaram que para o óleo de canola, isto é inviável economicamente, pois este tipo de separação ocorre próximo ao ponto crítico do solvente e nestas condições a capacidade de solvatação de CO₂ pelo óleo de canola é muito baixo para uma extração conveniente. Assim, o processo de separação baseado em mudanças de temperatura, a altas pressões de CO₂, torna-se quase que impraticável. Uma separação dependente unicamente da temperatura seria possível com o uso de um co-solvente adequado para o CO₂, como é o caso do etanol.

3.8 CO₂ SUPERCRÍTICO E SOLUBILIDADE

O CO₂ supercrítico pode ser dissolvido em compostos não polares ou de baixa polaridade, tem alto poder solvente para moléculas de baixa massa molecular, porém seu poder diminui à medida que esta massa aumenta. Possui alta afinidade com compostos orgânicos oxigenados de intermediária massa molecular. Ácidos graxos livres e seus acilgliceróis apresentam baixa solubilidade e proteínas, açúcares, polissacarídeos e sais minerais são insolúveis. O CO₂ supercrítico pode separar compostos de baixa volatilidade, massa molecular mais alta e mais polar, à medida que aumenta a pressão (BRUNNER, 1987 citado por BRUNNER, 2005 e DEL VALLE & AGUILERA, 1999).

A maioria dos óleos vegetais contém ácidos graxos de cadeia com 18 átomos de carbono e sua solubilidade em CO₂ supercrítico é fortemente dependente da massa molecular do soluto e fracamente do grau de insaturação (DEL VALLE *et al.*, 2005). GLÜÇLÜ-ÜSTÜNDAG & TEMELLI (2000) mostraram que a solubilidade de ácidos

graxos livres, mono, di e triacilgliceróis não dependem apenas da temperatura e densidade do CO₂ supercrítico, mas da massa molecular, grau de insaturação e polaridade do soluto.

3.9 SOLUBILIDADE E COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

GAMARRA (2004), analisou o comportamento de diferentes triacilgliceróis, em uma mesma temperatura (40°C), observou que para os componentes saturados, quanto menor o tamanho da cadeia destes componentes, maior a sua solubilidade em dióxido de carbono supercrítico. No entanto, GAMARRA (2004) verificou que a trioleína (triacilglicerol insaturado) apresentou, nas mesmas condições experimentais, maior solubilidade que a tripalmitina (triacilglicerol saturado), que possui cadeia mais curta. Portanto, quando os triacilgliceróis eram submetidos a uma condição de temperatura de 80°C, a trioleína apresentava solubilidade inferior a da tripalmitina e triestearina.

Neste mesmo estudo, GAMARRA (2004) analisando o comportamento da mistura de dois e triacilgliceróis à condição de 40°C/900 kgm⁻³ de CO₂, verificou que a solubilidade resultante desta mistura é bem próxima à do componente puro mais solúvel, nas mesmas condições experimentais. Este comportamento ocorreu para várias misturas avaliadas.

3.10 FRACIONAMENTO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO UTILIZANDO CO₂ SUPERCRTICO

A separação e fracionamento de componentes de óleos comestíveis para indústrias de alimentos e farmacêutica que utilizam solventes seguros tem crescido. A demanda para qualidade superior de óleos tem levado muitos pesquisadores a encontrar em novas

tecnologias mais seguras para a extração de componentes desejados e ao mesmo tempo, diminuir a degradação térmica e conter um teor mínimo de solvente.

Têm-se mostrado interesse no desenvolvimento de processos com fluido supercrítico em indústrias de óleos e gorduras. Alguns exemplos são a desacidificação de azeite de oliva, degomagem e branqueamento do óleo de soja, refino de óleo de palma, extração do óleo de semente de goiaba e fracionamento de óleo de manteiga. Um dos óleos comestíveis mais consumidos mundialmente é o óleo de palma (MARKOM *et al.*, 2001).

3.11 APLICAÇÕES COMERCIAIS DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Para aplicações de extração supercrítica em indústrias de alimentos, farmacêuticas e outras indústrias de processos químicos desenvolveram-se técnicas de análise laboratoriais baseados no uso do fluido supercrítico para o fracionamento e a caracterização dos materiais, como a cromatografia com fluido supercrítico e outras técnicas. (CHESTER *et al.*, 1996).

Vem sendo estudado com grande potencial o uso do CO₂ para a extração de aromas, pigmentos e outros ingredientes para as indústrias de alimentos, farmacêuticas e perfumarias, a partir de produtos naturais, principalmente de origem vegetal. Revisa-se a extração supercrítica seletiva de óleos essenciais e oleoresinas e especiarias, ervas e outras matérias-primas; a extração e fracionamento de óleos e gorduras; a extração de corantes, antioxidantes, agentes antimicrobianos e outros princípios bioativos em produtos naturais, e outras aplicações (DEL VALLE & AGUILERA, 1999).

Existem numerosos estudos de comparação entre extração convencional e com CO₂. Segundo HUBERT & VITZTHUM (1978) citado por DEL VALLE & AGUILERA,

(1999); as oleoresinas extraídas com CO₂ supercrítico a 60°C e 300 bar se comparam favoravelmente com aquelas obtidas usando solventes orgânicos convencionais. Em particular, estabeleceram que foi possível extrair seletivamente os componentes de sabores especiais (por exemplo, separar 98 % de piperina de pimenta negra e 97 % de capsantina (caroteno da pimenta vermelha) sem incorporar pigmentos indesejáveis.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL E SISTEMA DE EXTRAÇÃO

4.1.1 Matéria-prima

➤ A amostra do óleo de palma bruto foi fornecida pela AGROPALMA no dia 21/07/2006. Apresenta coloração alaranjada, com aparência semi-sólida a 25°C. A amostra recebida foi homogeneizada, subdividida, estocada a -18°C e liquefeita em banho de aquecimento para utilização nos experimentos.

➤ O óleo bruto foi caracterizado quanto à umidade, acidez, composição em ácidos graxos e concentração em componentes minoritários (tocoferóis, tocotrienóis e carotenos totais).

4.1.2 Outros Insumos

➤ Foram utilizados cilindros de dióxido de carbono, pureza 99%, adquirida da White Martins.

➤ Foi utilizado solvente hexano PA-ACS SYNTH;

➤ Padrões de tocoferóis, da Merck: 50 mg de α -Tocoferol, 50 mg de β -Tocoferol, 50 mg de γ -Tocoferol e 50 mg de δ -Tocoferol com pureza superior a 95 % do Laboratório de Óleos e Gorduras DTA/FEA. Estes padrões foram utilizados na confecção das curvas de calibração para a análise de caracterização e identificação dos picos nos cromatogramas.

➤ Padrões de tocotrienóis, TOCOMIN 50%, da Hovid. Amostra extraída e concentrada de frutos da palma, de conteúdo total em vitamina E mínimo de 50 %, constituído por α -Tocoferol (10-14 %), α -Tocotrienol (10-14 %), γ -Tocotrienol (20-24 %) e

δ-Tocotrienol (3-6 %), do Laboratório de Óleos e Gorduras DTA/FEA. Estes padrões foram utilizados na identificação dos picos nos cromatogramas.

4.1.3 Sistema Experimental de Extração/Fracionamento com Fluido Supercrítico

As Figuras 4.1 e 4.2 representam de forma esquemática os sistemas que foram utilizados na medida de solubilidade e na obtenção de amostras para a realização das análises químicas. Estes sistemas foram construídos baseados em um equipamento já existente (DEGNAN, *et al.*, 1991). Os sistemas experimentais consistem basicamente, de um cilindro de CO₂ da WHITE MARTINS (1), banho de refrigeração Modelo 12101-30 COLE-PARMER INSTRUMENT COMPANY (2), bomba de alta pressão Modelo: AA100S ELDEX METERING PUMP (3), tanque pulmão de aço inox, AISI 316, 500 mL - SUPRILAB (4), manômetros do tipo Bourdon marca RECORD (Pressão de 0 a 600 bar) (5, 6), extrator de aço inox AISI 316, 50 mL SUPRILAB (7), bomba peristáltica Modelo 7554-90 Masterflex L/S e COLE PARMER INSTRUMENTAL COMPANY (8) para o método dinâmico e coletor (8) para o método estático, Becker de 50 mL onde foi coletado o extrato (9), bomba peristáltica (10) para o método estático, coluna de parapak (10) para o método dinâmico, medidor de vazão marca COLE PARMER (11) contendo medidor de temperatura e de pressão absoluta local, totalizador de vazão marca VN. 0,4 dm³ Indústria Brasileira. 0028144 (12) e válvulas tipo agulha e válvula ante-retorno marca AUTOCLAVE ENGINEERS. O banho termostatizado de ambos equipamentos são da marca SUPRILAB apresentando uma capacidade para 40 Litros.

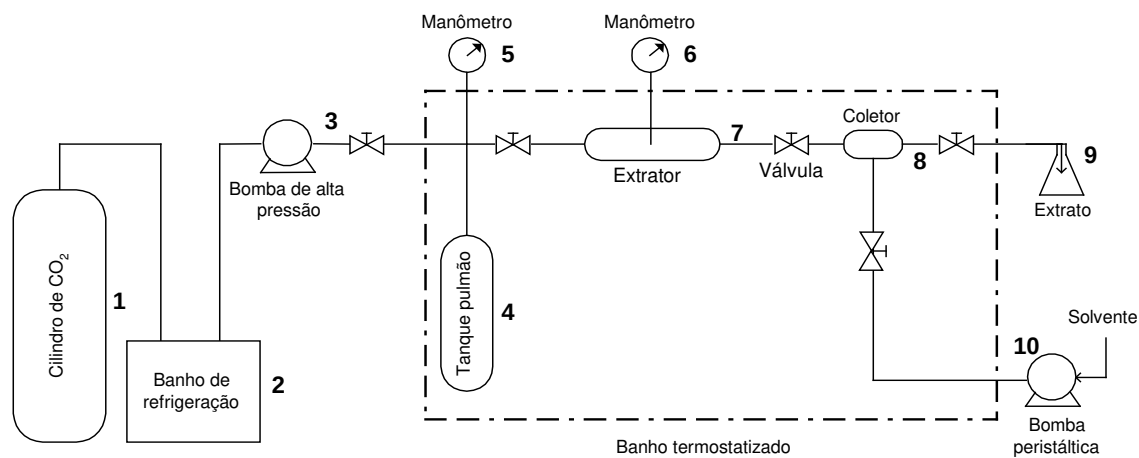


FIGURA 4.1: Sistema Experimental (Método Estático) para a Medida de Solubilidade .

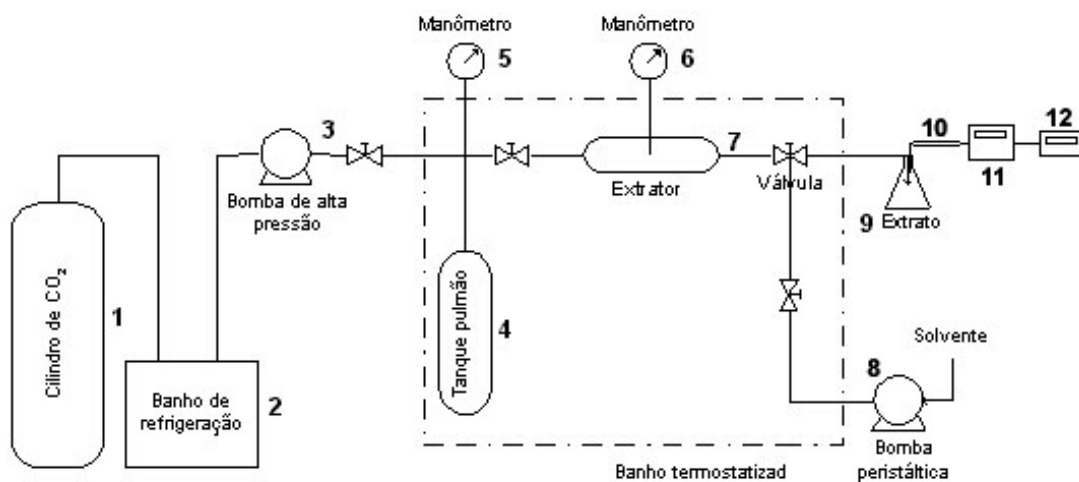


FIGURA 4.2: Sistema Experimental (Método Dinâmico) para Extração.

4.1.4 Outros Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Balança analítica PRECISA modelo XT220A;
- Balança semi-analítica MARTE modelo AS5500C;
- Espectrofotômetro UV-Vísivel, PERKIN ELMER – modelo Lambda 20; do Laboratório de Óleos e Gorduras DTA/FEA;
- Estufa de secagem e esterilização com circulação mecânica, NAPCO, modelo 5831;
- Dessecador; vidro 300m/m marca vidrolabor (thermex);
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Perkin Elmer LC 250 com detector de Fluorescência Shimadzu, Merck-Hitachi F-1050, do Laboratório de Óleos e Gorduras DTA/FEA; equipado com detector de fluorescência Shimadzu, Merck-Hitachi F-1050, com excitação a 290 nm e emissão a 330 nm, e coluna Merk, LiChrosorb Si 60 (250x4,0 mm); acoplado ao sistema de integração PEAKSIMPLE.
- Cromatógrafo Gasosa – CGC AGILENT 6850 SERIE GC SYSTEM. Coluna Capilar: DB-23 AGILENT (50 % cianopropil) – metilpolisiloxano; do Laboratório de Óleos e Gorduras DTA/FEA; acoplado ao sistema de integração AGILENT.
- Soxhlet – FISATOM – Brasil – Mód 22 – SÉRIE 652107;
- Outros: ferramentas em geral, termômetros e vidrarias em geral.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Procedimento Experimental para Medida da Solubilidade com Fluido Supercrítico

Para a realização deste experimento foi utilizado o método estático conforme a Figura 4.1.

O procedimento experimental promoveu o contato entre o óleo de palma (cerca de 12 g) aderido em uma matriz inerte de esferas de vidro de diâmetro de 3 mm, e o CO₂ supercrítico, na forma estática e em condições pré-estabelecidas de temperatura e pressão, até que o sistema atingisse o estado de equilíbrio. A temperatura foi controlada pelo banho termostatizado e o controle da pressão (5, 6), pelo acionamento da bomba de alta pressão (3), que enviava o CO₂ para o tanque pulmão onde este fluido foi armazenado na temperatura desejada. Do tanque pulmão, o CO₂ foi transportado para o extrator (7) através da abertura de uma válvula até que se atingisse a temperatura e a pressão de estudo.

Atingido o equilíbrio, o qual foi certificado pelo período de contato entre o óleo e o CO₂ supercrítico de três horas, parte do extrato solubilizado no CO₂ naquelas condições (amostra no extrator (7)) foi transferido ao coletor (8) de volume conhecido (5,2 mL). Para que não houvesse queda na pressão do sistema durante a coleta, uma diferença de pressão (5) de 100 bar foi mantida entre o tanque pulmão e o extrator (7), garantindo assim o equilíbrio do sistema. O coletor (8) foi despressurizado abrindo-se cuidadosamente a válvula que se encontrava em sua saída, coletando a amostra em um erlenmeyer (9).

Após a despressurização, a válvula entre o coletor (8) e a bomba peristáltica (10) foi aberta e o interior do coletor (8) lavado, escoando o hexano como solvente líquido por meio da bomba peristáltica (10). Por fim, o extrato (9) coletado foi seco em estufa a vácuo até massa constante.

Foram retiradas três amostras de cada condição experimental, sendo que a segunda amostra foi retirada 1 hora após a primeira e assim sucessivamente.

Neste trabalho realizou-se a medida experimental da solubilidade do óleo de palma bruto em CO₂ supercrítico, nas condições de temperatura de 40, 50 e 60°C e de pressão de 100, 200, 300 e 350 bar.

4.2.2 Procedimento Experimental para Obtenção de Amostra para Análise de Carotenóides Totais, Ácidos Graxos Livres e Tocoferóis.

Para a realização deste experimento foi utilizado o método dinâmico conforme a Figura 4.2.

O procedimento iniciou-se como aquele de determinação de solubilidade, porém trabalhou-se de forma dinâmica, onde a vazão de CO₂ através do extrator (7) foi constante e a pressão do tanque pulmão foi a mesma de trabalho do extrator. Desta forma, a presença do coletor não foi necessária. No método dinâmico, as válvulas de entrada e de saída do extrator ficavam abertas de modo a manter tanto a vazão do CO₂ constante como a pressão interna do extrator (5,6). Um frasco (9) foi mantido na saída do extrator (7), onde a amostra foi coletada até que fosse obtida uma massa de extrato equivalente a 0,5 g, suficiente para a realização das análises e logo em seguida foi feita a lavagem com hexano com ajuda de uma bomba peristáltica (10). A partir do método dinâmico também mediu-se a solubilidade para cada uma das condições estabelecidas citada anteriormente (Item 4.2.1).

Neste método, o CO₂ no estado gasoso que deixou o coletor foi conduzido a um medidor de vazão (11) e totalizador (12) para quantificar o dióxido de carbono utilizado durante a realização do experimento. Este experimento foi realizado em triplicata.

4.2.3 Procedimento Experimental Usando Raspas de Madeiras como Suporte Inerte.

Para a realização deste procedimento experimental, ao invés de utilizar esferas de vidro como suporte, utilizaram-se raspas de madeira, previamente lavadas com hexano em soxhlet e secas em estufas à vácuo à temperatura ambiente.

O objetivo em utilizar raspas de madeiras foi o de eliminar possíveis arrastes que poderiam estar ocorrendo quando se usava esfera de vidro.

O procedimento consistiu em aspergir uma certa quantidade de óleo de palma bruto nas raspas de madeira e submetê-lo à condição de trabalho de forma que fossem obtidas frações de amostras até que esgotasse a amostra inicial. Apenas uma condição foi trabalhada: 40°C/200 bar. Optou-se em trabalhar nesta condição, por se tratar da condição onde se obteve uma boa seletividade de CO₂. O experimento foi conduzido de forma dinâmica como descrito no item 4.2.2. Amostras com massa entre 0,45 a 0,50 g foram coletadas sucessivamente até esgotar o leito. Ao se obter a massa desejada de óleo, a saída do extrator foi lavada com hexano e a alíquota proveniente da limpeza da linha foi juntada ao extrato previamente coletado. Após a coleta da alíquota contendo hexano e óleo, o frasco foi seco em estufa a vácuo a 50°C de 30 em 30 minutos até massa constante, a fim de evitar ao máximo a perda dos componentes labéis.

4.3 SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE PALMA BRUTO

4.3.1 Cálculo da Solubilidade do Óleo de Palma Bruto

A) Método Estático

A solubilidade do óleo foi obtida através da relação entre a massa de extrato obtida e a massa de CO₂ expressa através da relação entre o volume do coletor e a densidade do CO₂ nas condições operacionais empregadas (P e T). Como mostra a equação (1).

$$\bar{Y} = \left[\frac{M_o}{V_c} \right] \cdot \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

Onde:

$\bar{Y}$ = Solubilidade do óleo bruto (g solutos/ g de CO₂)

M₀ = Massa total (g) de solutos obtida após secagem

V_c = Volume do coletor (mL)

ρ = Densidade do CO₂ (g/mL) nas condições operacionais (T, P).

B) Método Dinâmico

A solubilidade do óleo foi obtida pela razão entre a massa de extrato livre de CO₂ e a massa de CO₂ total durante a extração. A massa de CO₂ foi calculada a partir da lei dos gases ideais (Equações 2, 3 e 4) e da pressão e temperatura medida na saída do sistema conforme a Figura 4.2 (medidor de vazão (11) e o totalizador de vazão (12)).

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2)$$

$$P \cdot V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M} \quad (3)$$

$$m_{CO_2} = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} \quad (4)$$

Onde:

P = Pressão lida no medidor de vazão (11) conforme a Figura 4.2;

V = Volume de CO₂ (m³) nas condições de T e P locais medido no totalizador de vazão (12) conforme a Figura 4.2;

M = Massa molecular do CO₂ (44,01g de CO₂/g-mol);

m = Massa (g de CO_2);

R = Constante dos gases ($8,314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$)

T = Temperatura (K), lida no medidor de vazão (11) conforme a Figura 4.2;

A expressão empregada na determinação da solubilidade pelo método dinâmico é apresentada na equação 5.

$$\bar{Y} = \frac{M_{\text{óleo}}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (5)$$

4.3.2 Densidade do Dióxido de Carbono (ρ)

Como a fase leve do equilíbrio para o sistema em estudo é pouco concentrada em solutos, pôde-se considerar que as propriedades desta fase são iguais às do CO_2 . Neste trabalho, a propriedade de interesse é a densidade, ou seja, $\rho_{\text{fase leve}} = \rho_{\text{CO}_2}$. Os valores de densidade do CO_2 nas diferentes condições de temperatura e pressão foram calculados através de um programa computacional (SILVA, 1999), que utiliza a equação de HUANG *et al.*, (1985). Esta equação reproduz valores experimentais da IUPAC (ANGUS *et al.*, 1976).

4.3.3 Cálculo da Seletividade do CO_2 em Fracionar Triacilgliceróis, Ácidos Graxos, Tocoferóis e Carotenóides.

Mediu-se a efetividade do solvente CO_2 para separar os triacilgliceróis, ácidos graxos, tocoferóis e os carotenóides, pela sua seletividade calculada em termos de coeficiente de distribuição (K_i), em base livre de solvente, conforme apresentado a seguir, na equação (6):

$$K_i = \frac{\text{Fração (m/m) de (i) na fase leve (extrato)}}{\text{Fração (m/m) de (i) na fase pesada (refinado)}} = f(T, P, \text{composição}) \quad (6)$$

5. MÉTODOS ANALÍTICOS

5.1 Umidade

A medida da umidade foi feita pelo método AOCS Ca 2c-25 (1997) através da determinação de massa seca a 105°C em estufa durante 4 horas.

5.2 Acidez

A acidez foi determinada por titulação potenciométrica, usando um titulador marca TITANB 808 METROHM SERIAL/Nº 10543561 conjugada a um programa computacional Version 1.1 Tiamo™ que determina o ponto final da titulação pela curva da força eletromotriz em função do volume de solução titulante. Usou-se NaOH 0,01 molar como solução titulante.

Pesou-se aproximadamente 0,05 g de amostra diluída em 40 mL de solução éter etílico e etanol na proporção 1:1. Em seguida, introduziu-se amostra diluída ao agitador magnético permitindo que ocorresse a solubilização da amostra iniciando-se a titulação. Os resultados foram expressos em porcentagem de ácido palmítico. O fator utilizado foi de 25,6.

5.3 Concentração em Tocoferóis e Tocotrienóis

As análises de tocoferóis e tocotrienóis foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, usando o método AOCS Ce 8-89 (1997), onde se utilizou de um cromatógrafo líquido de alta eficiência

Perkin Elmer LC 250, com válvula injetora de 20 μL , equipado com detector UV-Vísivel – Perkin Elmer, com excitação a 290 nm e emissão a 330 nm; coluna Merk, LiChrosorb Si 60 (250 x 4,0 mm). Como fase móvel utilizou-se uma solução de hexano: isopropanol (99:1, v/v), com fluxo de 1,1 mL/min. A massa das amostras de extratos injetadas foram de 0,1 g. Os tocoferóis foram quantificados pela relação da área do pico versus a concentração do respectivo tocoferol/tocotrienol, através de curva de calibração externa obtida com padrões individuais dos quatros tocoferóis (α , β , γ , δ) com concentrações entre 1,4 $\mu\text{g/mL}$ a 1,8 $\mu\text{g/mL}$, nas mesmas condições de operação. O valor encontrado foi referente à média de duas injeções.

A Tabela 5.1 ilustra as equações das curvas padrão utilizadas na calibração do cromatógrafo, bem como a faixa de concentração dos tocoferóis correspondentes a cada uma das curvas.

TABELA 5.1: Equação das Curvas Padrão e Respectivas Faixas de Concentração em Tocoferóis.

Composto	Curvas Padrão *	Concentração ($\mu\text{g/mL}$)
α -Tocoferol	$Y = 7,4979. X$	2,006 – 14,357
β -Tocoferol	$Y = 7,2800. X$	1,893 – 13,549
γ -Tocoferol	$Y = 7,7928. X$	2,055 – 14,709
δ -Tocoferol	$Y = 6,4928. X$	2,069 – 14,805

* Y é a área do pico e X é a concentração de padrão injetado.

5.4 Análise de Carotenóides Totais

As análises de carotenos totais foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP de acordo com a metodologia PORIM, (1995), utilizando espectrofotometria com comprimento de onda de 446 nm. O aparelho recomendado foi o espectrofotômetro UV/VIS, no qual foi necessária cubeta de vidro de 1 cm, balança analítica e balão volumétrico de 10 mL, nos quais estão ligados diretamente a leitura de absorbância entre 0,2 a 0,8. Os resultados, expressos em mg/kg foram calculados pela equação:

$$\text{Carotenos Totais} = \frac{10 \times 383 \times \text{abs}}{100 \times \text{peso da amostra (g)}} \quad (7)$$

Onde:

Abs = Absorbância da amostra.

383 = Valor encontrado na literatura para o coeficiente do hexano.

Para cada amostra extraída realizou-se análise de carotenos totais em triplicata.

5.6 Composição em Ácidos Graxos.

Foi realizado no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP a caracterização do óleo de palma bruto quanto a sua composição em ácidos graxos seguindo a metodologia de MAIA (1992).

Pesou-se em tubo de ensaio com rosca, 0,05 g da amostra obtida pelo método dinâmico, adicionou-se 4 mL de reagente de saponificação e em seguida foram agitados e aquecidos em banho-maria fervente por 5 minutos. Após resfriamento adicionou-se 5 mL

de reagente de esterificação e novamente submeteu-se a amostra à agitação e aquecimento por 5 minutos em banho-maria fervente. Após resfriar adicionou-se concomitantemente 4 mL de solução de NaCL saturada e 5 mL de éter de petróleo P.A, passando a mistura por uma agitação por 30 segundos e na sequência por descanso até que as fases fossem separadas. A fase superior é aquela onde estão presentes os metil ésteres que são submetidos à cromatografia.

As amostras foram determinadas em termos de ácidos graxos em Cromatógrafo Gasoso Capilar – CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, nas quais as condições de operação foram as seguintes: Coluna capilar: DB-23 AGILENT (50% cyanopropyl) – methylpolysiloxane, dimensões 60 m, diâmetro interno: 0,25 mm e 0,25 µm filme; Condições de operação do cromatógrafo: Fluxo coluna = 1,00 ml/min; Velocidade linear = 24 cm/seg; temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor: 250°C; temperatura forno: 110°C – 5 minutos, 110 – 215°C (5°C/min), 215°C – 24 minutos; Gás de arraste: Hélio; Volume injetado: 1,0 µl.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo de palma bruto foi caracterizado quanto a sua composição e foi utilizado em experimentos para a determinação do equilíbrio de fases em dióxido de carbono supercrítico. A concentração de equilíbrio foi medida visando alguns componentes de interesse. A composição no equilíbrio da fase pesada (refinado) em base livre de solvente foi considerada constante, isto foi possível porque as amostras retiradas representavam uma fração muito pequena do sistema. Uma extração fracionada a 40°C e 200 bar foi conduzida para mostrar o comportamento da variação das concentrações nas duas fases.

6.1 Caracterização do Óleo de Palma Bruto

O óleo de palma bruto foi caracterizado quanto ao seu teor de umidade, de ácidos graxos livres, de carotenos totais, de tocoferóis e tocotrienóis (Tabela 6.1) e quanto à composição em ácidos graxos que compõem os seus triacilgliceróis (Tabela 6.2). Na Tabela 6.1, os valores da concentração de carotenóides totais representam a média de seis medidas e para os demais parâmetros, a média de duas medidas.

TABELA 6.1: Caracterização do Óleo de Palma Bruto.

Umidade	Ácidos graxos livres	Carotenos Totais (mg/kg)	Tocoferóis (mg/Kg)	Tocotrienóis (mg/Kg)			Total (mg/Kg)	Ref
(%)	(%)	-	α	α	γ	δ	-	
0,32 ± 0,00	3,10 ± 0,33	729 ± 13	268 ± 6	364 ± 6	425 ± 2	105 ± 6	1163 ± 139	(a)
-	3,15	879 ± 73	-	-	-	-	614 ± 34	(b)

(a) ESTE TRABALHO, (b) HARRISON *et al.*, (2006).

Para a determinação da composição em ácidos graxos do óleo de palma bruto e refinado, utilizou-se cromatografia em fase gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos. A Tabela 6.2 apresenta os resultados encontrados neste trabalho com outros da literatura.

TABELA 6.2: Caracterização do Óleo de Palma quanto a sua Composição em Ácidos Graxos.

Ácidos Graxos	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	Ref
Óleo de Palma Bruto	0,26	0,86	41,45	5,04	41,33	9,99	0,30	0,39	(a)
Óleo de Palma Refinado	0,12	0,93	42,22	4,98	41,61	9,84	0,06	0,10	(b)
Óleo de Palma Bruto	0,2	1,1	44,0	4,5	39,2	10,1	0,4	0,4	(c)
Óleo de Palma Bruto	<0,4	0,5-2	35-47	3,5-6,5	36-47	6,5-15	<0,5	<1	(d)

(a) ESTE TRABALHO, (b) SOARES & CABRAL (2004), (c) BERGER (1992) (d) AGROPALMA (2007).

Os resultados compilados de diferentes fontes e mostrados na tabela anterior indicam que a composição em ácidos graxos foi semelhante ao observado por outros autores. O mesmo se observa quando se compara o óleo bruto com o óleo refinado. Os ácidos graxos: palmítico (C16:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2) são os principais ácidos graxos do óleo de palma bruto e do refinado. Os ácidos graxos saturados e insaturados nesses óleos encontram-se numa relação aproximada de 1:1.

6.2 *Equilíbrio de Fases e Extração do Sistema Óleo de Palma Bruto - CO₂ Supercrítico*

6.2.1 *Fracionamento de Triacilgliceróis em Termos de seus Ácidos Graxos.*

6.2.1.1 *Equilíbrio de Fases*

Relaciona-se na Tabela 6.3, valores de coeficientes de distribuição de triacilgliceróis (em termos de seus ácidos graxos) em base livre de solvente, que foram calculados a partir de dados experimentais de SOARES & CABRAL (2004), tomando como base a composição de ácidos graxos do óleo de palma no refinado e a composição destes ácidos nos extratos em equilíbrio com CO₂ supercrítico (fase leve).

Em algumas condições pôde-se observar valores de coeficiente de distribuição maiores que 1, indicando que nestas condições são enriquecidos na fase leve e em outras condições, valores menores que 1 indicando que nestas condições são enriquecidas na fase pesada.

TABELA 6.3: Solubilidade $\bar{Y}$ do Óleo de Palma Refinado em g/kg e Composição Percentual em Ácidos Graxos dos Triacilgliceróis de Extratos Obtidos com CO₂ Supercríticos e Respectivos Coeficientes de Distribuição K_i (SOARES & CABRAL, 2004).

Composição percentual de ácidos graxos (%)									
Coeficiente de distribuição (K_i)									
Ácidos Graxos	$\bar{Y}$ g/kg de CO ₂	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
40°C, 200 bar	5,03	4,32 (3,6)	3,51 (3,8)	40,93 (0,96)	4,81 (0,97)	36,82 (0,88)	9,32 (0,93)	--	0,20 (2,0)
40°C, 350 bar	17,3	0,99 (8,3)	1,30 (1,40)	43,92 (1,04)	4,60 (0,92)	38,89 (0,93)	9,92 (1,01)	--	0,37 (3,7)
60°C, 200 bar	1,93	1,39 (11,6)	1,66 (1,78)	45,19 (1,07)	3,78 (0,76)	37,90 (0,91)	10,09 (1,03)	--	--
60°C, 350 bar	15,4	0,11 (0,92)	0,98 (1,05)	44,15 (1,05)	4,89 (0,98)	39,75 (0,96)	9,58 (0,97)	0,08 (1,3)	0,39 (3,0)
80°C, 200 bar	2,04	0,99 (8,3)	1,41 (1,5)	45,53 (1,08)	4,20 (0,84)	38,14 (0,92)	9,25 (0,94)	0,16 (2,7)	0,27 (2,7)
80°C, 350 bar	16,8	0,26 (2,2)	0,95 (1,02)	44,40 (1,05)	5,06 (1,02)	39,67 (0,95)	9,25 (0,94)	--	0,41 (4,1)
Óleo Refinado		0,12	0,93	42,22	4,98	41,61	9,84	0,06	0,10

Considerando a mesma probabilidade de ligação dos ácidos graxos nos triacilgliceróis em todas as amostras de óleo de palma bruto submetidas aos experimentos e as pequenas diferenças de massas moleculares entre os diferentes ácidos graxos que compõem este óleo, considera-se que o fracionamento do óleo em termos de seus ácidos graxos seja pouco significativo. Observou-se que nas condições 40°C a 200 bar e em 80°C a 200 bar, o ácido palmítico (C16:0) variou entre 40,93 a 45,5 %, já o ácido oléico (C18:1) variou entre 36,8 a 39,7 % e o ácido linoléico (C18:2) variou entre 9,92 a 10,9 %. Os ácidos graxos de menores concentrações e de maiores e menores massas moleculares C12:0, C14:0, C18:3 e C20:0 foram os que apresentaram variações mais expressivas.

Um estudo feito por MARKOM *et al.*, 2001, sobre fracionamento do óleo de palma bruto usando CO₂ supercrítico nas condições de 40, 50 e 60°C e 110, 140 e 200 bar pode-se mostrar a distribuição de ácidos graxos nos triacilgliceróis fracionados, de cadeias maiores e menores em um fracionamento a 50°C e 14 MPa.

Os autores mostram que à medida que a extração é conduzida, os ácidos graxos de menor importância em termos de concentração (C12:0, C14:0, C16:1, C20:0 e C18:3) são os que mais variam na medida em que a extração é conduzida, a fração mássica dos ácidos graxos de menor massa molecular (C12:0, C 14:0) diminuem continuamente com o tempo de extração e os de maior massa molecular (C20:0 e C18:3) aumentam mais a concentração na etapa final de extração (Conforme mostra a Figura 5 do artigo de MARKOM *et al.*, 2001).

Observou-se que a concentração dos triacilgliceróis que contém os dois principais ácidos graxos, o palmítico C16:0 e o oléico C18:1 variam pouco no decorrer da extração, mostrando uma pequena tendência de concentrar um pouco nas últimas frações, aumenta a

concentração do ácido oléico C18:1 e diminui a concentração do ácido palmítico C16:0 (Conforme mostra a Figura 6 do artigo de MARKOM *et al.*, 2001).

6.2.2 Fracionamento de Tococromanóis no Sistema Óleo de Palma – CO₂ Supercrítico

Relaciona-se na Tabela 6.4 os valores de concentração de tocoferóis nos extratos supercríticos e na Tabela 6.5 os correspondentes coeficientes de distribuição, que foram calculados a partir da concentração em base livre no extrato e no refinado das fases em equilíbrio (equação 6).

Em algumas condições pôde-se observar valores de coeficiente de distribuição maiores que 1, indicando que nestas condições são enriquecidos na fase leve e em outras condições, valores menores que 1, que em princípio não era esperado com base em valores apresentados na literatura (Tabela 6.6).

No geral a seletividade do dióxido de carbono no fracionamento de componentes de uma mistura diminui com o aumento da temperatura e pressão, conseqüentemente tendendo à unidade com o aumento da temperatura e pressão. Para coeficientes de distribuição menores que 1, o aumento de temperatura a pressão constante ou o aumento de pressão a temperatura constante, aumentam o valor de K_i . Para coeficientes maiores que 1, ocorre o contrário, o aumento de temperatura e pressão diminuem o valor de K_i . Para os valores de coeficiente de distribuição de tococromanóis deste trabalho, esse comportamento só ocorreu a 60°C, como pode ser observado na Tabela 6.5.

Os valores de coeficientes de distribuição obtidos neste trabalho não corroboram com os dados apresentados na literatura por BRUNNER *et al.*, (2005) que foram sempre maiores que a unidade.

É possível perceber o comportamento da concentração dos tocoferóis individuais com o aumento da pressão na temperatura de 60°C, como mostra a Tabela 6.4; visto que para esta temperatura ocorreu um decréscimo gradual na concentração dos mesmos em função da pressão.

TABELA 6.4: Concentração de Tocoferóis e Tocotrienóis em Extratos de Óleo de Palma Bruto Fracionado com Dióxido de Carbono Supercrítico.

T	P	Tocoferóis (mg/Kg)			Tocotrienóis (mg/Kg)			Total (mg/Kg)
(°C)	(bar)	α	γ	δ	α	γ	δ	-
40	100	283,40	33,05	-	335,55	403,34	-	1055,34
	200	256,20	-	57,05	361,80	516,10	90,30	1281,4
	300	383,80	-	-	527,20	-	164,30	1075,30
	350	223,60	-	-	304,70	425,10	77,40	1030,80
50	100	191,60	-	-	253,70	293,25	45,60	784,15
	200	383,20	39,50	-	417,20	500,05	55,50	1395,10
	300	258,70	-	-	323,50	413,30	-	995,50
	350	258,00	17,35	-	316,30	404,80	44,20	1040,65
60	100	-	-	-	-	-	-	-
	200	545,70	42,05	-	583,20	674,70	110,20	1918,85
	300	397,20	39,50	-	455,40	517,80	-	1409,95
	350	257,30	13,65	-	321,00	395,80	43,90	1031,65
Óleo bruto		268 $\pm$ 6	-	-	364 $\pm$ 6	425 $\pm$ 2	105 $\pm$ 6	1163 $\pm$ 139

Não foi calculado o desvio padrão das amostras, pois as análises foram feitas em duplicata.

A Tabela 6.5 mostra a seletividade do CO₂, calculada segundo a equação (6) em termos de coeficiente de distribuição K_i em base livre de solvente. Valores de K_i diferente de 1 indicam a possibilidade de fracionamento. Valores maiores que a unidade indicam maior concentração de tocoferóis e tocotrienóis em base livre na fase leve; já valores menores que a unidade indicam maior concentração de tocoferóis e tocotrienóis em base livre, na fase pesada. Os resultados indicaram um ponto de máximo no valor dos coeficientes de distribuição na condição de 200 bar nas três temperaturas estudadas.

TABELA 6.5: Coeficientes de Distribuição (K_i) para os Tococromanóis no Equilíbrio de Fases do Sistema Óleo de Palma Bruto – CO₂ Supercrítico.

T (°C)	P (bar)	Tocoferóis (mg/Kg)	Tocotrienóis (mg/Kg)			Totais (mg/Kg)
		α	α	γ	δ	Σ
40	100	1,05	0,91	0,95	-	0,90
	200	0,95	1,00	1,21	0,86	1,10
	300	1,45	1,45	-	1,56	0,92
	350	0,83	0,84	0,99	0,73	0,89
50	100	0,71	0,70	0,68	0,43	0,67
	200	1,43	1,15	1,12	0,53	1,20
	300	0,96	0,89	0,97	-	0,86
	350	1,04	0,87	0,95	0,42	0,89
60	100	-	-	-	-	-
	200	2,03	1,60	1,59	1,04	1,65
	300	1,48	1,25	1,22	-	1,21
	350	0,96	0,88	0,93	0,42	0,89

* o γ e o δ tocoferóis não foram identificado no óleo de palma bruto original.

A Tabela 6.6 mostra valores de coeficientes de distribuição para tococromanóis (BRUNNER *et al.*, 2005) para o mesmo sistema deste trabalho, onde os valores são maiores que a unidade e o comportamento destes valores em função da temperatura e pressão são consistentes com o esperado. Observa-se que o coeficiente de distribuição diminui com o aumento da temperatura a pressão constante e diminui com o aumento de pressão a temperatura constante.

TABELA 6.6: Valores do Coeficiente de Distribuição de Tococromanóis, Ácidos Graxos Livres e de Triacilgliceróis em Óleo de Palma Bruto (BRUNNER *et al.*, 2005).

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Coeficiente de Distribuição (K_i)		
		Tococromanóis	Ácidos Graxos Livres	Triacilgliceróis
37	200	5,56	4,12	0,80
	250	4,73	4,12	0,78
	300	-	4,02	0,78
67	200	4,50	6,62	0,60
	250	2,93	4,54	0,75
	300	2,57	4,05	0,78

6.2.3 Fracionamento de Carotenóides Totais no Sistema Óleo de Palma – CO₂ Supercrítico

Na Tabela 6.7 relaciona-se o valor de concentração de carotenóides total no óleo de palma bruto e nos extratos supercríticos e os seus respectivos coeficientes de distribuição calculados com base nessas concentrações. Para o óleo de palma bruto, o valor de 729 ± 13

mg/kg foi obtido para uma média de seis medidas. Para os extratos, todos os valores de concentração foram menores que a do óleo bruto de partida, portanto os coeficientes de distribuição foram sempre menores que a unidade, como é observado na literatura. Isto indica que em processos de separação com dióxido de carbono supercrítico, os carotenóides serão enriquecidos na fase refinado.

TABELA 6.7: Valores de Carotenóides Totais e Coeficiente de Distribuição em Óleo de Palma Bruto Fracionado com Dióxido de Carbono Supercrítico.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Carotenóides Totais	Coeficiente de
		(mg/Kg)	Distribuição (Ki)
40	100	607 ± 14	0,83
	200	390 ± 62	0,53
	300	290 ± 55	0,40
	350	403 ± 53	0,55
50	100	595 ± 87	0,82
	200	444 ± 28	0,61
	300	524 ± 102	0,72
	350	488 ± 158	0,67
60	100	--	-
	200	291,04*	0,40
	300	442,76*	0,61
	350	409 ± 166	0,56
Óleo de palma bruto		729 ± 13	-

*Média de duplicatas (amostra insuficiente para triplicata).

FRANÇA *et al.* (1999) extraíram óleo da polpa de buriti com CO₂ supercrítico. O objetivo foi de obter frações com alto valor nutricional proporcionado pelo alto teor de vitaminas, especialmente β-caroteno. Analisando o óleo extraído com hexano verificou-se que continha 1 % de β-caroteno ao passo que na extração com CO₂ supercrítico era possível

remover 80 % do teor inicial. O óleo extraído na condição de 40°C/200 bar continha 10430 mg/kg de carotenóides e 19600 mg/kg de tocoferóis.

6.2.4 Fracionamento de Ácidos Graxos Livres no Sistema Óleo de Palma – CO₂ Supercrítico

A porcentagem de ácidos graxos livres na amostra de óleo de palma bruto foi de 3,10 %. A Tabela 6.8 relaciona os valores percentuais de ácidos graxos livre obtidas nos vários extratos e os coeficientes de distribuição calculados para ácidos graxos livre e para os triacilgliceróis, considerando que ambos somam 100 %. Os coeficientes de distribuição calculados apresentaram valores coerentes com os da literatura (vide Tabela 6.6), mostrando que os ácidos graxos livres são muito mais solúveis em dióxido de carbono supercrítico que os triacilgliceróis, portanto os valores do coeficiente de distribuição são bem maiores que a unidade enquanto que para os triacilgliceróis o valor é menor que a unidade.

TABELA 6.8: Valores de Ácidos Graxos Livres de Extratos Supercríticos e Coeficiente de Distribuição (K_i) em Diferentes Condições de Temperatura e Pressão.

T (°C)	P (bar)	Ácidos Graxos Livre	$K_{\text{ácidos graxos}}^{\text{livres}}$	Triacilgliceróis	$K_{\text{triacilgliceróis}}$
		(%)	-	(%)	-
40	100	17,10	5,52	82,90	0,85
	200	16,11	5,20	83,89	0,87
	300	17,10	5,52	82,90	0,85
	350	12,01	3,88	87,99	0,91
50	100	6,19	2,00	93,81	0,96
	200	14,92	4,82	85,08	0,88
	300	7,88	2,54	92,12	0,95
	350	7,64	2,46	92,36	0,95
60	100	1,37	0,44	98,63	1,02
	200	11,19	3,61	88,81	0,92
	300	13,65	4,40	86,35	0,89
	350	10,92	3,52	89,08	0,91
Óleo de Palma Bruto		3,10 ± 0,33	-	96,90	-

6.2.5 Solubilidade do Óleo de Palma Bruto

Mediu-se a solubilidade (em triplicata) do óleo de palma bruto no modo estático e no modo dinâmico nas diferentes condições pre-estabelecidas de temperatura e pressão e grandes variações nos valores de solubilidade foram observados. Em princípio, considerou-se a possibilidade de estar ocorrendo arraste de óleo no processo de coleta de amostras, por isso pensou-se em usar como suporte, raspas de madeira previamente lavadas com hexano,

em substituição às esferas de vidro. Quando as raspas de madeira foram usadas em um experimento que objetivava o fracionamento de uma amostra de óleo bruto usando o CO₂ a 40°C e 200 bar, os resultados foram coerentes em termos dos coeficientes de distribuição e do comportamento da concentração dos componentes em função do tempo de extração.

Em vista das grandes discrepâncias nos valores de solubilidade medidas usando esferas de vidro como suporte, os valores experimentais obtidos desta maneira foram reunidos no Apêndice A.

6.2.6 Fracionamento de uma Amostra de Óleo de Palma Bruto com CO₂ Supercrítico a 40°C e 200 bar.

Em vista de ter sido encontrado alguma dificuldade como arraste de óleo em usar esferas de vidro como suporte para o óleo nas medidas experimentais, raspas de madeira foram tratadas com n-hexano em soxhlet para eliminar material solúvel e estas raspas assim tratadas foram consideradas como material inerte em substituição às esferas de vidro. Uma amostra de óleo de palma bruto foi adsorvida em raspas de madeira e empacotada no extrator por onde se escoou dióxido de carbono a 40°C e 200 bar. Doze amostras de massas aproximadamente iguais foram extraídas e analisadas quanto à acidez e aos carotenos totais. Calculou-se também a variação da solubilidade das diferentes frações considerando que nas condições de operação, o óleo saía saturado do extrator.

6.2.6.1 Solubilidade

Nas condições do experimento, a massa de óleo do extrato e a massa de dióxido de carbono foram medidas e com isso pôde-se calcular a solubilidade do óleo de palma bruto.

Os valores são mostrados na Tabela 6.9. Para calcular a massa de CO₂, mediu-se o seu volume nas condições de saída (de aproximadamente 30°C e pressão de 13,70 psia). No experimento conduzido a 40°C a 200 bar, foi colocada no extrator uma massa de óleo de 6,427 g, sendo resgatada no total das frações uma massa de 6,0841 g, equivalente a 94,65 % do fornecido.

TABELA 6.9: Solubilidade do Óleo de Palma Bruto obtido pelo Método Dinâmico.

Fração Coletada	40°C/200 bar		
	M _{óleo} (g)	V _{CO2} (m ³)	Solubilidade (g óleo/kg CO ₂)
1	0,4793	0,066	4,35
2	0,5232	0,075	4,21
3	0,5080	0,079	3,89
4	0,5192	0,081	3,85
5	0,5295	0,083	3,84
6	0,5082	0,084	3,65
7	0,5295	0,086	3,74
8	0,5192	0,088	3,64
9	0,5450	0,097	3,32
10	0,5247	0,098	3,20
11	0,5021	0,119	2,51
12	0,3065	0,080	2,27

A Tabela 6.9 apresenta a solubilidade das frações em relação a primeira fração obtidas. Observa-se uma diminuição da solubilidade ao longo do processo, o que pode ser justificado pelo fato de que o óleo é um componente misto e, portanto, apresenta compostos com diferentes solubilidades em CO₂ supercrítico. Isto é, durante o esgotamento os compostos que apresentam maior solubilidade eluem primeiro, que geralmente são os de menores cadeia, aumentando assim a solubilidade das primeiras frações.

6.2.6.2 Carotenóides Totais

A concentração de carotenos totais foi medida nos extratos e a concentração do refinado (fração restante no extrator) foi calculada pelo balanço de massa. Na Tabela 6.10 apresentam-se os dados obtidos.

TABELA 6.10: Concentração de Carotenóides nas Frações Extraídas e Coeficiente de Distribuição (K_i).

Número de Corrida	Massa de Extrato (g)	Concentração de Carotenos no Extrato (mg/Kg)	Concentração de Carotenos no Refinado (mg/Kg)	Coeficiente de Distribuição ($K_{\text{carotenóides}}$)
1	0,4793	111,71	269,35	0,415
2	0,5232	134,33	283,25	0,474
3	0,5080	142,46	298,89	0,477
4	0,5192	142,19	318,96	0,446
5	0,5218	175,05	340,21	0,515
6	0,5082	232,29	358,35	0,648
7	0,5295	212,54	389,29	0,546
8	0,5192	248,70	426,24	0,583
9	0,5450	305,18	472,36	0,646
10	0,5247	394,07	517,70	0,761
11	0,5021	429,64	627,16	0,685
12	0,3065	439,21	1218,60	0,360
13	0,0974	1218,60	-	-

A Figura 6.1 representa o comportamento do coeficiente de distribuição dos carotenóides em função das frações de massa obtidas. Observa-se que o coeficiente de distribuição é menor que 1 e aumenta a medida que o fracionamento é conduzido. Este comportamento é esperado em vista de que os carotenóides são menos solúveis que os

triacilgliceróis e nas primeiras frações extrai-se os componentes mais solúveis, ficando os menos solúveis para as frações finais.

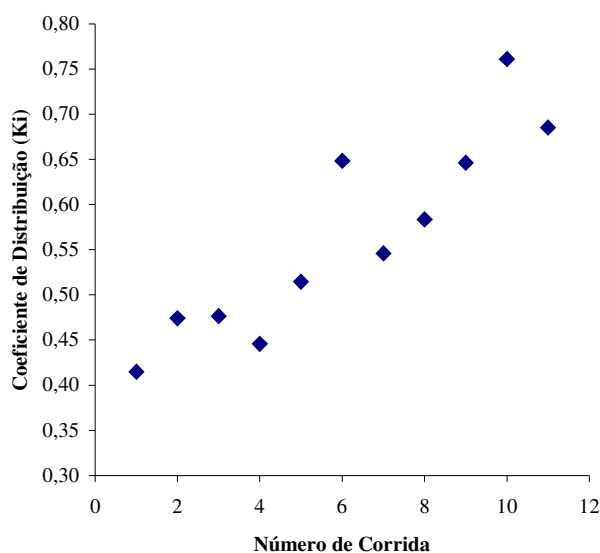


Figura 6.1: O Coeficiente de Distribuição (K_i) dos Carotenos Totais em Relação ao Óleo de Palma Bruto na Condição de 40°C/200 bar.

6.2.6.3 Porcentagem de Ácidos Graxos Livres

Para o cálculo dos ácidos graxos livres introduziu-se no extrator uma massa de 6,0841 g, sendo a massa utilizada para calcular aos ácidos graxos livres foi de 5,9867 g. Observou-se que foi descontado um massa de 0,0974 g do valor total porque foi a massa que sobrou no soxhlet.

A Tabela 6.11 mostra os valores de ácidos graxos livres obtidos nos vários extratos de óleo de palma bruto.

TABELA 6.11: Ácidos Graxos Livres nas Frações Extraídas e Coeficiente de Distribuição (K_i).

Número de Corrida	Massa de Extrato (g)	Ácidos Graxos Livres no Extrato (%)	Acidez no Refinado (%)	Coeficiente de Distribuição (K_{acidez})
1	0,4793	22,91	8,96	2,81
2	0,5232	17,32	7,91	2,41
3	0,508	18,22	6,53	3,07
4	0,5192	9,32	6,04	1,69
5	0,5218	4,73	6,17	0,84
6	0,5082	4,84	6,32	0,84
7	0,5295	6,32	6,18	1,12
8	0,5192	5,49	6,22	0,97
9	0,5450	5,41	6,33	0,94
10	0,5247	6,54	5,78	1,24
11	0,5021	4,19	7,70	0,60
12	0,3065	7,70	-	-

A Figura 6.2 representa o comportamento do coeficiente de distribuição dos ácidos graxos livres em relação ao número da corrida. Notou-se que o coeficiente de distribuição nas primeiras frações possuem um valor maior que 1 e diminui a medida que o fracionamento é conduzido. Este comportamento é esperado em vista de que os ácidos graxos são mais solúveis em dióxido de carbono supercrítico. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de BRUNNER *et al.*, 2005, que verificou este mesmo comportamento os ácidos graxos livres apresentaram um coeficiente de distribuição maior que 1 enquanto os triacilgliceróis apresentaram um coeficiente menor que 1.

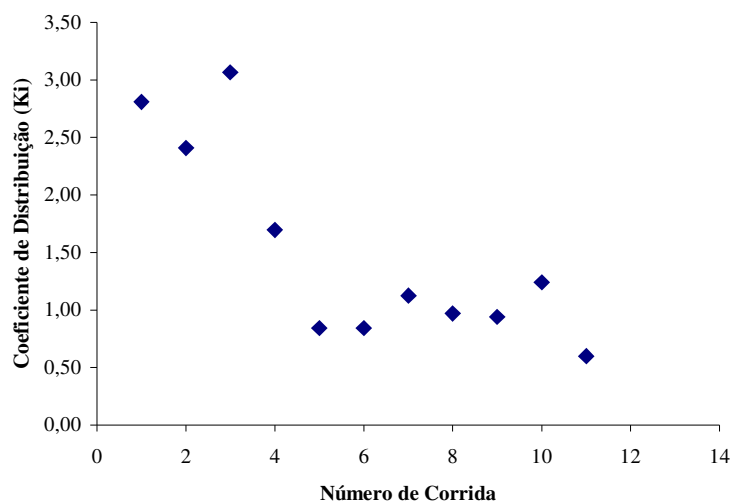


Figura 6.2: O Coeficiente de Distribuição (K_i) dos Ácidos Graxos Livres em Relação ao Óleo de Palma Bruto na Condição de 40°C/200 bar.

7. CONCLUSÕES

Pode-se verificar que foi possível obter frações diferenciadas em tocoferóis, tocotrienóis e carotenóides a partir do óleo de palma bruto utilizando dióxido de carbono supercrítico como solvente.

Os extratos supercríticos obtidos a 40°C e 200 bar e a 80°C e 200 bar a partir do óleo de palma refinado, mostraram na composição de seus triacilgliceróis, uma pequena variação na composição dos ácidos graxos palmítico, oléico e linoléico. Para os ácidos graxos de menores concentrações e de maiores ou menores massas moleculares, as variações na composição foram significativamente maiores.

Os coeficientes de distribuição calculados para os tocoferóis não concordaram com os valores encontrados na literatura para o mesmo sistema. Na literatura, os valores do coeficiente de distribuição são maiores que a unidade para a faixa de temperatura e pressão em análise, além disso, os valores diminuem com o aumento de temperatura e pressão. Só foi observado parcialmente na condição de 60°C a 200 e 300 bar para os diferentes tococromanóis;

A concentração de carotenóides totais no óleo de palma bruto foi de 730 ± 13 mg/kg. Nos extratos todas as concentrações de carotenóides totais foram menores que a concentração total do óleo de palma bruto, portanto todos os valores de coeficiente de distribuição foram menores que 1, indicando a possibilidade de fracionamento deste componentes na fase refinado. Os valores obtidos concordam com valores apresentados na literatura.

A acidez encontrada a partir dos vários extratos foi coerente com a literatura, destacando-se que os ácidos graxos livres são muito mais solúveis em dióxido de carbono supercrítico que os triacilgliceróis.

Na metodologia empregada para se medir a solubilidade do óleo de palma bruto, o uso de esferas de vidro mostrou não ser adequado, apesar de ter sido eficiente na determinação da solubilidade do óleo de palma refinado (SOARES & CABRAL (2004)).

Para a amostra fracionada com CO₂ supercrítico a 40°C a 200 bar, observou-se que a solubilidade diminuiu ao longo do processo, o que pode ser justificado pelo fato de que o óleo é um componente misto e, portanto, apresenta compostos com diferentes solubilidades em CO₂ supercrítico. Para os carotenos totais observou-se que o coeficiente de distribuição é menor que 1 e aumenta a medida que o fracionamento é conduzido. Este comportamento é esperado em vista de que os carotenóides são menos solúveis que os triacilgliceróis. Para os ácidos graxos livres o coeficiente de distribuição nas primeiras frações possuem um valor maior que 1 e diminuía a medida que o fracionamento foi conduzido. Este comportamento era esperado em vista de que os ácidos graxos são mais solúveis em dióxido de carbono supercrítico.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOISSA (2007). A Palma Maravilhosa. Disponível em: www.aboissa.com.br/palma/index.htm. Acesso em: 04/Janeiro/2006.

AGROPALMA (2000). Tecnologia/Produtos. Disponível em: [http://www. Agropalma.com. br](http://www.Agropalma.com.br). Acesso em: 08/Fevereiro/2005.

AGROPALMA (2000) Tecnologia/Produtos (On Line). Available. Disponível em: [http://www. Agropalma.com.br](http://www.Agropalma.com.br). Acesso em: 28/Janeiro/2007.

ALMEIDA, M. E. M. **Obtenção de concentrado de Tocoferóis a partir do destilado da desodorização do óleo de soja**. Dissertação (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2000.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUCK, K.M. **In Carbon Dioxide: Internacional Thermodynamic Table of the Fluid State**, Pergamon Press, New York. v. 3 p. 266, 1976.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**". 3^oed. Champagne, 2004.

ARAÚJO, M.E. **Estudo Do Equilíbrio De Fases Para Sistemas Óleo Vegetal/Dióxido De Carbono Empregando A Equação De Peng-Robinson**. Dissertação (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos; p. 314, 1997.

BERGER, K.G. Food Uses of Palm Oil. Palm Oil Information Series. Kuala Lumpur. **Malaysian Palm Oil Promotion Council**. p. 23, 1992.

BOTT, T. R. Fundamentals of Carbon Dioxide in Solvent Extraction. **Chemistry and Industry**, n. 19, p. 394-396, 1982.

BOURGEOUS, C. Determination of Vitamin E: Tocopherols and Tocotrienols. London: **Elsevier Applied Science**, p. 1-7, 1992.

BOZAN, B.; TEMELLI, F. Supercritical CO₂ Extraction of Flaxseed. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, 79 (3) p. 231-235, 2002.

BRUNNER, G., SAURE, C., JUNGFER, M., GAST, K. Purification of Tocochromanols from Edible Oil. **Journal of Supercritical Fluids** 34, p. 17-25, 2005.

BRUNCKHOST, H. **Palma, Melhor Alternativa Agrícola Para Amazônia Óleos E Grãos**, n° 52 p.16, 2000.

CASSEL, E. **Estudo da Modelagem Termodinâmica Aplicada à Extração Supercrítica**. Exame de Qualificação ao Doutorado (COPPE), p. 68, 1994.

CHESTER, T. L., PINKSTON, J.D.; RAYNIE D. E. Supercritical Fluid Chromatography and Extraction. **Analytical Chemistry**, v. 66 p.487-514, 1996.

CODEX – STAN 210 (Amended 2003). **Codex Standard for Named Vegetable oils**. Disponível em <http://www.codex.com.br>. Acessado em: 01/Fevereiro/2006 (1999).

COMBS, G. F. **Vitamin E. The Vitamins. Fundamental Aspects in Nutrition & Health**, San Diego: Academic Press Inc., p. 179-203, 1992.

CONSEJO DE PROMOCIÓN DEL ACEITE DE PALMA DE MALÁSIA. **Usos Alimentícios del Aceite de Palma**. Kuala Lumpur, (Serie de Información sobre el Aceite de Palma) p. 29, 1996.

COSTA, N. P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de Biocombustíveis Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.

CRAVEIRO, A. C.; CRAVEIRO, A. A. **Alimentos Funcionais: A Nova Revolução**. Fortaleza: PADETEC, 2003.

DEGNAN, A.J.; VON ELBE, J.H.; HARTEL, R.W. Extraction of Annatto Seed Pigment by Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Food Science**, v. 56, n.6, p. 1655-1659, 1991.

DEL VALLE, J.M.; AGUILERA, J.M. Revisión: Extracción Con CO₂ A Alta Presión. Fundamentos y Aplicaciones en la Industria de Alimentos. **Food Science Technology International**; 5 (1) p. 1-24, 1999.

DEL VALLE, J. M.; DE LA FUENTE, J. C.; CARDARELLI, D. A. Contributions to Supercritical Extraction of Vegetable Substrates In Latin America. **Journal of Food Engineering**, v. 67 p. 35 - 57, 2005.

FATTORI, M.; BULLEY, N. R.; MEISEN, A. Carbon Dioxide Extraction Of Canola Seed: Oil Solubility And Effect Of Seed Treatment. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, 65 (6) p. 968 – 974, 1988.

FELIZARDO, P. M. G. **Produção De Biodiesel A Partir De Óleos Usados De Frituras** (Monografia) – Centro de Informação de Resíduos – Instituto Superior Técnico – Departamento de Engenharia Química – Lisboa – Portugal, 2003.

FILLIPI, R. P. CO₂ as Solvent: Application to Fats, Oils and Other Materials. **Chemistry and Industry**, v. 12, p. 390-394, 1982.

FRANÇA, L. F.; REBER, G., MEIRELES, M. A. A., MACHADO, N.T.; BRUNNER, G. Supercritical Extraction of Carotenoids and Lipids from Buriti (*Mauritia Flexuosa*), a Fruit from the Amazon Region. **Journal of Supercritical Fluids** 14 , p. 247-256, 1999.

GAMARRA, F. M. C. **Solubilidade De Óleos E Gorduras Em Dióxido De Carbono Supercrítico**. Dissertação (Tese de Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2004.

GERMER, S.P.M. **Extração do Óleo Essencial de Cravo da Índia em Leito Fixo com Dióxido de Carbono Líquido Subcrítico**. Dissertação (Tese de Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 1989.

GONÇALVES, C. B. **Equilíbrio De Fases De Sistemas Compostos Por Óleos Vegetais, Ácidos Graxos E Etanol Hidratado**. Dissertação (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2004.

GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAG, Ö.; TEMELLI, F. Correlating The Solubility Behavior Of Fatty Acids, Mono-, Di- And Triglycerides, And Fatty Acid Esters In Supercritical Carbon Dioxide. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 39, p. 4756 – 4766, 2000.

GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; PADLEY, F.B. **The Lipid Handbook**. London: Chapman & Hall. 2° ed. p. 722, 1994.

HARRISON, L. N.L; YUEN, M. C; AH, N. M.; CHENG, H. C. Characterization and Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Palm Oil (*ELAEIS GUINEENSIS*). **Journal of Food Lipids**, v. 13 p. 210-221, 2006.

HESS, J. L. **Vitamin E: α - Tocopherol**. In: ALCHER, R. G.; HESS, J. L. **Antioxidant in Higher Plants**, Boca Raton: CRC Press, p. 111 – 134, 1993.

HUANG, F.H.; LI, M.H.; LEE, L.L; STARLING, K.E.; CHUNG, F.T.H. An Accurate Equation of State for Carbon Dioxide, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 18 (6) p. 490-496, 1985.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA-IBGE. Disponível em: "<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias>"
www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias > Acesso em agosto/2005.

IWASAKI, R.; MURAKOSHI, M. **Palm Oil Yields Carotene For World Markets**. Inform, Champaign, 3 (2) p. 210-217, 1992.

KUEN, S. T. "An Overview of the Asean Oleochemical Market". **Malasyan Oil Science and Technology**, v.10, p. 59-71, 2001.

MACEDO, G. A; MACEDO, J. A Produção de Biodiesel Por Transesterificação de Óleos Vegetais. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 32, p. 38-46, 2004.

MACHADO, N.T. **Fractionation Of PFAD_Compounds In Countercurrent Columns Using Carbon Dioxide As Solvent**. Hamburg, 1998. Doctor Thesis, Technical University Hamburg-Hamburg.

MACLELLAN, M. Palm Oil. **Journal of the Americam Oil Chemist's Society**, Champaign, 60 (2) p. 3368-3373, 1983.

MAHAN, L. K & ARLIN, M.T. **Krause's Food, Nutrition and Diet Therapy. Vitamins**. Tradução Aparecido Peroco. 8º ed. São Paulo: Roca, p. 957, 1996.

MAIA, E. L. **Otimização de Metodologia para Caracterização de Constituintes Lipídicos e Determinação da Composição em Ácidos Graxos e Aminoácidos de Peixes de Água Doce**. Dissertação (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, p. 28, 1992.

MARKOM, M. SINGH, H. e HASAN, M. Supercritical CO₂ Fraction of Crude Palm Oil. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 20 p. 45-53, 2001.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. Superintendência da Zona Franca de Manaus SUFRAMA. In: **Potencialidades regionais e viabilidade econômica: dende**, 2003. Disponível em: <http://www.suframa.gov.br/publicacoes/proj_pot_regionais/sumario/dende.pdf> Acesso em: agosto/2005.

MPOPC. **Processamento Do Óleo De Palma**. Disponível em: <www.mpopc.com.br>. Acesso em: 28/abril/2006.

OIL WORLD ANNUAL (1999/04) & OIL WORLD WEEKLY (17 December, 2004) & MPOB – For Data on **Malasyan Palm Oil and Palm Kernel Oil**.

PORIM., **Methods of Test for Palm Oil and Palm Oil Products**. p 2.6, 1995.

QUIJANO, J. A. T. **Aproveitamento integral do óleo de palma**. Dissertação (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos 1994.

RAMOS, L. P; KUCEK, K. T; DOMINGOS, A. K; WILHELM, H. M. Um Projeto de Sustentabilidade Econômica e Sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 26, p. 28-37, 2003.

ROY, B. C.; GOTO, M. e HIROSE, T. Temperature And Pressure Effects On Supercritical CO₂ Extration of Tomato Seed Oil. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 31, p. 137-141, 1996.

SCHULER, P. **Natural Antioxidants exploited commercially**. In: HUDSON, B.J.F. Food Antioxidants. London: Elsevier Science Pub, p. 99-170, 1990.

SILVA, G. F. **Extração de pigmentos de urucum com CO₂ supercrítico**. Dissertação (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, p. 208, 1999.

SOARES, B. M.C.; CABRAL, F.A. **Solubilidade de Óleos e Gorduras em Dióxido de Carbono Supercrítico**. Projeto FAPESP (Iniciação Científica) Processo 04/02181-3, 2004.

SOVOVÁ, H ; ZAREVÚCKA, M.; VACEK, M. e STRÁNSKÝ, K. Solubility the two Vegetable Oils In Supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, 20, p. 15-28, 2001.

STAUAB, C. Supercritical Fluid Extraction and Hair Analysis: The Simulation In 1996. **Forensic Science International**. v. 84, p. 295-304, 1997.

VALENZUELA, B. A.; NIETO, S. **Synthetic And Natural Antioxidants: Food Quality Protectors Grasas E Aceites**, Sevilla, v. 47, n.3, p. 186-196, 1996.

VIEIRA, T.M.F.S; REGISTANO, D e OETTERER, M. Uso do Óleo de Palma em Alimentos. **Boletim SBCTA**, 31 (2) p. 186-191, jul/dez 1997.

YUKI, E. Inhibition Effect of Lecitin On Thermal Oxidation of Tocopherols. **Journal of the Japanese oil Chemist's Society**, v. 27, n. 7, p. 425-427, 1978.

WESTERMAN, D.; SANTOS, R. C. D.; ROGERS, J. S.; AL-DURI, B.; Extraction of Amaranth Seed Oil by Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, p. 38-52, 2005.

APÊNDICE A

Dados Experimentais

Tabela A.1: Análise de Umidade em amostra de Óleo de Palma Bruto.

Amostra	Umidade (%)
A	0,38
B	0,25
Média	0,32

Tabela A.2: Análise de Acidez em amostra Óleo de Palma Bruto Expressos em Porcentagem de Ácidos Palmítico.

Amostra	Massa (g)	Acidez (%)
A	1,0502	3,49
B	1,0053	2,96
C	1,0032	2,86
Média	-	3,10
Desvio Padrão	-	0,34

Tabela A.3: Acidez nos Extratos de Óleo de Palma Bruto Fracionado em Diferentes Condições de Temperatura e Pressão.

Temperatura (°)	Pressão (bar)	Massa (g)	Acidez (%)	Valor Considerado (%)
40	100	0,0215	17,02131	17,0231
		0,0189	-	
	Média	-	-	
	200	0,0260	18,4352	16,1304
		0,0189	13,8257	
	Média	-	16,1304	
	300	0,0185	17,0392	17,0392
	Média		17,0392	
	350	0,0293	12,8060	12,1209
		0,0392	11,4358	
	Média	-	12,1209	
50	100	0,0182	11,5745	11,5745
	Média	-	11,5745	
	200	0,0265	15,0528	14,9248
		0,0349	14,7968	
	Média	-	14,9248	
	300	0,0299	7,8646	8,2715
		0,0253	8,2715	
	Média	-	8,2715	
	350	0,0384	7,8443	7,6077
		0,0376	7,3713	
	Média	-	7,6077	

	100	0,0355	1,3167	
	Média	-	1,3167	1,3167
	200	0,0493	11,1321	
		0,0540	11,1809	11,1565
	Média	-	11,1565	
	300	0,0277	14,8269	
		0,0174	12,2712	13,5491
	Média	-	13,5491	
	350	0,0453	10,9375	
		0,0605	11,0518	10,9947
	Média	-	10,9947	

CÁLCULO DA SOLUBILIDADE PELO MÉTODO DINÂMICO

Tabela A.4: 1º Experimento.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	ρ (g/cm ³)	Solubilidade em óleo bruto (g/kg)
40	100	0,6324	0,936
	200	0,8416	4,070
	300	0,9109	8,500
	350	0,9355	13,530
50	100	0,3910	3,200
	200	0,7860	3,140
	300	0,8714	46,430
	350	0,9000	67,580
60	100	0,2962	0,077
	200	0,7254	23,100
	300	0,8360	25,290
	350	0,8636	14,330

Duplicata

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	ρ (g/cm ³)	Solubilidade em óleo bruto (g/kg)
40	100	0,6324	1,540
	200	0,8416	6,140
	300	0,9109	9,840
	350	0,9355	24,020
50	100	0,3910	0,471
	200	0,7860	5,130
	300	0,8714	22,680
	350	0,9000	63,470
60	100	0,2962	-
	200	0,7254	-
	300	0,8360	8,550

350	0,8636	-
-----	--------	---

Triplicata

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	ρ (g/cm³)	Solubilidade em óleo bruto (g/kg)
40	100	0,6324	0,3689
	200	0,8416	12,420
	300	0,9109	7,830
	350	0,9355	21,090
50	100	0,3910	41,440
	200	0,7860	3,260
	300	0,8714	9,891
	350	0,9000	32,200
60	100	0,2962	-
	200	0,7254	-
	300	0,8360	-
	350	0,8636	8,518

A medida de solubilidade do óleo de palma bruto foi obtida a partir do método dinâmico e estático. E para o óleo de palma refinado foi medido através do método estático.

Conforme apresenta a Tabela A.5, verifica-se que tanto pelo método dinâmico como estático os valores de solubilidade do óleo de palma bruto não foram coerentes.

Tabela A.5: Dados Experimentais da Solubilidade do Óleo de Palma Bruto e Óleo de Palma refinado em dióxido de carbono supercrítico pelo Método Dinâmico e Estático.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Densidade do CO ₂ (g/mL)	Método Dinâmico		Método Estático
			Solubilidade (mg óleo/g CO ₂)		Solubilidade (mg óleo/g CO ₂)
			Óleo de Palma Bruto (a)	Óleo de Palma Refinado (b)	Óleo de Palma Bruto (a)
40	100	0,6324	0,95 ± 0,59	-	-
	200	0,8416	3,38 ± 4,35	5,03	-
	250	0,8808	-	9,13	-
	300	0,9109	8,72 ± 1,02	16,2	-
	350	0,9356	19,55 ± 5,41	17,3	-
50	100	0,3911	15,03 ± 2,09	-	69,59 ± 39,60
	200	0,7861	11,82 ± 4,17	-	43,77 ± 19,22
	300	0,8714	26,33 ± 8,54	-	83,74 ± 6,31
	350	0,9000	54,42 ± 9,35	-	33,30 ± 14,19
60	100	0,2916	0,07 ± 0,00	-	20,15 ± 27,28
	200	0,7525	23,10 ± 0,00	1,93	
	250	0,787	-	5,70	
	300	0,8306	16,92 ± 0,00	9,76	
	350	0,8636	14,33 ± 0,00	15,4	
80	100	-	-	-	
	200	0,5963	-	2,04	
	250	0,6874	-	3,87	
	300	0,7461	-	7,43	
	350	0,7892	-	16,8	

(A) Valores deste Trabalho (B) Dados da Literatura (SOARES & CABRAL, 2004)

A Tabela A.5 mostra que, para uma isoterma (40°C) a solubilidade do óleo aumenta conforme o aumento da pressão do sistema, decorrente do aumento da densidade do solvente. Porém, para uma isobárica, essa solubilidade diminui com o aumento da temperatura do sistema, como resultado da interação dos efeitos de diminuição da densidade do solvente e aumento da pressão de vapor como pode ser observado para o óleo de palma refinado.

Comparando os resultados obtidos entre o óleo de palma bruto e óleo de palma refinado foi verificado que para um aumento de temperatura, o valor da solubilidade

diminui mostrando-se um comportamento retrógrado, onde a solubilidade diminui com o aumento da temperatura e pressão constante. Isto pode ser observado para as isotermas do óleo de palma refinado a 40°C a 60°C, onde a solubilidade diminui de 5,03 g/Kg a 1,93 g/Kg na pressão de 200 bar e de 9,13 a 5,70 g/Kg a 250 e assim sucessivamente.

FRANÇA (1999) apresenta a solubilidade do óleo de buriti em experimento conduzido a temperaturas de 40 e 55°C e pressões de 200 e 300bar. Além dos dados experimentais, ele apresenta o valor calculado pela equação de DEL VALLE & AGUILERA e cita que não havia encontrado dados em literatura sobre extração de lipídeos de buriti. Na condição de 40°C/200 bar, a solubilidade obtida foi de 2,86 mg/g de CO₂ e a calculada foi de 3,44 mg/g de CO₂. Embora o valor de solubilidade encontrado neste trabalho seja superior aos apresentados no de França na mesma condição de trabalho, pode-se dizer que eles são coerentes. A pequena diferença de solubilidade entre estes trabalhos pode ser justificada pelo uso da matéria-prima, que pode apresentar algumas diferenças de composição que influenciam a solubilidade do óleo. GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAG (2000) cita os estudos de BAMBERGER (1988) e NILSSON (1991) que avaliaram a solubilidade de diferentes triacilgliceróis com diferentes graus de pureza, chegando ambos a conclusão de que quanto menor a pureza da amostra, maior a solubilidade obtida.

WESTERMAN (2005) realizou experimentos de solubilidade em óleo de semente de amaranto, em condições de temperatura de 40 – 60°C e de pressão de 100 – 300 bar, e verificou que a menor solubilidade foi obtida na condição de 50°C/100 bar (0,28mg óleo/g CO₂), ao passo que a máxima (7,44 mg óleo/g CO₂) foi verificada na condição de 60°C/300 bar.

O óleo de avelã apresentou o fenômeno de *crossover* em pressões ao redor de 250 bar, o que é, segundo o próprio autor, mais baixo que os demais dados encontrados em literatura e também inferior aos encontrados nas etapas anteriores deste projeto. A menor solubilidade (1,0 mg óleo/g de CO₂) foi encontrada à 60°C/100 bar e a maior foi encontrada a 60°C/600 bar.

Realizou-se um novo experimento para medida de solubilidade na condição de 40°C e 200 bar e ao invés de utilizar esferas de vidros utilizou-se raspas de madeiras conforme mostrado na Tabela 6.9 (Item 6.2.6.1).

CAROTENOS TOTAIS PELO MÉTODO DINÂMICO

Tabela A.6: Cálculo dos Carotenos Totais.

Óleo de Palma Bruto	Massa (g)	Leitura (abs)	Resultados (mg/Kg)
1	0,0584	1,106	725,34
2	0,1035	1,945	719,74
3	0,0195	0,369	724,75
4	0,0387	0,740	732,35
5	0,0235	0,461	751,33
6	0,0286	0,559	748,59
Média	0,0454	-	728,85
Desvio Padrão	-	-	13,26

Tabela A.7: Análise de Carotenos Totais nos extratos Óleo de Palma Bruto Fracionado em Diferentes Condições de Temperatura e Pressão.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Massa (g)	Leitura (abs)	Resultados (mg/Kg)
40	100	0,0322	0,532	632,78
		0,0321	0,534	637,14
		0,0319	0,528	633,93
		0,014	0,145	396,67
		0,0139	0,163	449,13
Média Ponderada	100	-	-	599,77
Duplicata	100	0,0255	0,412	618,80
		0,0223	0,363	623,44
		0,0223	0,389	668,10
		0,0231	0,354	586,93
		-	-	623,76
Média Ponderada	100	-	-	623,76
Lavagem	100	0,0238	0,372	598,64
		-	-	598,64
		-	-	598,64
		-	-	598,64
		-	-	598,64
Média Ponderada	100	-	-	598,64
40	200	0,0303	0,370	467,68
		0,0280	0,301	411,72
		0,0290	0,330	435,82
		0,0166	0,286	659,86
		0,0110	0,182	627,98
Média Ponderada	200	-	-	462,41
Duplicata	200	0,0339	0,277	312,95
		0,0401	0,354	338,11
		0,0245	0,221	345,48
		0,0232	0,249	411,06
		-	-	351,41
Média Ponderada	200	-	-	351,41
Lavagem	200	0,0342	0,325	363,96
		0,0371	0,383	395,38
		0,0300	0,310	395,76
		-	-	358,03
		-	-	358,03
Média Ponderada	200	-	-	358,03
40	300	0,0260	0,378	556,82
		0,0263	0,148	215,52
		0,0306	0,171	214,03
		0,0147	0,205	534,11
		0,0193	0,202	400,86
Média Ponderada	300	-	-	349,93
Duplicata	300	0,0205	0,154	287,71
		0,0213	0,143	257,13
		0,0232	0,176	290,55
		-	-	278,46
		-	-	278,46
Média Ponderada	300	-	-	278,46

Triplicata	300	0,0323	0,198	225,29
		0,0280	0,170	232,53
		0,0220	0,152	264,61
Média Ponderada	300	-	-	240,81
40	350	0,0276	0,296	410,75
		0,0237	0,301	486,42
		0,0273	0,311	436,31
		0,0180	0,226	480,87
Lavagem		0,0194	0,242	477,76
Média Ponderada	350	-	-	450,29
Duplicata	350	0,0272	0,287	404,12
		0,0216	0,233	413,14
		0,0390	0,431	423,26
Média Ponderada	350	-	-	413,50
Triplicata	350	0,0308	0,270	335,74
		0,0229	0,210	351,22
		0,0224	0,205	350,51
Média Ponderada	350	-	-	345,82
Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Massa (g)	Leitura (abs)	Resultados (mg/Kg)
50	100	0,0228	0,382	641,69
		0,0235	0,354	576,94
		0,0259	0,382	564,88
		-	-	594,50
Média Ponderada	100	-	-	594,50
Duplicata	100	0,0123	0,475	739,53
		0,0215	0,338	602,11
Média Ponderada	100	-	-	681,64
Triplicata	100	0,0476	0,471	378,97
		0,0158	0,223	540,56
		0,0228	0,359	603,05
Média Ponderada	100	-	-	507,52
50	200	0,0269	0,265	377,30
		0,0314	0,421	513,51
		0,0346	0,479	530,00
Média Ponderada	200	-	-	473,60
Duplicata		0,0322	0,347	412,73
		0,0453	0,488	412,59
		0,022	0,242	421,30
Lavagem		0,0317	0,353	426,49
Média Ponderada	200	-	-	417,71
Triplicata	200	0,0323	0,325	417,38
		0,0271	0,300	423,98

		0,0224	0,283	483,87
Média Ponderada	200	-	-	441,74
50	300	0,0277	0,425	587,63
		0,0256	0,402	601,42
		0,0275	0,411	572,41
Média Ponderada	300	-	-	587,15
Duplicata	300	0,047	0,529	431,08
		0,0412	0,521	484,32
		0,0425	0,518	466,80
Lavagem		0,0386	0,649	643,95
Média Ponderada	300	-	-	460,80
Triplicata	300	0,0287	0,472	629,88
		0,0423	0,628	585,61
		0,0202	0,417	790,64
Média Ponderada	300	-	-	663,04
50	350	0,0281	0,046	62,69
		0,0275	0,122	169,91
		0,0343	0,158	176,42
Lavagem		0,0145	0,281	742,22
		0,0109	0,200	702,75
		0,0659	0,791	459,71
Média Ponderada	350	-	-	317,75
Duplicata	350	0,0271	0,831	587,22
		0,0246	0,787	612,64
		0,0258	0,852	632,39
Lavagem		0,0219	0,397	694,29
Média Ponderada	350	-	-	629,78
Triplicata	350	0,0258	0,365	541,84
		0,0401	0,511	488,06
		0,0285	0,387	520,07
Média Ponderada	350	-	-	516,65
Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Massa (g)	Leitura (abs)	Resultados (mg/kg)
60	100	-	-	-
Média Ponderada	100	-	-	-
Duplicata	100	-	-	-
Lavagem		-	-	-
Média Ponderada	100	-	-	-
Triplicata	100	-	-	-
Média Ponderada	100	-	-	-
60	200	0,0319	0,218	261,73

		0,0456	0,406	341,00
		0,0335	0,280	320,11
Lavagem		0,0207	0,225	424,50
		0,0203	0,206	388,66
Média Ponderada	200			369,66
Duplicata		0,0323	0,212	251,38
		0,0279	0,192	263,57
		0,0378	0,244	247,22
Lavagem		0,0256	0,556	41,59
Média Ponderada	200	-	-	212,42
Triplicata	200	-	-	-
Média Ponderada	200	-	-	-
	300	0,0260	0,419	617,21
		0,0279	0,447	613,62
		0,0251	0,404	616,46
Média Ponderada	300	-	-	615,76
Duplicata	300	0,0298	0,213	273,75
		0,0268	0,184	262,95
		0,0309	0,220	272,69
Média Ponderada	300	-	-	269,79
Triplicata	300	-	-	-
Média Ponderada	300	-	-	-
	350	0,0299	0,246	315,11
		0,0279	0,288	395,35
		0,0281	0,206	280,77
Lavagem		0,0156	0,097	238,14
		0,0154	0,103	256,16
Média Ponderada	350	-	-	320,29
Duplicata	350	0,0361	0,550	583,51
		0,0273	0,410	575,20
		0,0239	0,357	572,10
Lavagem		0,022	0,749	651,97
Média Ponderada	350	-	-	599,79
Triplicata	350	0,0452	0,370	313,51
		0,0305	0,230	288,81
		0,0356	0,293	315,22
Média Ponderada	350	-	-	305,84

ANÁLISE DE TOCOCROMANÓIS PELO MÉTODO DINÂMICO

Tabela A.8: Análise de Tocoferóis e Tocotrienóis nos extratos Óleo de Palma Bruto Fracionado em Diferentes Condições de Temperatura e Pressão.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Massa (g)	Tocoferóis (mg/Kg)			Tocotrienóis (mg/Kg)		
			α	γ	δ	α	γ	δ
40	100	0,1052	292,1	29,3	0	388,9	421,8	0
		0,1644	274,6	36,8	0	282,2	385,1	0
	média	0,135	283,4	33,05	-	335,55	403,45	-
	200	0,1083	257,5	0	54,4	376,4	524,7	86,2
		0,1482	254,8	0	59,7	347,2	507,4	94,4
	média	0,128	256,15	-	57,05	361,80	516,05	90,30
	300	0,0219	390,4	0	0	555,4	3545	146,2
		0,0275	377,1	0	0	498,9	3257,9	182,4
	média	0,025	383,75	-	-	527,15	340,14	164,30
	350	0,1007	225,2	0	0	306,4	424,7	75
		0,1094	222	0	0	303	425,5	79,7
	média	0,105	223,60	-	-	304,70	425,00	77,35
Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Massa (g)	Tocoferóis (mg/Kg)			Tocotrienóis (mg/Kg)		
			α	γ	δ	α	γ	δ
50	100	0,0674	206,7	0	0	247,7	288,7	33,8
		0,0674	176,5	0	0	259,6	297,8	57,4
	média	0,067	191,60	-	-	253,65	293,25	45,60
	200	0,1042	387,6	39,4	0	411,8	506,6	55,8
		0,1401	378,8	38,9	0	422,5	494,4	55,2
	média	0,122	383,20	39,15	-	417,15	500,50	55,5
	300	0,1017	236,8	0	0	299,2	374,4	0
		0,1014	280,6	0	0	347,8	452,2	0
	média	0,102	258,70	-	-	323,50	413,30	-
	350	0,1133	260,9	17,6	0	316,5	400,9	46,8
		0,1116	255	17,1	0	316,1	408,7	41,5
	média	0,112	257,95	17,35	-	316,30	404,80	44,15

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Massa (g)	Tocoferóis (mg/Kg)			Tocotrienóis (mg/kg)		
			α	γ	δ	α	γ	δ
60	100	0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0	0
	média	0,000	-	-	-	-	-	-
	200	0,1049	585,4	4,84	0	627,6	750,02	117,2
		0,1192	505,9	3,57	0	538,8	599,2	103,1
	média	0,112	545,65	4,20	-	583,20	674,61	110,15
	300	0,1171	397,3	40,2	0	458,2	515,5	0
		0,1026	397,1	38,9	0	452,6	520,1	0
	média	0,110	397,20	39,55	-	455,40	517,80	-
	350	0,1087	272,8	14,1	0	338,1	419,4	50,3
		0,1861	241,7	13,2	0	303,9	372,1	37,4
	média	0,147	257,25	13,65	-	321,00	395,75	43,85

DADOS EXPERIMENTAIS USANDO RASPAS DE MADEIRAS COMO SUPORTE

ANÁLISE DE CAROTENOS TOTAIS

TABELA A.9: Análise de Acidez.

Massa Inicial (g)	6,427
Massa Final (g)	6,084

TABELA A.10: Cálculos referentes aos Carotenóides Totais.

Corridas de Fracionamento	Massa Total no Extrator (g)	Concentração de Carotenos Extraídos (mg/kg)	Média	Massa Final do Extrator	Balanço de Massa
1	0,4793	111,71	53,542603	5,6048	269,35
2	0,5232	134,33	70,281456	5,0816	283,25
3	0,508	142,46	72,36968	4,5736	298,89
4	0,5192	142,19	73,825048	4,0544	318,96
5	0,5218	175,05	91,34109	3,5326	340,21
6	0,5082	232,29	118,04978	3,0244	358,35
7	0,5295	212,54	112,53993	2,4949	389,29
8	0,5192	248,7	129,12504	1,9757	426,24
9	0,545	305,18	166,3231	1,4307	472,36
10	0,5247	394,07	206,76853	0,906	517,70
11	0,5021	429,64	215,72224	0,4039	627,16
12	0,3065	439,21	134,61787	0,0974	1218,60
13 Lavagem com o Shox.	0,0974	1218,6	118,69164	0	
Somatória			1563,198		
Dividido pela massa final			256,9317		

TABELA A.11: Continuação.

Relação de Carotenos durante o Fracionamento	Concentração de Carotenos no Refinado	Coefficiente de Distribuição (<i>K_i</i>)
1509,655	269,35	0,415
1439,374	283,25	0,474
1367,004	298,89	0,477
1293,179	318,96	0,446
1201,838	340,21	0,515
1083,788	358,35	0,648
971,248	389,29	0,546
842,123	426,24	0,583
675,800	472,36	0,646
469,032	517,70	0,761
253,310	627,16	0,685
118,692	1218,60	0,360

ANÁLISE DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

TABELA A.12: Análise de Ácidos Graxos Livres.

Massa Inicial (g)	6,427
Massa Final (g)	5,986

TABELA A.13: Cálculos Referente aos Ácidos Graxos Livres..

Corridas de Fracionamento	Massa Total no Extrator (g)	Acidez (%)	Média (%)	Massa Final do Extrator	Balanço de Massa
1	0,4793	25,18	12,07	5,5074	8,96
2	0,5232	19,04	9,96	4,9842	7,91
3	0,508	20,03	10,18	4,4762	6,53
4	0,5192	10,24	5,32	3,957	6,04
5	0,5218	5,2	2,71	3,4352	6,17
6	0,5082	5,32	2,70	2,927	6,32
7	0,5295	6,95	3,68	2,3975	6,18
8	0,5192	6,03	3,13	1,8783	6,22
9	0,545	5,95	3,24	1,3333	6,33
10	0,5247	7,18	3,77	0,8086	5,78
11	0,5021	4,61	2,31	0,3065	7,70
12	0,3065	7,70	2,36	0	
		Somatória	61,43		
		Dividido pela massa final	10,26		

TABELA A.14: Continuação

Relação de Acidez durante o Fracionamento	Concentração de Acidez no Refinado	Coefficiente de Distribuição (k_i)
49,37	8,96	2,81
39,40	7,91	2,41
29,23	6,53	3,07
23,91	6,04	1,69
21,20	6,17	0,84
18,50	6,32	0,84
14,82	6,18	1,12
11,68	6,22	0,97
8,44	6,33	0,94
4,67	5,78	1,24
2,36	7,70	0,60