

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos**

**CLEONICE MENDES PEREIRA SARMENTO**

**EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEO DE FARELO DE ARROZ E**  
**OBTENÇÃO DE FRAÇÕES ENRIQUECIDAS EM**  
**TOCOFERÓIS E TOCOTRIENÓIS**

Florianópolis-SC

Fevereiro de 2002

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos**

**EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEO DE FARELO DE ARROZ E**  
**OBTENÇÃO DE FRAÇÕES ENRIQUECIDAS EM**  
**TOCOFERÓIS E TOCOTRIENÓIS**

Dissertação submetida ao Curso de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.  
Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos

**CLEONICE MENDES PEREIRA SARMENTO**

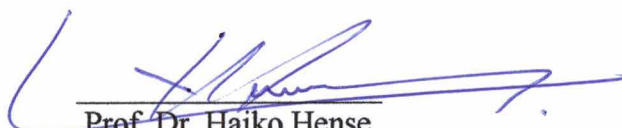
**Orientador: Prof. Dr-Ing. Haiko Hense**

Florianópolis, Fevereiro de 2002

# Extração Supercrítica de Óleo de Farelo de Arroz e Obtenção de Frações Enriquecidas em Tocoferóis e Tocotrienóis

**Cleonice Mendes Pereira Sarmento**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Haiko Hense  
Orientador



Prof. Dr. João Borges Laurindo  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia de Alimentos

**Banca Examinadora:**



Prof. Dr. Haiko Hense



Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan



Profª Drª Edna Regina Amante

**Florianópolis, 25 de Fevereiro de 2002**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela suprema felicidade da vida.

Ao Prof.Dr-Ing. Haiko Hense, pela valiosa orientação e atenção em todos os momentos.

Aos professores Dr. Ariovaldo Bolzan e Dra. Edna Amante, por aceitarem participar da banca examinadora.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, CEFET-PR, Unidade de Medianeira, pela liberação das minhas atividades profissionais possibilitando a realização deste trabalho.

A Prof. Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira, pelo atenção e colaboração constante.

Aos amigos do LATESC, que nunca hesitaram em prestar auxílio.

Aos amigos do LCP, especialmente Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado pela colaboração e atenção dispensada e ao Luiz Henrique pela execução do projeto dos separadores e colaboração.

A Empresa Campeiro Produtos Alimentícios Indústria e Comércio Ltda, pelo fornecimento das amostras de farelo de arroz parboilizado.

A toda equipe do Laboratório de Óleos e Gorduras da UNICAMP, pela acolhida e em especial ao Renato Grimaldi que possibilitou a realização das análises cromatográficas.

Aos meus filhos Ricardo e Eduardo, pela colaboração e carinho e por estarmos juntos em mais esta etapa de nossas vidas.

Ao meu esposo, pela paciência e compreensão em todas as horas.

*Não há nada como o sonho para  
criar o futuro.*

(Vitor Hugo)

## SUMÁRIO

<b>INDICE DE TABELAS.....</b>	<b>i</b>
<b>INDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>ii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>iv</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>5</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>9</b>
2.1 Arroz.....	9
2.2 Farelo de arroz.....	11
2.3 Óleos vegetais.....	12
2.3.1 Óleo de farelo de arroz.....	14
2.4 Extração supercrítica.....	17
2.4.1 Dióxido de carbono.....	18
2.5 Solubilidade.....	22
2.6 Antioxidantes.....	27
2.6.1 Classificação dos antioxidantes.....	28
2.6.2 Tocoferóis e Tocotrienóis.....	30
2.6.3. Fontes de antioxidantes.....	34
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
3.1 Introdução.....	36
3.2. Unidade de extração.....	36
3.3 Procedimento experimental.....	40
3.3.1 Caracterização do farelo de arroz parboilizado.....	40
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	40
3.3.3 Densidade do sólido.....	41
3.3.4 Determinação da porosidade do leito.....	41
3.4 Metodologia operacional.....	42
3.4.1 Etapa 1: Experimentos em um único estágio.....	42
3.4.2 Etapa 2: Experimentos com dois separadores em série.....	44
3.5 Análise do óleo de farelo de arroz.....	46

3.5.1 Solubilidade.....	46
3.5.2 Análise de tocoferóis e tocotrienóis.....	46
3.5.3 Composição em ácidos graxos.....	46
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>48</b>
4.1 Composição centesimal.....	49
4.2 Caracterização das partículas.....	49
4.2.1 Diâmetro de partícula.....	49
4.3 Extrações realizadas.....	51
4.3.1 Etapa 1: Experimentos realizados em um único estágio de separação.....	51
4.3.2 Etapa 2: Experimentos realizados com dois separadores em série.....	60
4.4 Composição em ácidos graxos do extrato.....	66
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>68</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>70</b>
<b>7 APÊNDICES</b> .....	<b>78</b>

## INDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Maiores produtores de arroz.....	9
Tabela 2.2	Composição centesimal de farelo de arroz.....	11
Tabela 2.3	Fração insaponificável de óleos vegetais.....	13
Tabela 2.4	Conteúdo em óleo de fontes oleaginosas.....	13
Tabela 2.5	Composição de ácidos graxos do óleo de farelo de arroz.....	14
Tabela 2.6	Condições críticas dos solventes.....	18
Tabela 2.7	Aplicações da ESC na obtenção de óleos vegetais.....	20
Tabela 2.8	Composição em tocoferóis e tocotrienóis de óleos vegetais .....	30
Tabela 2.9	Identificação dos isômeros de tocóis.....	34
Tabela 3.1	Condições de temperatura e pressão dos experimentos realizados em um único estágio.....	44
Tabela 3.2	Condições de temperatura e pressão dos experimentos realizados com separadores isotermicamente.....	44
Tabela 3.3	Condições de temperatura e pressão dos experimentos realizados com dois separadores em série.....	45
Tabela 4.1	Composição centesimal do farelo de arroz parboilizado .....	49
Tabela 4.2	Caracterização do leite de sólidos.....	51
Tabela 4.3	Rendimento de óleo.....	52
Tabela 4.4	Solubilidade do óleo de farelo de arroz obtido por ESC .....	55
Tabela 4.5	Composição de tocóis dos óleos extraídos na primeira etapa.....	56
Tabela 4.6	Composição de tocóis dos extratos obtidos por extração convencional e ESC.....	57
Tabela 4.7	Composição de tocóis em intervalos de 1 hora (200bar, 40°C).....	59
Tabela 4.8	Condições de temperatura e pressão e fração mássica dos experimentos realizados com dois separadores em série.....	60
Tabela 4.9	Composição de tocóis nas frações de óleo coletadas nos dois separadores...	61
Tabela 4.10	Composição dos isômeros do tocoferol e tocotrienol.....	63
Tabela 4.11	Composição de ácidos graxos do óleo de farelo de arroz parboilizado.....	66



## INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Fluxograma do beneficiamento do arroz.....	10
Figura 2.2	Diagrama de fases PT para o dióxido de carbono.....	19
Figura 2.3	Fórmula estrutural de tocoferóis e tocotrienóis.....	31
Figura 2.4	Adsorção HPLC dos isômeros de tocóis.....	33
Figura 3.1	Equipamento utilizado para extração.....	38
Figura 3.2	Equipamento de extração.....	39
Figura 3.3	Detalhe dos separadores em série.....	39
Figura 4.1	Micrografias do farelo de arroz.....	50
Figura 4.2	Porcentagem de óleo extraída.....	52
Figura 4.3	Curvas de extração à temperatura constante.....	53
Figura 4.4	Curvas de extração à pressão constante.....	53
Figura 4.5	Extrato total por ESC-15 horas.....	54
Figura 4.6	Cromatograma obtido HPLC-ESC (200 bar,40°C) -15 horas.....	58
Figura 4.7	Cromatograma obtido HPLC-Extração convencional (hexano).....	58
Figura 4.8(a)	Cromatograma HPLC do extrato E3 separador 1.....	63
Figura 4.8(b)	Cromatograma HPLC do extrato E3 separador 2.....	64
Figura 4.9(a)	Cromatograma HPLC do extrato E6 separador 1.....	64
Figura 4.9(b)	Cromatograma HPLC do extrato E6 separador 2.....	65
Figura 4.10	Cromatograma CG do óleo farelo de arroz (200 bar, 40°C).....	66

## RESUMO

O óleo de farelo de arroz parboilizado foi obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico em diferentes condições de temperatura e pressão, variando de 25 à 60°C e de 150 à 250 bar, respectivamente. Este trabalho foi dividido em duas etapas distintas: primeiramente os experimentos foram realizados em um único estágio de separação, onde foi selecionada que a condição 200 bar e 40°C é a melhor condição de extração para se obter óleo de farelo de arroz com a maior porcentagem em tocóis; na segunda etapa, experimentos foram realizados com dois separadores em série. Foram variadas as condições de temperatura e pressão no primeiro separador (25 e 40°C e pressão 100 e 150 bar), mantendo a condição no segundo separador constante, sempre à temperatura de 2°C e à pressão de 25bar. Este procedimento levou à precipitação do óleo de farelo de arroz com diferentes concentrações de tocóis no primeiro e segundo separadores. Os extratos obtidos foram analisados por HPLC constatando-se a presença de tocoferóis e tocotrienóis. Diferente da maioria dos óleos vegetais, o óleo de farelo de arroz contém quantidades superiores de tocotrienóis em relação ao tocoferol, destacando-se o  $\gamma$ -tocotrienol. O óleo de farelo de arroz foi obtido também por extração convencional com hexano. Através da ESC foi possível, portanto, separar frações enriquecidas de tocoferol/tocotrienol .

## ABSTRACT

Rice bran oil was obtained with supercritical CO<sub>2</sub> in different conditions of temperature and pressure, varying from 25 to 60°C and from 150 to 250 bar, respectively. This work was divided in two different parts: first, the experiments were performed with one separating devise and the selected condition was 200 bar and 40°C in order to obtain the rice bran oil with high content in tocols. In the second groups of experiments, two separating units in series were used. For this group, the conditions of temperature and pressure were controlled in the first separator (25°C and 40°C, 100 bar and 150 bar). The second separator was maintained at 2°C and 25 bar. This procedure lead to rice bran oil precipitation with different concentration of tocols in the two separators. The rice bran oil extracts were analyzed by HPLC that detected the presence of tocopherols and tocotrienols. Differently from the most vegetable oils the rice bran oil present superior amount of tocotrienols, related to the amount of tocopherols, mainly  $\gamma$ -tocotrienol. The rice bran oil was also obtained by organic extraction with hexane. The SFE allow the separation of enriched fractions in tocopherols/tocotrienols.

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de alimentos sempre foi uma preocupação mundial e nos últimos anos esta preocupação tem se acentuado, incluindo neste contexto uma busca incessante por alimentos saudáveis e naturais.

Novos produtos surgem no mercado a cada dia e o consumidor cada vez mais exigente, busca produtos elaborados que conttenham uma composição balanceada assim como, alimentos enriquecidos com nutrientes essenciais à saúde.

Estudos têm revelado que além do enfoque sobre as propriedades físico-químicas, valor nutricional, melhoramento no sabor e na cor dos alimentos, existem principalmente pesquisas sobre os componentes que exercem ação biológica nos alimentos, com o objetivo de prevenir doenças e promover a saúde.

Pesquisas também têm mostrado uma preocupação crescente em prolongar a vida útil dos alimentos, mantendo suas características naturais utilizando compostos não tóxicos que contribuam para o seu enriquecimento em componentes essenciais.

Durante a produção, processamento, distribuição e armazenamento é inevitável a deterioração dos alimentos, devido a inúmeros fatores, como o tempo de estocagem, luz, calor e outros que provocam reações das mais simples as mais complexas, tornando os alimentos impróprios para o consumo. Daí a necessidade do uso de componentes que evitem as alterações nos alimentos, prolongando sua vida útil, mantendo suas características naturais e até enriquecendo sua composição.

A deterioração oxidativa dos óleos e gorduras em alimentos é responsável pelo sabor e odor rançoso, como consequência diminui a proteção e a qualidade nutricional, causada pela formação de compostos secundários, potencialmente tóxicos. A adição de antioxidantes é necessária para preservar o odor, a cor e evitar a destruição das vitaminas (MOURE et al., 2001).

Dentre as substâncias aprovadas como antioxidantes para alimentos o BHA (Butil Hidroxianisol) e o BHT (Butil Hidroxitolueno) estão entre as de uso mais amplo em inúmeros produtos gordurosos, apresentando boa resistência a processos de forneamento, mas inadequado à fritura. O TBHQ (Terc-butil hidroquinona) é efetivo na estabilização de óleos altamente insaturados e eficiente se submetido a fritura (DURAN, 1993; DORKO, 1994).

Os tocoferóis ocorrem naturalmente nos tecidos das plantas principalmente em nozes, sementes, frutas e vegetais e exibem vitamina E de atividade antioxidante. Os tocoferóis e os tocotrienóis apresentam os isômeros,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  respectivamente. São insolúveis em água e são considerados os mais importantes antioxidantes lipossolúveis. São usados em um grande número de produtos alimentícios, incluindo, carnes, pães, óleos e gorduras (ADEGOKE et al., 1998).

O alto custo de manufatura e a baixa eficiência dos antioxidante naturais, junto com a crescente consciência do consumidor com respeito a segurança dos aditivos alimentares, despertou a necessidade de identificar alternativas naturais e fontes seguras de antioxidantes alimentares (WANASUNDARA, 1998).

Sabe-se que as especiarias, ervas, frutas, vegetais e cereais são fontes de antioxidantes. As cascas e os farelos resultantes do processamento de determinados alimentos podem apresentar mais atividade antioxidantes que a própria matéria-prima (ORTHOEFER, 1996)

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triglicerídios (95 a 98%) e de uma complexa mistura de componentes menores (2 a 5%). A maioria dos grupos dos menores constituintes presentes nos óleos vegetais são álcoois, tocoferóis, tocotrienóis, componente fenólicos, pigmentos, fosfolipídios e outros (LLOYD et al., 2000).

Para avaliarmos o processamento do arroz e suas implicações é normal em dividi-lo em: casca - farelo - grão, sendo que as cascas podem ser utilizadas como combustível, proteção de solos, abrasivos; o farelo pode ser utilizado na produção de óleo comestível e para ração animal e o grão é a parte consumida com alimento.

O farelo de arroz é um subproduto do polimento do arroz descascado para produzir arroz branco, representa cerca de 8% do beneficiamento do arroz, sendo uma das partes mais nutritivas do grão. A utilização do farelo é limitada pela rápida deterioração, levando a perdas de componentes alimentícios, como as vitaminas, tornando-o impróprio para o consumo. Por isso é necessário um tratamento térmico para sua conservação.

O farelo de arroz contém grandes quantidades de antioxidantes, incluindo tocoferóis, tocotrienóis e orizanol. Os componentes antioxidantes no farelo de arroz e no óleo de farelo de arroz têm demonstrado benefícios para saúde, bem como, características antioxidantes para prevenir a estabilidade dos alimentos na estocagem. Farelo de arroz é avaliado como uma fonte potencial com alto valor antioxidante que pode ser usada como aditivo em alimentos, produtos farmacêuticos e cosméticos (KIM et al., 1999).

O óleo de farelo de arroz é benéfico à saúde, pois contém altos teores de ácidos graxos poliinsaturados, sendo os principais componentes ácido palmítico, ácido oléico, ácido linoléico, ácido esteárico e esqualeno sendo sua fração insaponificáveis de 4,2%. Esta porcentagem é grande se comparada com a maioria dos grãos e contém principalmente componentes antioxidantes de ocorrência natural como tocoferóis, tocotrienóis, orizanol entre outros.

A separação e fracionamento de óleos comestíveis, usados na alimentação e na indústria farmacêutica usando solventes naturais tem crescido. A busca por óleos com alta qualidade tem levado os pesquisadores a encontrar técnicas seguras para extração de componentes desejados e ao mesmo tempo, reduzindo a degradação térmica e a contaminação com solventes. Um grande interesse tem sido demonstrado no desenvolvimento de processos com fluidos supercríticos em indústrias de óleos e gorduras (BRADY & SHAIKH, 1999)

A proposta de utilização do farelo de arroz, é uma alternativa para proporcionar um destino mais nobre a este valioso resíduo industrial de baixo custo, como fonte de antioxidante natural, além de incentivar a aplicação da extração supercrítica como tecnologia limpa.

#### **Os objetivos deste trabalho foram:**

- 1 - Determinar as melhores condições de temperatura e pressão, através da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e subcrítico, para extrair óleo do farelo de arroz parboilizado, rico em tocoferóis e/ou tocotrienóis;**
- 2 - Selecionar as melhores condições de temperatura e pressão, através da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e subcrítico com dois separadores em série, para separar frações enriquecidas de tocoferóis e/ou tocotrienóis do óleo de farelo de arroz parboilizado.**

Este trabalho está estruturado em capítulos. No capítulo 2 está apresentada uma revisão bibliográfica tratando de informações referentes ao arroz, farelo de arroz e seu óleo além de métodos para extração de óleos vegetais (convencionais e extração supercrítica). Também nesse capítulo encontram-se informações fundamentais sobre a solubilidade de componentes orgânicos em CO<sub>2</sub> em diferentes condições de temperatura e pressão, além de uma pesquisa sobre usos e fontes de antioxidantes. O capítulo 3, referente a material e métodos, descreve os detalhes dos experimentos de extração executados e das análises de caracterização do farelo de arroz

parboilizado e do óleo extraído. No capítulo 4 estão apresentados os resultados e as discussões referentes aos experimentos realizados. A conclusão está apresentada no capítulo 5, assim como, as considerações finais quanto à viabilidade de obtenção de frações enriquecidas de tocoferóis e/ou tocotrienóis através da extração supercrítica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Arroz

O arroz (*Oryza sativa L.*) é uma espécie semi-aquática que pode se desenvolver em clima tropical e semitropical. Ela é cultivada há mais de 7000 anos em algumas regiões da Ásia Sul Oriental, sendo o principal alimento de mais de metade da população mundial (WEBERLING, 1986; GUIA RURAL PLANTAR, 1991). Estima-se que a produção mundial de arroz em 2000 ultrapassou as 600 milhões de toneladas. Na Tabela 2.1 destacam-se alguns grandes produtores de arroz no mundo, nas safras de 1996/1997; 1997/1998; 1998/1999; 1999/2000, sendo a China o maior produtor mundial.

**Tabela 2.1** Maiores produtores mundiais de arroz (milhões de toneladas)

País	1996/1997	1997/1998	1998/1999	1999/2000
China	195,10	200,70	198,70	201,40
Índia	121,98	123,82	129,10	129,76
Indonésia	49,98	49,23	50,79	50,79
Blangladesh	27,27	28,93	30,46	30,75
Tailândia	20,70	23,50	16,03	17,01
Japão	15,51	15,34	11,20	11,47
Brasil	9,50	8,55	11,37	10,88

Fonte: Grain – World Markets and Trade, USDA.Maio/2000

Para cada região, são indicados diferentes cultivares de arroz, o que depende das características climáticas, do tipo de solo, enfim das especificidades regionais. Para a região Sul do Brasil são recomendados as cultivares EPAGRI 108 e EPAGRI 109, devido à maior produtividade média por hectare e adaptação climática à região (EPAGRI, 1998).

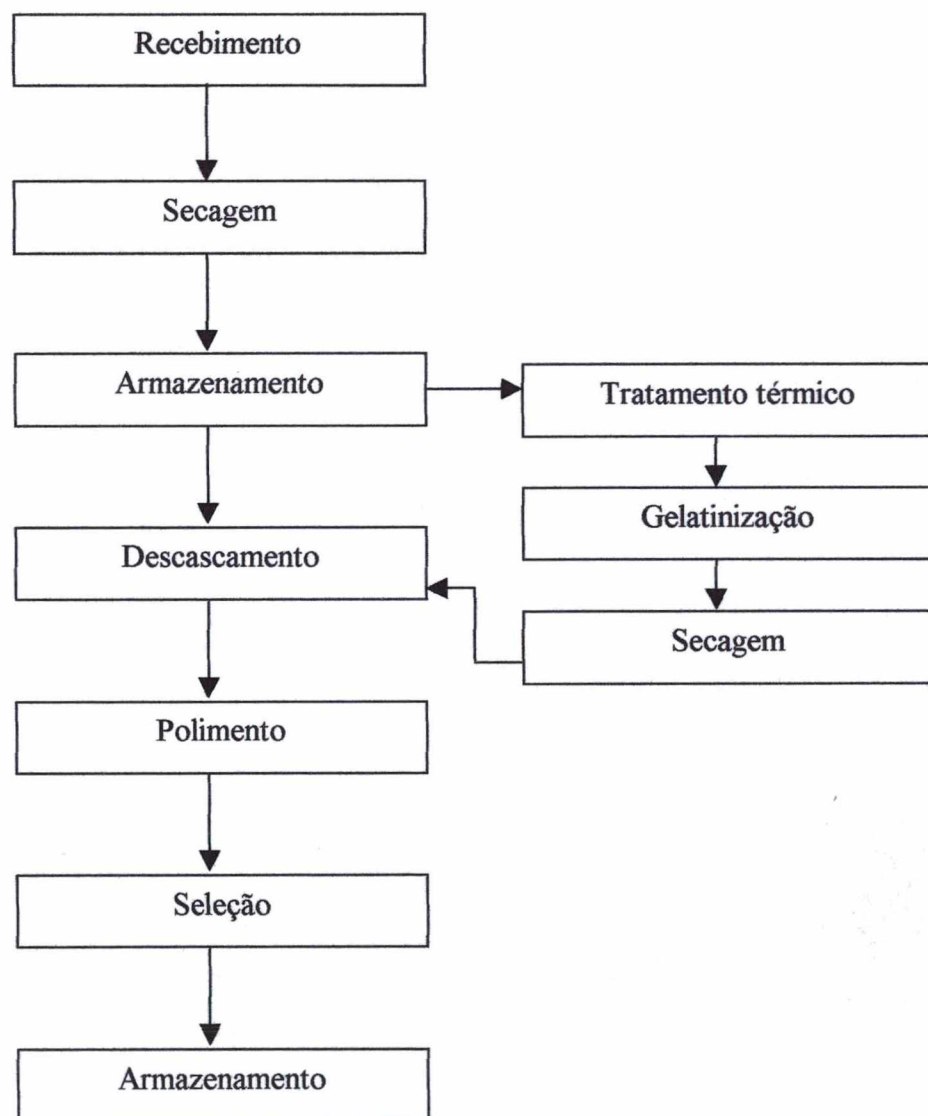
O grão de arroz maduro é constituído por várias estruturas, que por sua vez, são formadas por diferentes tipos de células. A casca é a camada mais externa que reveste grão de arroz. Entre o grão e a casca está o farelo.

O arroz para ser consumido deve ser submetido ao beneficiamento, que corresponde à retirada das cascas e eventualmente do polimento dos grãos.



Resultando do beneficiamento três produtos distintos: o arroz polido ou parboilizado, o farelo de arroz e as cascas. As cascas e o farelo correspondem a 25% do peso total do grão, sendo que ao farelo cabe aproximadamente 8%. As cascas podem ser utilizadas como combustível e o farelo além da utilização como ração animal pode apresentar inúmeras aplicações, ainda sendo estudadas. O farelo do arroz está disponível ao uso para finalidades variadas, após o beneficiamento dos grãos.

O processo de beneficiamento do arroz branco segue as etapas conforme Figura 2.1, sendo que o beneficiamento do arroz parboilizado inclui o tratamento térmico, gelatinização e secagem.



**Figura 2.1** Fluxograma do beneficiamento do arroz (ICTA, 2001)

No beneficiamento do arroz parboilizado incluem três etapas:

1-Tratamento térmico: trata-se do intumescimento dos grãos em um banho à 65°C por 7 horas (atingem umidade de aproximadamente 32%);

2-Gelatinização: pode ser realizada em estufas rotativas ou autoclaves. Com autoclave o arroz fica exposto por, no máximo, 15 minutos à temperatura máxima de 110°C, com o objetivo de “soldagem” dos grãos, responsável pela diminuição dos grãos quebrados no produto final.

3-A secagem dos grãos antes do descascamento (ICTA, 2001).

Em função dos diferentes beneficiamentos do arroz, os produtos resultantes, o arroz polido, o arroz parboilizado, bem como, seus respectivos farelos, apresentam características diferentes. Santa Catarina é o terceiro estado em produção agrícola de arroz no país e o primeiro em produção de arroz parboilizado (SINDARROZ, 2001; ICEPA, 2000).

## 2.2 Farelo de arroz

A maior dificuldade no aproveitamento do farelo de arroz tem sido a forma de conservação, pois sua degradação é muito rápida, necessitando de estabilização imediatamente após sua produção.

O farelo de arroz proveniente do beneficiamento do arroz parboilizado já está estabilizado termicamente pelo próprio processo, é portanto mais estável e contém mais lipídios que o farelo resultante do beneficiamento do arroz polido. Na Tabela 2.2 está apresentada a composição centesimal dos farelos de arroz polido e parboilizado.

**Tabela 2.2** Composição centesimal do farelo de arroz

Farelo	Umidade	Proteína	Lipídios	Carboidratos	Cinzas
Polido	9,96	11,49	17,42	53,53	7,77
Parboilizado	7,96	12,51	24,36	46,51	8,45

Fonte: Silva, 2001

O farelo de arroz é considerado uma excelente fonte de vitaminas, altamente nutritivo, rico em lipídios, sais minerais e outros nutrientes. É um subproduto resultante do beneficiamento

do arroz que pode conter de 12 a 25% de óleo dependendo da qualidade do farelo e grau de polimento do grão, sendo a parte do arroz mais rica em gordura (MORETO & FETT, 1998).

O farelo de arroz é utilizado como produto alimentício nos EUA, direta ou indiretamente há mais de uma década, de diversas formas: estabilizado, como alimento funcional; estabilizado fracionado (desengordurado); na extração de óleo comestível; para extração de compostos antioxidantes; e isolados protéicos (CARROL, 1990; MCCASKILL & ZHANG, 1990; NUTRI-RICE, 1999; RICEPAG, 1999). No Brasil, seu principal uso é como matéria-prima de baixo valor comercial, em rações para aves e suínos (BORIN, 1988; CARRION & LOPES, 1989; SOUZA & LOPES, 1995) ou para extração de óleo. Recentemente este produto vem sendo utilizado como ingrediente da multimistura, uma farinha composta por vários resíduos ou componentes de baixo custo, utilizada em creches da rede municipal e estadual em vários estados brasileiros, geralmente sem nenhum controle de segurança alimentar (MADRUGA & CAMARA, 2000; MULTIMISTURA, 2002).

O óleo de farelo de arroz contém mais lipídios insaponificáveis que outras fontes vegetais (ORTHOEFER, 1996). Além disto o farelo de arroz é visto como uma fonte potencial de antioxidantes de alto valor agregado, para uso como aditivos em alimentos, produtos farmacêuticos e cosméticos (LLOYD et al., 2000).

A extração do óleo de farelo de arroz é atualmente um processo muito difundido e economicamente importante na recuperação dos componentes do farelo. Recentemente tem sido revelado que os ácidos graxos poliinsaturados são efetivos na diminuição dos níveis de lipídios e colesterol do sangue, prevenindo doenças (KIM et al., 1999).

### **2.3 Óleos vegetais**

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triglicerídeos (95–98%) e uma mistura complexa de componentes menores (2–5%) de uma vasta série de compostos químicos. Os menores componentes apresentam uma ampla composição qualitativa e quantitativa, dependendo da espécie vegetal de que foram obtidos. Entretanto em uma mesma espécie o conteúdo e a composição destes componentes menores pode variar devido às condições climáticas e agrônômicas, qualidade da matéria-prima, método de extração e procedimentos para

o refino. Finalmente, durante a estocagem do óleo, a hidrólise, esterificação e oxidação também originam variações nos componentes menores. Os principais grupos dos menores componentes presentes nos óleos vegetais são: hidrocarbonetos, ceras, álcoois, compostos fenólicos voláteis, fosfolipídios, pigmentos, tocoferóis, tocotrienóis, e ácidos triterpênicos (CERT et al., 2000).

A Tabela 2.3 apresenta a fração insaponificável de alguns óleos vegetais mais comuns.

**Tabela 2.3** Fração insaponificável de óleos vegetais

Óleo Vegetal	Insaponificável (%)
Amendoim	0,4
Palma	0,4
Algodão	0,6
Soja	0,7
Colza	0,9
Farelo de arroz	4,2

Fonte Moreto & Fett, 1998

Os óleos vegetais são obtidos principalmente de sementes oleaginosas, da polpa de alguns frutos e germe de cereais.

Na Tabela 2.4 está apresentado o conteúdo em óleo de fontes oleaginosas.

**Tabela 2.4** Conteúdo de óleo de fontes oleaginosas

Material oleaginoso	Conteúdo óleo(%)
Gergelim	50-55
Polpa de palma	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Girassol	35-45
Oliva	25-30
Farelo de arroz	20-30
Soja	18-20

Fonte Moreto & Fett, 1998

A maioria dos óleos vegetais são produzidas por destilação e extração por solvente. No caso da extração por solvente, existe a dificuldade de separar o solvente do óleo extraído e o risco do solvente permanecer no óleo, embora este método tenha o mérito da obtenção de grandes quantidades de óleo. Quando os óleos são extraídos por extração supercrítica, não existe risco de

contaminação com solvente, termolabilidade, alteração química, as quais ocorrem com extração com solvente ou destilação (KIM et al., 1999).

### 2.3.1 Óleo de farelo de arroz

O óleo de farelo de arroz é muito popular na Índia e no Japão, principalmente como fonte de óleo comestível, entretanto espera-se que o consumo deste óleo aumente devido ao seu potencial como nutracêutico /alimento funcional (BRADY & SHAIKH, 1999). No Brasil este óleo é pouco consumido.

O óleo de farelo de arroz contém de 3 a 5% de lipídios insaponificáveis, esta fração contém um complexo único de componentes antioxidantes de ocorrência natural, os tocoferóis, tocotrienóis e oryzanol, grupo de componentes que tem recebido muita atenção. (LLOYD et al., 2000). Ambos, tocoferóis e tocotrienóis possuem atividade antioxidante. Aproximadamente 1% da fração insaponificável do óleo de farelo de arroz é composta por tocoferol e aproximadamente 1,7% da fração insaponificável do óleo de farelo de arroz é composta por tocotrienol (DECKERE & KORVER, 1996).

A composição típica em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz contém o ácido palmítico, ácido linoleico, ácido linolênico, ácido oléico, ácido esteárico e ácido mirístico A porcentagem dos ácidos graxos presentes no óleo de farelo de arroz está apresentado na Tabela 2.5.

**Tabela 2.5** Composição de ácidos graxos do óleo de farelo de arroz

Ácidos	Porcentagem
Oléico	40,0 - 50,0
Linoleico	29,0 - 42,0
Palmítico	12,0 - 18,0
Esteárico	1,0 - 3,0
Linolênico	0,9 - 1,0
Mirístico	0,4 - 1,0
Palmitoléico	0,2 a 0,4

Fonte Rice 2001

O óleo de farelo de arroz contém 83% de triglicerídios, 3 a 4% de diglicerídios e 6 a 7% de monoglicerídios, além de 3 a 4% de ceras (RICE, 2001).

Muitas pesquisas sobre antioxidantes de farelo de arroz e do óleo de farelo de arroz estão focalizadas sobre procedimentos usando diferentes sistemas de solventes, para extrair a máxima quantidade de lipídios insaponificáveis. Recentes estudos também estão destacando os benefícios destes componentes para a saúde (LLOYD et al., 2000).

O óleo de farelo de arroz tem sido considerado como um óleo “superior” devido as suas características químicas equiparáveis aos óleos de soja, milho e algodão. O seu baixo conteúdo de ácido linolênico e esteróis aliado ao alto teor de tocoferóis e orizanol assegura-lhe alta estabilidade, retardando a rancidez e o aparecimento de sabores indesejáveis. Em razão de seu alto teor de tocoferóis (vitamina E), o óleo de arroz é considerado toxicologicamente seguro para o consumo humano. O óleo de farelo de arroz contém elevados índices do ácido linoléico, em torno de 35%, que é um ácido graxo essencial, ao passo que quase não possui em sua composição o indesejável ácido linolênico. Além de sua importância como óleo de cozinha, o óleo de arroz pode ser usado em saladas, misturado com óleo de oliva, na manufatura de produtos hidrogenados, maioneses, margarinas, em saboaria, cosméticos e xampus. É importante em indústrias farmacêuticas e como óleo sulfonado na indústrias têxtil ou de couro, ou, também como agente anticorrosivo e inibidor de ferrugem. Entretanto, características que depreciam e diferenciam o óleo de arroz bruto da maioria dos óleos vegetais são, o alto teor de ceras e ácidos graxos livres (AGL). O rápido aumento da acidez do óleo de arroz é devido à lipólise enzimática; o óleo sofre hidrólise com formação de ácidos graxo livres (AGL), o que dificulta o refino para fins comestíveis. A lipólise do óleo de arroz pode ser reduzida ao mínimo por extração do farelo, imediatamente após o beneficiamento ou por beneficiamento e extração simultâneas. Ainda existem grandes problemas relacionados com o próprio processo de obtenção e tratamento do farelo e com a extração do óleo bruto. Devido ao grande potencial econômico representado pela demanda crescente por óleo de arroz refinado de alta qualidade e da grande produção mundial de arroz, tornam-se necessários desenvolvimentos tecnológicos que superem as dificuldades e viabilizem os processos de obtenção do farelo e de refino do óleo de arroz bruto. O desenvolvimento da indústria do óleo comestível de farelo de arroz através da melhoria das técnicas de refino e das facilidades de produção de arroz nas áreas dos países em

desenvolvimento pode não só aliviar a escassez de óleos e gorduras comestíveis como também melhorar a qualidade da saúde humana nestes locais (MORETO & FETT, 1998).

Técnicas convencionais, físicas e químicas no processamento de óleos vegetais, apresentam muitas desvantagens, incluindo o uso de grandes quantidades de água e produtos químicos, gerando grandes quantidades de resíduos, assim como excessivo gasto de energia. Além disso, uma porção significativa de componentes nutritivos do óleo de farelo de arroz é perdida em processos de extração convencional. Cerca de 50% de fitosteróis do óleo de farelo de arroz são perdidos durante o processo de refino (ORTHOEFER, 1996).

KUK & DOWD (1998) avaliaram o efeito da pressão na extração do óleo de farelo de arroz utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico e compararam com óleo obtido por Soxhlet com hexano. Concluíram que o máximo rendimento foi obtido com hexano. Com CO<sub>2</sub> supercrítico o maior rendimento foi obtido à maior pressão, e este apresentava qualidade superior quanto a coloração comparado com o óleo obtido com hexano.

Quando se utilizam técnicas convencionais de extração com hexano como solvente, para obtenção de óleos comestíveis, não é possível controlar a solubilidade de componentes específicos e limitar a recuperação de ácidos graxos livres, estes componentes dificultam o refino de óleos, e resultam em características indesejáveis. Conhecendo a solubilidade de componentes específicos em dióxido de carbono, em diferentes condições de temperaturas e pressão, é possível através da extração supercrítica interferir no processo, selecionando os componentes desejáveis (KUK & DOWD, 1998).

No caso específico de extração utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico, existem muitos trabalhos reportando que o óleo de farelo de arroz pode ser obtido em diferentes condições de temperatura e pressão, utilizando esta técnica de extração. A extração e o fracionamento do óleo de farelo de arroz e seus ésteres foi avaliada com pressões variando entre de 82 e 196 bar e de temperaturas variando entre 40 e 100°C, utilizando modificadores (etanol e clorofórmio) ou uma coluna de separação. A coluna foi eficiente para o fracionamento dos ácidos graxos na extração do óleo de farelo de arroz, enquanto que o modificador aumentou a eficiência da extração. Não ocorreram diferenças significativas na composição em ácidos graxos no óleo extraído com ou sem modificador (SAITO et al., 1993).

Em outro estudo experimental foram avaliados os efeitos da temperatura, pressão e tempo de extração no rendimento do óleo e de outros componentes no farelo de arroz, com dióxido de

carbono subcrítico e supercrítico. Também foram relatados a obtenção de ácidos graxos livres, de  $\alpha$  tocoferol, orizanol e esteróis do farelo de arroz, foi destacado também que a solubilidade aparente do óleo de farelo de arroz aumenta com o aumento da pressão à 40°C, depois diminui. Em condições supercríticas o óleo de farelo de arroz é mais solúvel, maior solubilidade foi observada à 310 bar e 40°C, e a baixas densidades o dióxido de carbono é mais efetivo para separar ácidos graxos livres e triglicerídios (SHEN et al., 1996).

## 2.4 Extração supercrítica

A extração com fluido supercrítico é uma operação unitária que explora as propriedades dos solventes (geralmente gases) acima de seus pontos críticos para extrair componentes a partir de uma mistura. Devido as crescentes restrições feitas à maioria dos solventes usados nos métodos tradicionais de destilação e de extração, a extração supercrítica com suas vantagens atrativas, tem conquistado o interesse de diferentes indústrias. Parte das razões desse recente interesse está no fato da extração supercrítica oferecer maiores rendimentos e produtos de melhor qualidade. Além disso, a ESC pode ser operada sob ampla faixa de condições para extrair seletivamente os produtos desejados ou os novos produtos com características funcionais e nutricionais diferenciadas (SILVA et al., 1997).

Um processo típico de extração supercrítica consiste basicamente de duas etapas: extração e separação. Na etapa de extração é empregado um vaso que pode ser agitado ou não, coluna de pratos ou de recheio, ou qualquer outro tipo de extrator, dependendo do tipo do material a ser extraído. Nesta etapa os componentes a serem extraídos são solubilizados no solvente. Na etapa de separação os componentes extraídos são separados por métodos adequados, tais como uma mudança na pressão e/ou temperatura, ou ainda, usando-se uma segunda substância separadora auxiliar, que provoca a absorção ou a adsorção do produto. O gás que sai do extrator mesmo contendo uma pequena quantidade de extrato pode ser reciclado para o extrator (FRANÇA, 1999).

Os fluidos supercríticos são caracterizados pela alta densidade, baixa viscosidade e difusividade intermediária entre gases e líquidos. Esta propriedade não usual torna os fluidos supercríticos solventes potencialmente atrativos. Muitos são os fluidos que apresentam potencial



de utilização, destacando-se o dióxido de carbono como o solvente mais indicado, para ser utilizado nas indústrias de alimentos, devido às suas características específicas.

A Tabela 2.6 apresenta a temperatura crítica ( $T_c$ ) e pressão crítica ( $P_c$ ) de solventes, sendo o dióxido de carbono o mais utilizado nas indústrias de alimentos.

**Tabela 2.6** Condições críticas dos solventes (temperatura crítica ( $T_c$ ) e pressão crítica ( $P_c$ ))

Solvente	$T_c$ (°C)	$P_c$ (bar)
Dióxido carbono	31,1	73,8
Óxido nitroso	36,5	71,4
Etano	32,2	48,8
Etileno	9,3	50,4
Propano	96,7	42,5
Propileno	91,9	46,2
Benzeno	289,0	48,9
Tolueno	318,6	41,1
Água	374,2	227,5
Amônia	132,5	112,8

Fonte Araújo, 1999

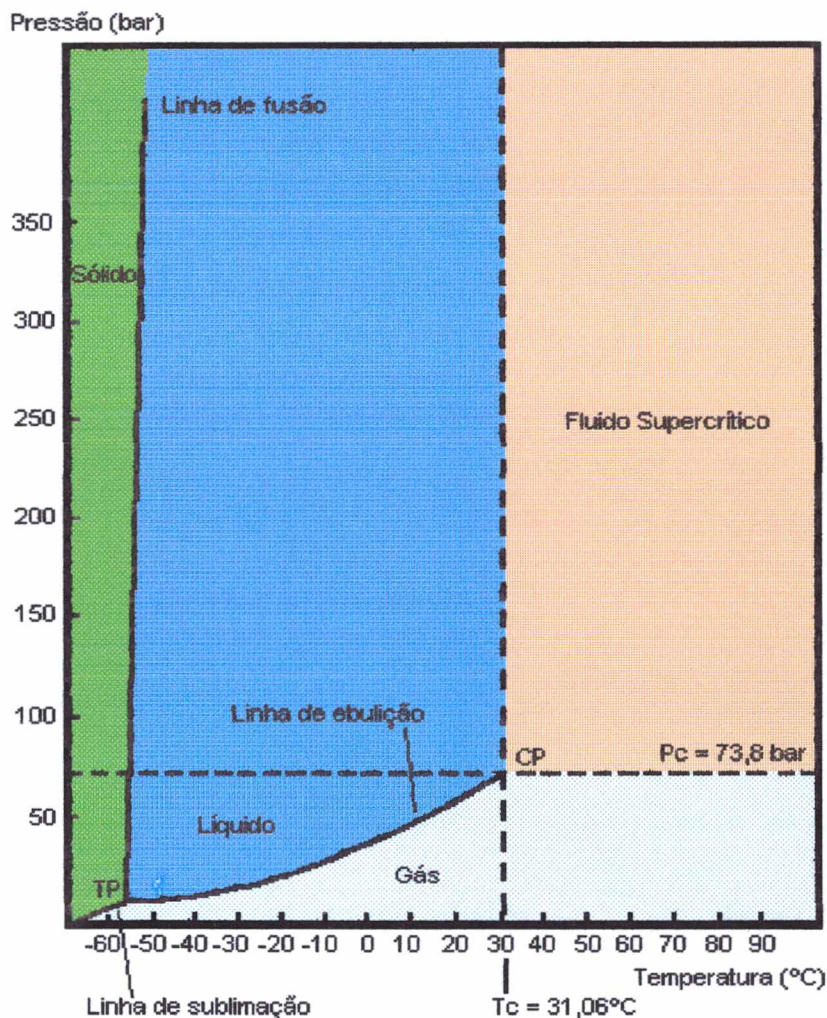
Alguns fluidos apresentam temperatura e pressão crítica similar ao dióxido de carbono, mas com a desvantagem de serem suscetíveis a explosão, fogo e toxidez (ARAÚJO, 1999)

#### 2.4.1 Dióxido de carbono - CO<sub>2</sub> denso

O CO<sub>2</sub> denso é um solvente atóxico, não inflamável, com temperatura crítica ( $T_c$ ) e pressão crítica ( $P_c$ ) relativamente baixa (31,1°C e 73,8 bar), o que proporciona a obtenção de produtos de alta qualidade pois não são degradados termicamente e alta pureza porque o solvente pode ser completamente separado. O estado físico do CO<sub>2</sub> pode ser visualizado no diagrama de pressão e temperatura apresentado na Figura 2.2. O digrama PT (pressão/temperatura) do CO<sub>2</sub> mostra três curvas, a de sublimação, fusão e de ebulição, limitando três regiões correspondentes aos estados sólido, líquido e gasoso. A curva de ebulição termina no chamado ponto crítico, após este ponto está a chamada região supercrítica do CO<sub>2</sub> (CALAME & STEINER, 1982).

A interdependência do volume, temperatura e pressão são de vital importância para a extração com gases, uma vez que as propriedades dos compostos supercríticos se alteram

substancialmente com as variáveis de estado e estas alterações são a base de várias aplicações (BRUNNER, 1994).



**Figura. 2.2** Diagrama de fase pressão-temperatura (PT) para o dióxido de carbono (SANDERS, 1993)

Nos últimos anos, a aplicação da extração supercrítica, em particular utilizando o  $\text{CO}_2$  líquido e supercrítico, como solvente, tem se destacado pelo interesse considerável na indústria de alimentos (IBÁÑEZ, et al, 2000).

Na Tabela 2.7 são apresentadas aplicações da ESC em diferentes pesquisas nos últimos 10 anos, destacando a obtenção de óleos vegetais.

**Tabela 2.7** Aplicações da ESC.

Pesquisa	Autores
Triglicerídios	Tilly et al., 1990
Farelo de arroz	Saito et al., 1993
Hortelã	Reverchon, 1994
Alimentos	Palmer & Thing, 1995
Farelo de arroz	Zhiping et al., 1996
Glicerídios	Endalkachew, 1997
Canola	Przylskil et al., 1998
Germe de trigo	Blanco et al., 1999
Resíduos azeitona	Ibanez et al., 2000
Óleo de palma	Markom et al., 2001

A extração e o fracionamento de produtos com fluidos supercríticos podem ser realizados em dois modos de operação: extração seletiva e/ou separação seletiva. A primeira envolve a sintonia da capacidade de solvatação do fluido utilizado na extração por meio da manipulação das condições termodinâmicas de temperatura e pressão e/ou da modificação da natureza química do solvente utilizado com a adição de um co-solvente. No segundo modo de operação, uma separação seletiva é obtida por meio de despressurização ou do aquecimento ou resfriamento graduais do extrato, permitindo com isso um fracionamento controlado dos produtos extraíveis. A separação seletiva pode ser obtida também pelo acoplamento do processo de extração a outro processo de separação como, por exemplo, adsorção (RAHOMA, 1997).

Quando um processo de extração com fluido supercrítico é realizado com um sistema multicomponente em determinadas condições, algum grau de seletividade pode ser introduzido no processo. Esta característica pode ser utilizada para separar componentes que apresentam diferenças significativas em suas volatilidades relativas ou simplesmente para concentrar os componentes mais voláteis (SILVA et al., 1997).

A extração fracionada e a separação fracionada são utilizadas onde há interesse na obtenção de dois extratos a partir da mesma matéria-prima. No caso de condimentos, usa-se a extração fracionada para a obtenção de dois componentes, os óleos essenciais e as oleoresinas, que conferem respectivamente o aroma e o sabor. A fração mais solúvel é extraída e separada a baixa pressão. Uma vez concluída esta fase, aumenta-se a pressão, iniciando-se a extração e a separação da fase menos solúvel. Dependendo do objetivo, a extração pode ser feita em uma única etapa à pressão máxima requerida, e a separação feita em etapas com níveis de pressão

diferentes, em dois ou mais separadores, em função da composição dos produtos desejados (GRAICHEN & HUBER, 1994).

Para separação fracionada dos componentes é necessário também o conhecimento dos coeficientes de distribuição destes, nas fases, representadas pela relação entre a fração mássica ou molar de cada um nas duas fases. Estes coeficientes fornecem informações sobre a fase onde os componentes são preferencialmente enriquecidos. Isto é melhor visualizado determinando-se o fator de separação, que é a relação entre os coeficientes de distribuição dos constituintes a serem separados. No caso de misturas de triglicerídios e ácidos graxos o fator de separação tem mostrado uma tendência de separação destes componentes com a diminuição da pressão (SIMÕES & BRUNNER, 1996).

A tecnologia de extração supercrítica se mostra promissora, pois pode oferecer alto rendimento sem a necessidade de purificação dos produtos, mas algumas deficiências devem ser supridas, tais como: dados experimentais mais precisos, desenvolvimento de modelos termodinâmicos para o cálculo de propriedades e representação matemática do processo, o que garantiria uma maior confiabilidade operacional, para que sua utilização a nível industrial seja ampliada (SILVA et al., 1997).

A técnica de fracionamento com fluido supercrítico tem sido aplicada para a desacidificação de óleos vegetais, como descrevem DUNFORD & KING (2001). Recentemente também foi utilizada uma coluna de fracionamento com fluido supercrítico para desacidificar óleo cru de farelo de arroz. Também foram determinadas as condições ótimas para remoção de ácidos graxos livres, minimizando ao mesmo tempo as perdas de componentes microunitários durante o processo, como fitosteróis e triacilgliceróis (DUNFORD & KING, 2000).

Embora os custos envolvidos em processos de alta pressão pareçam ser uma desvantagem para métodos usando coluna de fracionamento com fluido supercrítico, a simplicidade do processo e a alta qualidade do produto final (sem solvente ou resíduo químico) tornam este processo muito atrativo (DUNFORD & KING, 2001).

SHEN (1997) relata a ESC do óleo de farelo de arroz nas condições de operação pressão de 241 bar e temperatura de 40°C. O óleo assim obtido é conduzido para uma segunda etapa uma coluna de fracionamento em diferentes condições de temperaturas e pressões, por um período de quatro horas. Os extratos resultantes apresentaram diferentes concentrações de ácidos graxos livres, água, orizanol, campesterol, estigmasterol, sitosterol e tocoferol.

## 2.5 Solubilidade

A complexidade na composição dos óleos vegetais dificulta a modelagem para a obtenção de correlações que possam prever a sua solubilidade em fluidos supercríticos. Como esta informação é de fundamental importância nos processos de separação, como no caso da extração de produtos de matérias primas vegetais com fluido supercrítico, o assunto vem sendo estudado intensamente. Isto porque o conhecimento dos constituintes a serem extraídos ou evitados na extração, permite uma seleção da faixa de pressão e temperatura de operação. Na etapa de extração a solubilidade deve ser entendida como a quantidade de soluto que pode ser solubilizado nas condições de operação, e geralmente, deve ser obtida experimentalmente. A metodologia usada normalmente envolve processos dinâmicos, com solvente passando através de um leito de sólidos contendo o soluto, ou estáticos, onde o solvente é colocado em contato com o soluto durante um determinado tempo suficiente para que seja saturado (FRANÇA, 1999).

Na extração supercrítica o controle da solubilidade pode ser realizado através da manipulação da temperatura e pressão. O comportamento da solubilidade do fluido supercrítico, segue um padrão que depende da diferença e/ou similaridade das propriedades estruturais e termodinâmicas do soluto e do solvente. A solubilidade representa uma condição de saturação, e portanto é representada por um limite no diagrama de fases (KING & LIST, 1996).

A habilidade do dióxido de carbono no estado supercrítico de extrair componentes da matriz sólida depende da solubilidade da substância no fluido supercrítico, da interação do componente com a matriz, da localização das substâncias e da porosidade da matriz. Conhecendo-se somente a informação sobre a solubilidade da substância no solvente supercrítico, nem sempre é possível fazer uma previsão da taxa de extração a partir de uma determinada matriz. Durante a extração podem ocorrer várias situações, como: a) a não extração de nenhum componente (implica na insuficiência do poder de solvatação do fluido no estado supercrítico para solubilizar as substâncias, ou de romper a interação da substância com a matriz), b) somente de outras substâncias, ou dos componentes de interesse associados a outras substâncias. A situação na qual se extrai somente a substância de interesse é raramente obtida. A mais realista é aquela em que ambos os componentes (substâncias de interesse e interferentes) são extraídos conjuntamente. Como solvente, o dióxido de carbono tende a ser seletivo para as moléculas lipofílicas de baixo peso molecular (abaixo de 500). Geralmente a solubilidade diminui com o

aumento do peso molecular de uma série homóloga e com a adição de grupos polares, como hidroxila, carboxila ou nitrogênio. Alguma seletividade dentro desta faixa pode ser obtida controlando a temperatura e a pressão do solvente, ou seja, explorando as diferenças no peso molecular e na pressão de vapor do soluto. Para se obter sucesso na extração, o soluto precisa ser suficientemente solúvel no fluido supercrítico (ARAÚJO, 1999).

A solubilidade depende da natureza química do fluido, da sua densidade durante a extração e da temperatura do processo ou de extração. Aumentando a temperatura à pressão constante, ocorre a redução da densidade, e o efeito obtido pode ser a redução na solubilidade, que é determinada por dois efeitos: volatilidade e solvatação do fluido. Por outro lado esta é dependente da sua densidade. Portanto, o efeito de solvatação do fluido diminui com o aumento da temperatura, ao passo que a volatilidade do analito aumenta. Como resultado, a solubilidade de uma substância no fluido supercrítico à pressão constante inicialmente diminui com a temperatura, em razão do efeito dominante da densidade e atinge o mínimo; posteriormente, ela aumenta, devido ao efeito da volatilidade (ARAÚJO, 1999).

Durante as últimas décadas, a solubilidade de sólidos e líquidos em fluidos supercríticos tem sido medida extensivamente. Tais informações formam uma importante prática para o estabelecimento técnico e econômico para os processos de extração com fluidos supercríticos. A maioria das pesquisas de solubilidade estão concentradas em sistemas binários, consistindo de um soluto simples em contato com um fluido supercrítico simples. Contudo o estudo de sistemas multicomponentes é importante, porque muitas aplicações potenciais de extração com fluido supercrítico envolve a remoção de componentes importantes de uma matriz composta de várias substâncias. Na extração de sólidos com fluidos supercríticos a solubilidade do soluto individual pode ser significativamente maior que suas respectivas solubilidades em sistemas binários (LUCIEN & FOSTER, 2000).

A maioria das pesquisas relacionando separação de ácidos graxos e triglicerídios, de acordo somente com a solubilidade dos triglicerídios, mostra apenas a composição na fase vapor. Entretanto a altas pressões, grandes quantidades de dióxido de carbono se dissolvem na fase líquida, ocasionando mudanças em suas propriedades termodinâmicas. Informações relativas à fase líquida são importantes e essenciais para projeção de processos de separação e fracionamento com fluidos supercríticos. Foram determinadas medidas de equilíbrio líquido - vapor com dois objetivos, primeiro para separar ácidos graxos e triglicerídios, e segundo

fracionar misturas de triglicerídios para temperaturas de 40, 50, 60°C e pressões variando aproximadamente no intervalo de 100 à 310 bar. Para o fracionamento a alta pressão o equilíbrio líquido – vapor foi medido para: sistema binários (ácido oléico – dióxido de carbono e trioleína – dióxido de carbono) e para sistema ternário (ácido oléico – trioleína – dióxido de carbono). Os resultados experimentais mostraram que ácido oléico é seletivamente solúvel em dióxido de carbono supercrítico, e o CO<sub>2</sub> apresentou uma viabilidade média como solvente para fracionar misturas de triglicerídios (BHARATH et al., 1992).

Poucos dados de solubilidade de compostos orgânicos em CO<sub>2</sub> supercrítico estão disponíveis na literatura e por isso, a solubilidade destes compostos em CO<sub>2</sub> líquido é, às vezes utilizada como referência para as solubilidades supercríticas. Para um determinado soluto, a solubilidade nos estados líquidos e supercrítico é freqüentemente da mesma ordem de grandeza. Esta informação pode servir como referência pois um composto solúvel em CO<sub>2</sub> líquido, muito raramente é insolúvel em CO<sub>2</sub> supercrítico. A solubilidades de muitos solutos orgânicos pesados aumenta quando se adiciona um co-solvente ao fluido supercrítico. O co-solvente é um componente adicional, geralmente de volatilidade intermediária, adicionada ao fluido supercrítico que não muda significativamente as propriedades críticas ou a densidade da mistura de solventes, pois geralmente é adicionado em pequenas quantidades (1 a 1,5g). O co-solvente deve ser selecionado para interagir mais fortemente com um dos componentes da matriz sólida facilitando a separação. O uso de co-solvente aumenta a seletividade enquanto mantém a solubilidade sensível a pequenas mudanças na temperatura e pressão, o que é outro fator importante da extração com fluidos supercríticos em relação aos métodos de separação convencionais (SILVA et al., 1997).

A solubilidade em dióxido de carbono supercrítico, de óleos vegetais, ácidos graxos, triglicerídios, tocoferol, estudada por vários autores (CHRASIL, 1982; OHGAKI et al, 1989 MEIER et al, 1994; BRUNNER, 1997) em diferentes condições, disponibilizou dados experimentais que contribuem para o estudo de inúmeros processos de extração e fracionamento com fluidos supercríticos.

A solubilidade do ácido esteárico, oléico, triglicerídios, tocoferol, colesterol, água em CO<sub>2</sub> supercrítico foi estudada em condições de pressão na faixa de 80 à 250 bar e temperatura de 40 à 80°C por CHRASIL em 1982.

OHGAKI, (1989) extraiu  $\alpha$ -tocoferol do óleo de palma avaliando a solubilidade do  $\alpha$ -tocoferol, ácido palmítico e tripalmítico em CO<sub>2</sub> supercrítico a pressões de 100 à 180 bar e temperaturas de 25 e 40°C.

A solubilidade de antioxidantes naturais e o antioxidante sintético (Butil hidroxi anisol – BHA), em CO<sub>2</sub> supercrítico foram determinadas pelo método dinâmico nas condições: pressão de 130 à 250 bar, temperatura 308,1 à 331,1 K por CORTESI et al., (1999). Foi verificado que a solubilidade do BHA em CO<sub>2</sub> supercrítico é muito menor, comparada com a solubilidade dos antioxidantes naturais, nas mesmas condições. Entre os antioxidantes naturais o ácido gálico e o  $\alpha$ - tocoferol apresentaram os mais baixos valores de solubilidade.(CORTESI et al.,1999 ).

O conhecimento da solubilidade dos óleos vegetais em CO<sub>2</sub> supercrítico em suas respectivas condições de temperatura e pressão é importante para o sucesso da aplicação da tecnologia com fluidos supercríticos (FS). Sabendo que os óleos vegetais são constituídos principalmente de triglicerídios, trigliceróis de ácidos graxos, ainda que ácido oléico seja o mais abundante dos ácidos graxos presente seguidos de outros com dezoito ou dezesseis átomos de carbono, espera-se que pequenas variações na composição de ácidos graxos, não afetem significativamente a solubilidade do óleo em CO<sub>2</sub> (SOVOVA et al., 2001).

A solubilidade é sensível em particular, para ácidos graxos livres, mono e diglicerídios, os quais podem estar presentes nos óleos, e os quais são mais solúveis em CO<sub>2</sub> do que os triglicerídios. A solubilidade dos monos e diglicerídeos está entre a dos ácidos graxos livres e dos triglicerídeos (NILSSON et al., 1991).

O equilíbrio de fases para sistemas do CO<sub>2</sub>-triglicerídios foi avaliado no intervalo de temperatura de 25 a 60°C e pressão de 92 a 260 bar através do método analítico nas fases líquida e vapor (PEREIRA et al., 1993).

O projeto e a otimização dos processos de extração com fluidos supercríticos dependem do conhecimento dos dados de solubilidade, portanto técnicas de predição e correlação são úteis para modelar o comportamento da solubilidade. Atualmente os modelos de predição utilizados para a avaliação da solubilidade incluem, a aplicação dos conceitos de parâmetros de solubilidade, equações de estado, simulação computacional, redes neurais, além dos métodos puramente empíricos que tentam explicar o comportamento da solubilidade do soluto em fluidos supercríticos puros (GONZALEZ et al., 2001).



Entre os outros métodos usados para correlacionar dados de solubilidade, está a associação da lei baseada no Método de Chrastil, por causa da simplicidade e concordância com dados experimentais (CHRASIL,1982; ADACHI & LU,1983; DEL VALLE, 1988).

O método termodinâmico de Chrastil, baseado na lei da ação das massas tem sido usado para modelagem da solubilidade de solutos com fluidos supercríticos sem co-solventes, mas foi adaptado para incluir o efeito de um solvente modificador. A mudança apresentada neste modelo mostrou uma boa capacidade de correlação no sistema, onde o co-solvente causou um aumento significativo na solubilidade do soluto, isto é, o sistema apresentou grande interação soluto-co-solvente (GONZALEZ et al., 2001).

Apesar da possibilidade de variação da solubilidade, devido a diferentes composições dos óleos vegetais, foi desenvolvida uma equação geral para prever a solubilidade de óleos em CO<sub>2</sub> supercrítico. Esta foi também uma modificação do Modelo de Chrastil (CHRASIL, 1982).

$$c = d^k \exp(a/T+b), \quad 2.1$$

onde c = solubilidade,

d = densidade

T= temperatura absoluta.

A modificação foi introduzida por Del Valle e Aguilera com a equação:

$$c = d^{10,724} \exp(-18708/T+40,361+2186840/T^2) \quad 2.2$$

onde d = densidade,

c = solubilidade,

Sendo validada para temperaturas de 20 a 80°C, pressões de 150 a 880 atm e para solubilidades abaixo de 100 kg.m<sup>-3</sup>. As equações têm como base os dados de solubilidade dos óleos de soja, semente de girassol, algodão e milho (STAHL, et al., 1980, DEL VALLE, et al., 1988 SOVOVA, 2001).

Um ponto importante mais freqüentemente pouco reconhecido, no desenvolvimento de modelos preditivos para solubilidade de sólidos, é que os dados sobre os quais os modelos são

testados, ou, não são confirmados ou são inconsistentes com outros grupos de dados publicados para o mesmo sistema. Este problema é mais significativo em sistemas de misturas de sólidos, porque ainda são poucas pesquisas nestas condições. Portanto é desejável ter alguma indicação de um padrão geral de solubilidade, aumentando sistemas em misturas de sólidos. Assim, tais informações podem ser utilizadas para avaliar a consistência de novos dados experimentais da solubilidade de mistura de sólidos.(LUCIEN & FOSTER, 2000).

MARKOM et al.,(2001) realizaram o fracionamento do óleo de palma cru com CO<sub>2</sub> supercrítico. As condições de fracionamento estudadas foram nas temperaturas de 40, 50, 60°C e pressões de 110, 140 e 200 bar. Inicialmente foram fracionados os triglicerídios ricos em ácidos graxos saturados de baixo peso molecular, seguidos dos triglicerídios mais pesados com alta concentração de ácidos graxos insaturados. A influência da pressão foi mais significativa no aumento da solubilidade dos triglicerídios do que a temperatura. Nestas condições estudadas a solubilidade dos triglicerídios do óleo de palma em CO<sub>2</sub> supercrítico é baixa.

O conhecimento das solubilidades relativas de todos componentes extraíveis não fornece todas as informações necessárias para prever ou modelar os processos de extração supercrítica. Os mecanismos de transferência de massa e seus diferentes efeitos sobre as famílias dos vários componentes devem ser levados em consideração, e ainda se o sistema é governado pela resistência interna ou externa à transferência de massa. Portanto a seleção das condições de processo é mais complexa do que a determinação dos dados de solubilidade (REVERCHON, 1997).

## **2.6 Antioxidantes**

A deterioração dos alimentos com o tempo, em razão de sua natureza bioquímica, é inevitável. Durante a produção, o processamento, a distribuição e o armazenamento ocorrem várias reações de deterioração envolvendo microorganismos e processos químicos. Estes últimos são representados pela oxidação enzimática de lipídios e de substâncias fenólicas, promovendo alterações indesejáveis no “flavor”, na aparência, nas características físicas, no valor nutritivo e na formação de compostos tóxicos. Durante a oxidação de ácidos graxos insaturados, via mecanismo de formação de radicais livres, os hidroperóxidos são os primeiros produtos

formados, os quais se degradam, liberando novos radicais livres e promovendo a continuidade da oxidação do óleo, e, ou, da gordura, além da formação de diferentes aldeídos voláteis (ranço) (ARAÚJO, 1999).

Antioxidantes são os principais aditivos na proteção da qualidade dos alimentos, devido as suas funções específicas, sendo utilizados a baixas concentrações, atuando através da prevenção da deterioração oxidativa dos lipídios.

Os antioxidantes são utilizados desde 1940, sendo que inicialmente, substâncias naturais eram utilizadas para preservar óleos e gorduras, mas em pouco tempo, foram substituídos por compostos sintéticos que apresentavam melhor atividade antioxidante além de serem de mais fácil acesso. O uso dos antioxidantes também foi estendido para uma grande variedade de produtos alimentícios, incluindo produtos gordurosos, cereais, até mesmo a produtos contendo baixos níveis de lipídios (MADHAVI et al., 1995).

Com o uso dos antioxidante se expandindo para preservação de alimentos e para prevenção de doenças, tornou-se necessário uma definição clara para o termo, assim como, regulamentação para seu uso. De acordo com a "US Food and Drugs Administration (FDA)", antioxidantes são definidos como substâncias utilizadas para preservar alimentos, retardar a deterioração, rancidez, ou a descoloração, devido à oxidação (ADEGOKE et al.,1998).

Nos últimos anos, a preferência por antioxidantes naturais tem-se acentuado, tanto pelo consumidor, como pelo produtor de alimentos, principalmente devido à preocupação sobre a toxidez dos antioxidantes sintéticos. Em geral, os antioxidantes tem, a função de retardar, inibir formação de radicais livres, e são usados à baixas concentrações. Os antioxidantes não podem reverter processos oxidativos, ou, impedir rancidez hidrolítica. O uso dos antioxidantes é regulamentado pelas leis do país, ou, padrões internacionais (MADHAVI et al.,1995).

### **2.6.1 Classificação dos antioxidantes**

O efeito do antioxidante consiste na inativação dos radicais livres, na complexação de íons metálicos ou na redução dos hidroxiperóxidos. O antioxidante atua removendo os radicais livres tão logo estes sejam formados, portanto só são eficientes na fase inicial da oxidação, quando a concentração de radicais livres é baixa (ARAÚJO, 1999)

A complexidade do processamento de alimentos, associada à necessidade de aumentar o período de armazenamento, torna o produto vulnerável à deterioração oxidativa. Portanto, é necessária a utilização de substâncias químicas capazes de oferecer proteção contra a oxidação. A inibição completa da oxidação de lipídios, até então, não é possível, mas pode ser retardada, seja por intervenções tecnológicas adequadas (embalagem, atmosfera inerte, armazenamento adequado) ou ainda com a utilização de antioxidantes, que também protegem os carotenóides, vitamina A e D e outros ingredientes insaturados (ARAÚJO, 1999).

A maneira própria e efetiva da utilização do antioxidante depende do conhecimento de sua composição química, do seu modo de ação e da sua função no alimento. A diferença da atividade antioxidante está relacionada com sua estrutura química, que influencia as propriedades físicas como a volatilidade, solubilidade e estabilidade térmica. Além da relação estrutura-função, existem diversos fatores, como a natureza do lipídio, o estado físico do alimento, as condições de armazenamento e a atividade da água, que definem a eficiência dos vários tipos de antioxidantes. (ARAÚJO, 1999).

Com base em suas funções os antioxidantes são classificados como primários e sinérgicos.

**Antioxidantes primários:** Incluem os compostos fenólicos polihidroxilados (Galatos) e os fenóis com impedimento estrutural (BHA, BHT, TBHQ e tocoferóis). Atuam bloqueando a ação dos radicais livres, convertendo-os em produtos estáveis através da doação de hidrogênio ou elétrons, além de atuarem nas reações com os radicais lipídicos, formando complexo antioxidante-lipídio.

Em alimentos, os antioxidantes fenólicos sintéticos de uso permitido são: BHA ( Butil Hidroxianisol), BHT (Butil hidroxitolueno), TBHQ (Butil Hidroquinona) e GP (Galato Propila). Combinações entre alguns tipos em geral oferecem melhores resultados do que cada tipo isoladamente, o que é denominado **sinérgico**, cujo mecanismo é ainda desconhecido.

**Antioxidantes sinérgicos:** São classificados de forma genérica como removedores de oxigênio (ácido ascórbico, palmitato de ascorbila, sulfito e eritorbatos) e agentes complexante (ácido cítrico, EDTA e derivados do ácido fosfórico). Podem atuar na regeneração do radical fenoxil, doando hidrogênio e conseqüentemente, regenerando o antioxidante primário. Dessa forma, o antioxidante fenólico pode ser utilizado em baixas concentrações se o sinérgico é simultaneamente adicionado ao alimento. De um modo geral, os sinérgicos aumentam a vida útil

dos antioxidantes primários, e o efeito obtido com a mistura no controle da oxidação é maior do que quando utilizado isoladamente (ARAÚJO, 1999)

### 2.6.2. Tocoferóis e Tocotrienóis

Diferente das outras vitaminas que apresentam uma estrutura química bem definida, a vitamina E, natural, inclui dois grupos de compostos, os tocoferóis e os tocotrienóis (AZZI & STOCKER, 2000).

O termo vitamina E é usado para descrever todos os tocóis (tocoferol e tocotrienol). Na forma pura estes composto são líquidos viscosos, amarelos que se decompõem facilmente na presença de luz, oxigênio, pH alcalino e traços de metais de transição. São insolúveis em água, mas altamente solúveis em álcool e outros solventes orgânicos (acetona, clorofórmio e éter) e em óleos vegetais (BRAMLEY et al., 2000).

Estruturalmente os tocoferóis e tocotrienóis são semelhantes. Dependendo da posição das ligações e dos radicais substituíveis, são representados por  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\delta$ . São designados por tocóis e estão distribuídos em tecidos de plantas, óleos vegetais, sementes e frutas. Algumas fontes ricas em tocóis são, germe de trigo, milho, semente de girassol, soja e alfafa (MADHAVI, 1995).

Na Tabela 2.8 está apresentada a composição dos isômero de tocoferóis e tocotrienóis de alguns óleos vegetais mais comuns.

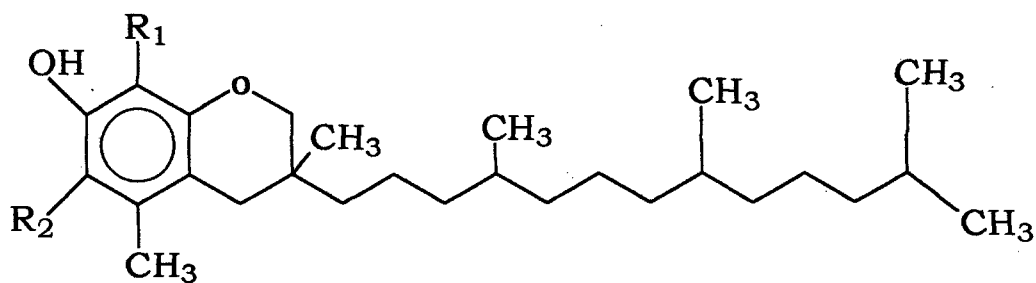
**Tabela 2.8.** Composição em tocoferóis e tocotrienóis de óleos vegetais (mg/Kg).

Óleos vegetais	Tocoferóis				Tocotrienóis			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Oliva	240	0	0	0	0	0	0	0
Palma	260	traços	320	0	150	40	300	0
Amendoim	330	0	590	20	0	0	0	0
Girassol	450	0	190	240	0	0	0	0
Soja	120	20	930	450	0	0	0	0

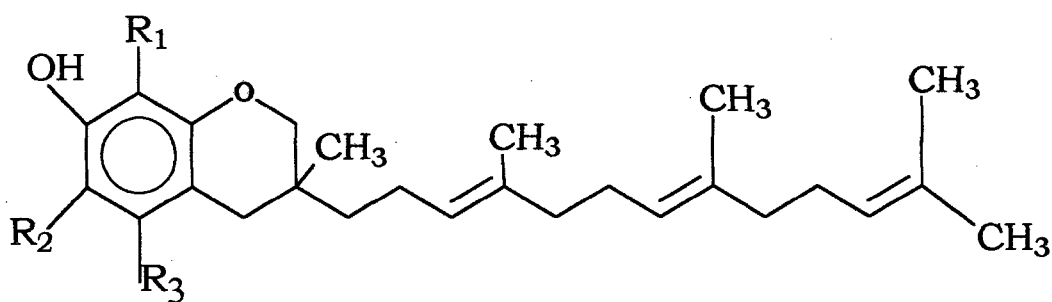
Fonte Madhavi, 1995

Na Figura 2.3 estão apresentadas as estruturas dos tocoferóis e tocotrienóis.

## Tocoferol



## Tocotrienol



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Isômero
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	β
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	γ
H	H	CH <sub>3</sub>	δ

Figura 2.3 Fórmula estrutural de tocoferóis e tocotrienóis (THERIAUT, 1999)

Enquanto os tocoferóis estão presentes em nozes e óleos vegetais comuns como, germe de trigo e girassol, os tocotrienóis estão concentrados nos grãos de cereais (aveia, cevada) e alguns óleos vegetais como de palma e óleo de farelo de arroz, conforme THERIAUT et al., (1999).

MUÑOZ (1999) relatou a extração de 98% de tocoferóis do germe de trigo, através de ESC na condição de 200 bar e 40°C em 3 horas, com uma vazão de CO<sub>2</sub> 1,5 L.min<sup>-1</sup>. No mesmo trabalho avaliou a influência da vazão do solvente experimentando valores de 1,0, 1,5 e 2,0 L.min<sup>-1</sup> e concluiu que com a vazão de 1,5 L.min<sup>-1</sup> obtinha um rendimento máximo em 3 horas de extração, e que à maior vazão não refletia em aumento significativo na quantidade de tocoferóis. Foi também avaliada a influência da secagem, mostrando que não existiam diferenças significativas na concentração de tocois nos extratos obtidos com a matéria-prima, germe de trigo desidratado e não desidratado, pelo processo de extração supercrítica com CO<sub>2</sub> denso.

O farelo de arroz estabilizado e o seu respectivo óleo contém de 125 à 830µg/g de tocois. Os tocoferóis, os tocotrienóis, os fitosteróis, ésteres de ácido ferúlico, e álcoois triterpênicos estão presentes na fração insaponificável do óleo de farelo de arroz (QURESHI et al., 1997).

Estudos realizados com óleo extraído do farelo de arroz, processando-se um concentrado que consistia de 6% de tocoferol, 84% de tocotrienol, 10% de triglicerídios (TRF25), foi testado em um grupo de pessoas para avaliar seu efeito sobre doenças cardiovasculares. Os resultados demonstraram que dietas ricas em grãos, cereais, frutas, vegetais, fontes de tocotrienóis, proporcionam uma ação muito positiva contra doenças cardiovasculares (QURESHI et al., 1997).

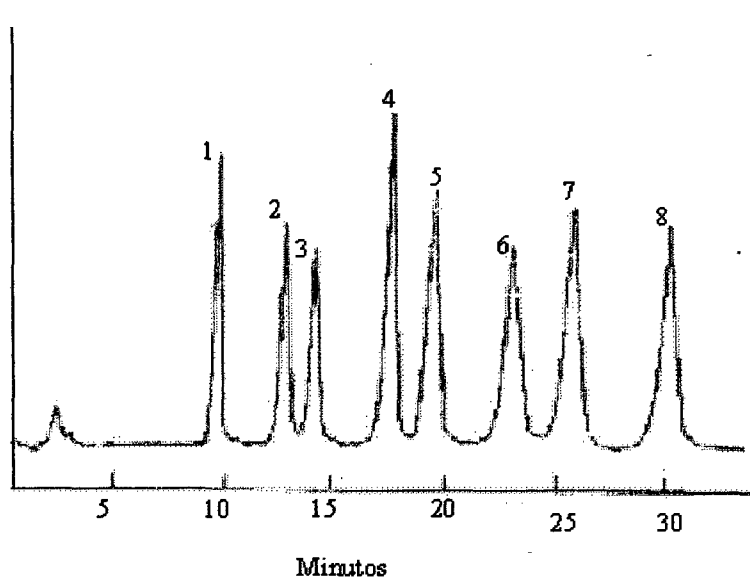
O óleo de farelo de arroz refinado fisicamente (PRRBO) é rico em antioxidantes como tocoferol, tocotrienol e orizanol. O PRRBO pode ser utilizado para preservar óleos comestíveis, suscetíveis a oxidação, especialmente aqueles que contém grandes quantidades de ácido linolênico, como, óleo de soja, e de canola. Quando usados em quantidades suficientes para inibir a oxidação, o óleo de farelo de arroz não afeta a cor, o sabor, a viscosidade e outras propriedades dos óleos comestíveis. Pode ser usado sozinho, ou, em misturas, e é especialmente útil como “óleo spray”, para biscoitos, amêndoas, batatas fritas e outros produtos correlatos. A grande vantagem do óleo de farelo de arroz é que é natural e abundante, porque o arroz é o grão mais produzido no mundo (TAYLOR et al., 1996).

Os tocoferóis de sub-produtos da azeitona, foram isolados e separados através da extração com fluidos supercríticos, em diferentes condições de temperatura e pressão, (com vazão

constante de 2000 mL.h<sup>-1</sup>, em um período de 3 horas) em concentrações de até 1353 ppm, destacando-se o  $\beta$  tocoferol (IBANEZ et al., 2000).

Um método rápido e direto para determinação de tocoferóis ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ) em óleos vegetais, foi desenvolvido, usando HPLC–RP com UV. O método é sensível, preciso e conveniente para a rotina de determinação de tocoferóis em óleos comestíveis. O método pode ser útil para avaliar o efeito de muitos tocoferóis na estabilidade oxidativa de óleos vegetais (GIMENO et al., 2000).

A cromatografia líquida de fase normal é suficiente para separar todos os isômeros dos tocoferóis e tocotrienóis. É considerada a técnica mais apropriada para avaliar o conteúdo de vitamina E em alimentos. Os isômeros são eluídos conforme a ordem apresentada na Figura 2.4 e identificados conforme Tabela 2.9 (BALL, 1988).



**Figura 2.4** Adsorção HPLC dos isômeros de tocóis (BALL, 1998)

Na Tabela 2.9 estão apresentados os isômero de tocoferóis e tocotrienóis identificados conforme picos no cromatograma (HPLC) na Figura 2.4.



**Tabela 2.9.** Identificação dos isômeros de tocóis (tocoferóis e tocotrienóis), conforme apresentados na figura 2.4.

Picos	Tocóis
1	$\alpha$ -tocoferol
2	$\alpha$ -tocotrienol
3	$\beta$ -tocoferol
4	$\gamma$ -tocoferol
5	$\beta$ -tocotrienol
6	$\gamma$ -tocotrienol
7	$\delta$ -tocoferol
8	$\delta$ -tocotrienol

Fonte BALL 1998

### 2.6.3 Fontes de antioxidantes

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas no sentido de intensificar a identificação de fontes de antioxidantes naturais, possíveis de extração. Fontes já estabelecidas, de frutas, sementes, cereais, e vegetais apontam o grande potencial antioxidante destes produtos e a viabilidade de extração. Além das matérias-primas em destaque, também existem pesquisas com os subprodutos do processamento de alimentos, como cascas, farelos e outras fontes residuais, que na maioria das vezes são descartados. Estes, além de apresentarem problemas quanto a seus destinos, podem representar um problema ambiental. Como são produtos descartados, são de baixo custo e estão disponíveis em grande quantidade.

A pesquisa por fontes de compostos antioxidantes, de baixo custo, renovável e abundante, está atraindo o interesse mundial. As fontes residuais são promissoras. Ainda são necessárias muitas pesquisas no que diz respeito à seleção do material bruto, a otimização dos processos de extração, de armazenamento, e o conhecimento dos mecanismos de ação “in vivo” para uma maior assimilação e aproveitamento dos resíduos. Os antioxidantes naturais de fontes residuais podem ser usados para aumentar a vida de prateleira dos alimentos, prevenindo a oxidação dos lipídios e protegendo contra danos oxidativos. O aumento da estabilidade oxidativa dos óleos vegetais é importante prática industrial, e testes com antioxidantes são baseados na capacidade de inibir a rancificação dos óleos. Na avaliação da atividade antioxidante, são utilizados

triglicerídios puros, metil ésteres de ácidos graxos ou ainda óleos vegetais crus, refinados ou comerciais. Estes testes são realizados em situações práticas, na estocagem ou no processamento dos alimentos, verificando assim o comportamento real dos produtos (MOURE, 2001).

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Introdução**

Todos os experimentos de extração a altas pressões, utilizando o CO<sub>2</sub> como solvente, foram realizados na UFSC–LATESC (Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica) Florianópolis, Santa Catarina. O trabalho foi dividido em duas etapas, sendo que na primeira, os experimentos foram realizados com objetivo de avaliar e selecionar as melhores condições de operação para obtenção de óleo de farelo de arroz, rico em tocóis. Na segunda etapa, foram acoplados ao equipamento, dois separadores em série, com o objetivo de separar frações enriquecidas de tocoferóis/tocotrienóis.

Foram realizadas análises complementares para caracterização do farelo de arroz:

- 1-Composição centesimal (umidade, cinzas, proteína, lipídios) no CEFET-PR, Medianeira, Paraná,
- 2-Microscopia Eletrônica de Varredura na UFSC, Engenharia Mecânica, LABMAT, Florianópolis, Santa Catarina ,
- 3-Determinação da densidade dos sólidos por Picnometria de gás Hélio, realizada na Central Analítica, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, São Paulo.

No óleo de farelo de arroz foram realizadas:

- 1-Análises para quantificação de tocoferóis e tocotrienóis através de Cromatografia Líquida (HPLC), realizada no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP Campinas, São Paulo.
- 2-Análise para composição dos ácidos graxos através de Cromatografia Gasosa (GC), realizada no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, Campinas , São Paulo.

#### **3.2 Unidade de Extração**

O esquema da unidade de extração utilizada neste trabalho está apresentado na Figura 3.1. A planta de extração existente no LATESC é utilizado de dois modos distintos:

1-O extrator seguido do coletor adaptado à sua saída;

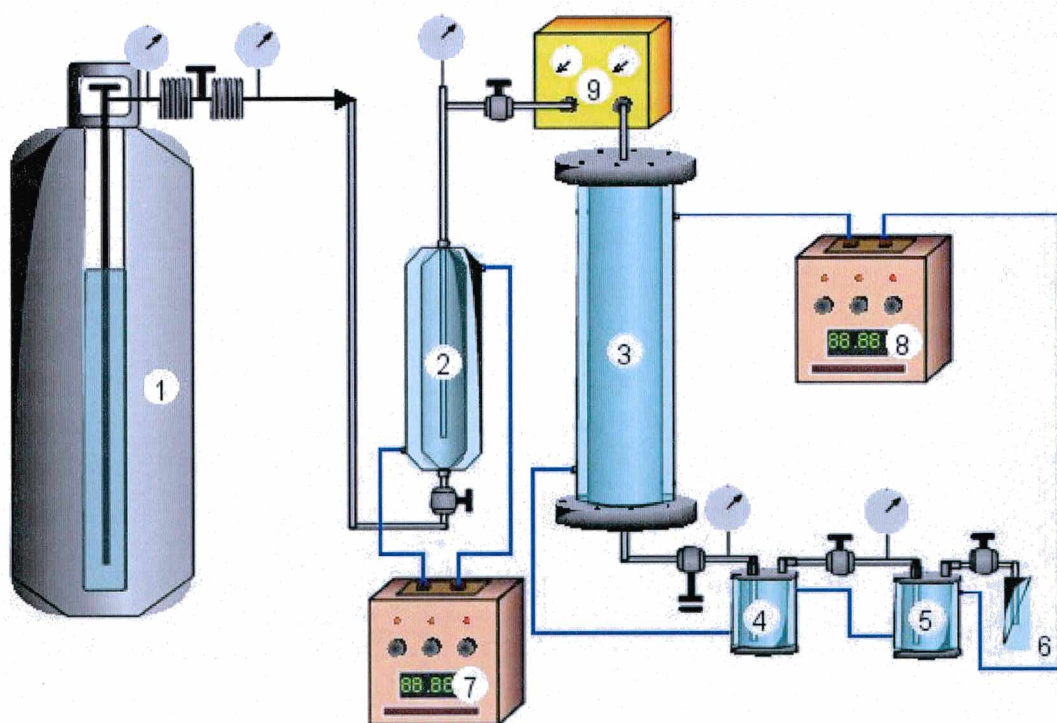
2-O extrator acoplado a dois separadores em série, com o coletor adaptado à saída do segundo separador.

O equipamento é constituído de um cilindro de dióxido de carbono (25Kg), com 99,5% de pureza (White Martins) equipado com tubo pescador, que alimenta um tanque pulmão encamisado, em aço inox 316L (Suprilab, SP, Brasil). O tanque pulmão, um cilindro com volume de 200 cm<sup>3</sup> é provido de uma camisa de PVC, para condicionamento térmico e está conectado a uma válvula de três vias (modelo 716SG4Y, Hooke, 5000psi). A refrigeração do tanque pulmão é realizada por um banho criostático (modelo MQBTC 99-20, Microquímica, precisão de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ), para garantir o estado líquido do solvente, dióxido de carbono. A pressão neste tanque é controlada por um manômetro analógico (modelo 01221-40-2, IOPE, com precisão de 0,5%). O solvente armazenado no tanque pulmão é liberado para a bomba de alta pressão (modelo 3200 P/F, Constametric/Thermo Separation Products, fluxo máximo de 10cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> e pressão máxima de 400 bar), através de uma válvula (modelo SS43S4, Whitey, 3000 psi, 38°C). O banho criostático também resfria o cabeçote da bomba de alta pressão. O extrator é constituído de um cilindro de aço inox 316L (Suprilab, SP, Brasil), encamisado, de 40 cm de comprimento, 2,1 cm de diâmetro interno e volume de 138,5 cm<sup>3</sup>. As extremidades do extrator são fechadas com tampas de rosca, vedadas com anéis de teflon, que apresentam encaixes internos para colocação de telas de aço inox de 200 mesh, para que se possa operar com leito fixo de material sólido. A temperatura de operação do extrator é mantida através de um outro banho termostático (modelo MQBTC 99-20, Microquímica, precisão de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ). Na entrada do extrator tem-se um manômetro analógico (Header, 400 bar, precisão  $\pm 5$  bar), para o monitoramento da pressão, e na saída do extrator está conectada uma válvula micrométrica (modelo SS31RS4, Swagelok, 5000psi, 100°F). A válvula e a tubulação de saída estão envoltas por uma fita de aquecimento (modelo 5, Fisatom), que tem sua temperatura controlada por um termostato (modelo 323-2, Quimis), a fim de evitar possíveis congelamentos na tubulação, devido à queda brusca de pressão do fluido. Após a válvula micrométrica está adaptado o coletor, e o bolhómetro utilizado para realizar medidas de vazão.

O equipamento foi também utilizado de modo que, após a válvula micrométrica estavam conectados dois separadores em série. Os separadores são cilindros encamisados, de aço inox 316L (Florianópolis, Santa Catarina), de volume de 100 cm<sup>3</sup>, projetado para pressões até 200bar,

as extremidades são fechadas com parafusos e vedadas com anéis de teflon. Na entrada de cada um dos separadores estava conectado um manômetro analógico (Header, 400 bar, precisão  $\pm 5$  bar) para monitorar a pressão, e na sua saída uma válvula (modelo 1315GLY, Hoke, 5000psi). Na saída do segundo separador estava conectado um coletor com um bolhômetro adaptado. As duas válvulas estavam envoltas por uma fita de aquecimento (modelo 5, Fisatom), com temperatura controlada por um termostato (modelo 323-2, Quimis). Os dois separadores foram mantidos em diferentes condições de temperaturas, controladas por banhos termostático (modelo MQBTZ 99-20, Microquímica, precisão  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ). As operações de pesagens das amostras, foram realizadas com uma balança eletrônica (modelo AS 200, OHAUS, precisão de  $\pm 0,0001\text{g}$ )

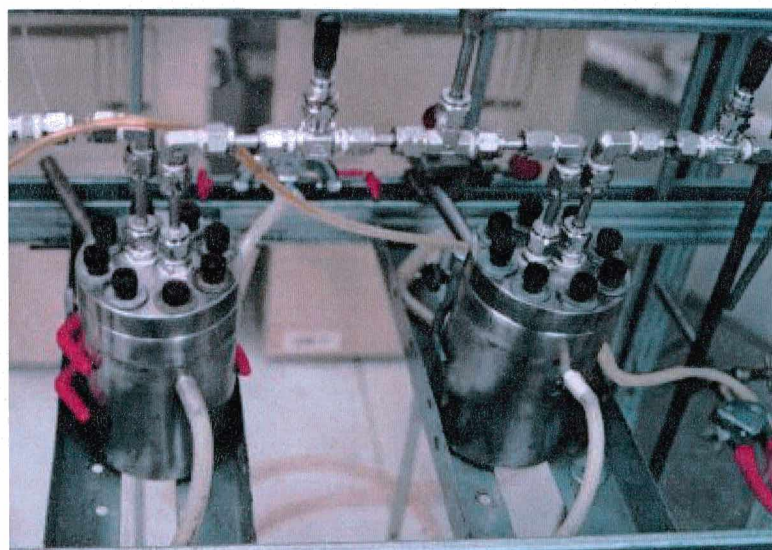
Na Figura 3.1 está apresentado o esquema da unidade de extração supercrítica. A Figura 3.2 mostra a unidade de extração supercrítica do LATESC-UFSC, onde foram realizados todos os experimentos de extração. A Figura 3.3 apresenta um detalhe dos separadores em série.



**Figura 3.1** Esquema da unidade de extração



**Figura 3.2** Unidade de extração supercrítica – LATESC-UFSC.



**Figura 3.3** Detalhe dos separadores em série

### **3.3 Procedimento Experimental**

A matéria-prima utilizada nos experimentos foi o farelo de arroz parboilizado, proveniente da cultivar EPAGRI 108. Este farelo, resíduo do beneficiamento industrial, para obtenção de arroz parboilizado, foi doado pela Empresa Campeiro Produtos Alimentícios Indústria e Comércio Ltda, localizada no município de Tubarão, Santa Catarina. As amostras de farelo de arroz parboilizado, recebidas no LATESC, foram acondicionadas em sacos plásticos de 1Kg e armazenadas à  $-18^{\circ}\text{C}$  em freezer (Brastemp, 250L). Em todos os experimentos o farelo era utilizado sem nenhum tratamento adicional.

#### **3.3.1 Caracterização do farelo de arroz parboilizado**

Foi realizada a determinação da composição centesimal do farelo de arroz, através dos métodos da AOAC (1999), umidade (nº 935.29), cinzas (nº 923.03), lipídios (nº 920.39) e proteínas (nº 920.87). Também foram realizadas microscopia eletrônica de varredura e picnometria de massa, para determinação da densidade do sólido e porosidade do leito, descrita a seguir.

#### **3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura**

O farelo de arroz parboilizado foi analisado quanto ao aspecto geométrico das partículas sólidas, utilizando a técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a utilização dessa técnica a amostra é depositada em um suporte, sendo posteriormente recoberta com ouro em uma célula de vácuo. Após esse procedimento a amostra é colocada no microscópio onde sofre a incidência de um feixe de elétrons de intensidade variada, a amostra tem sua superfície micrografada.

As micrografias obtidas pelo microscópio eletrônico foram então utilizadas para a determinação do diâmetro de partícula. A microscopia eletrônica foi realizada no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, Florianópolis, com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura (PHILIPS, XL30). O diâmetro das partículas da amostra de farelo de arroz parbolizado, foi determinado utilizando Programa Computacional Size-Meter, desenvolvido no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química da UFSC, Florianópolis. Utilizando-se as micrografias do farelo de arroz parboilizado, medem-se o comprimento e a espessura das partículas, o programa fornece a média destas medidas sendo possível calcular a área média e assim obter o diâmetro médio das partículas.

### 3.3.3 Densidade do sólido

A densidade das partículas de farelo de arroz ou densidade real ( $d_r$ ) foi determinada por picnometria gasosa utilizando gás Hélio, como fluido picnométrico (Ultracycrometer 1000, Quantachrome). Essa técnica foi escolhida devido a sua exatidão, já que o gás Hélio pode penetrar nos poros devido sua baixa tensão superficial sem alterar as características das partículas e também porque não ocorre o umedecimento da amostra como aconteceria caso fosse utilizada a água como fluido picnométrico. As análises foram realizadas na Central Analítica – Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, São Paulo.

### 3.3.4. Determinação da porosidade do leito

A densidade aparente do material sólido empacotado no leito, é uma relação entre a massa de sólido que ocupa certo volume de leito, desprezando os espaços interparticulares:

$$d_a = m_s / V_{\text{leito}} \quad (3.1)$$



onde:  $m_s$  = massa de sólido no leito (g)

$V_{\text{leito}}$  = volume ocupado pelo leito de sólidos (mL)

$d_a$  = densidade aparente (g/mL)

Com a densidade aparente e a densidade real é possível determinar a porosidade do leito através da equação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad (3.2)$$

onde:  $d_a$  = densidade aparente do sólido (g/mL)

$d_r$  = densidade real (g/mL)

$\varepsilon$  = porosidade do leito.

### 3.4 Metodologia Experimental

#### 3.4.1 ETAPA 1: Experimentos em um único estágio (sem separadores)

Nesta etapa do trabalho o objetivo foi selecionar as melhores condições de operação (temperatura e pressão) para se obter óleo de farelo de arroz, tendo em vista, maior rendimento em óleo e maior porcentagem de tocóis. Foram realizados experimentos em períodos de oito horas, com coletas ao final do período e repetidos nas mesmas condições com coletas de amostras em intervalos de 1 hora, para o rastreamento da extração dos tocóis (tocoferóis e tocotrienóis) ao longo do experimento. Foram realizados também experimentos com tempo maior, para a obtenção do extrato total. Períodos de oito horas foram pré-estabelecidos, conforme relatos de trabalhos publicados com objetivos semelhantes.

O farelo de arroz foi utilizado nas extrações sem nenhum tratamento adicional/ou separação de frações. Era retirado do freezer, onde estava armazenado e pesado em balança eletrônica (modelo AS 200, OHAUS, precisão de  $\pm 0,0001\text{g}$ ) aproximadamente 40g de farelo. A

matéria-prima, farelo de arroz, era acondicionada no extrator cilíndrico, com telas nas extremidades, para impedir a passagem das partículas sólidas, fechadas das tampas rosqueadas, vedadas com anel de teflon, formando assim um leito fixo.

Inicialmente o banho termostático era ligado com a temperatura regulada para + 2°C para resfriar o tanque pulmão e o cabeçote da bomba, e em seguida era aberto o registro do cilindro de CO<sub>2</sub> liberando o CO<sub>2</sub> líquido para o tanque pulmão. A camisa do cilindro extrator, era aquecida por meio de um banho termostático conforme o requerido nos diferentes experimentos, com temperaturas variando entre 25 e 60°C. A bomba era então regulada para pressões entre 150 à 250 bar, conforme o experimento. A vazão média adotada foi de 1,5 mL.min<sup>-1</sup>, medida com um bolhômetro. O bolhômetro é um dispositivo com graduação volumétrica (50mL) onde pode-se medir o tempo percorrido por uma bolha com cronômetro, a partir de uma solução detergente, e obter a relação entre o volume do solvente e o tempo, sendo possível determinar a vazão do solvente. Nas duas extremidades do extrator, abaixo e acima da matéria-prima eram colocadas pérolas de vidro para completar o volume do extrator. As condições de temperatura e pressão foram testadas tomando como base trabalhos anteriores, assim como também a vazão do fluido. Depois de atingida a pressão de trabalho o CO<sub>2</sub> era liberado, passando pelo extrator, entrando em contato com o farelo de arroz e arrastando o óleo acessível e disponível no farelo de arroz. Com o manuseio da válvula micrométrica ocorria a depressurização, sendo o CO<sub>2</sub> liberado para a atmosfera e o óleo extraído recolhido em um coletor. A válvula micrométrica e a tubulação de saída estavam envolvidas por uma fita de aquecimento com temperatura controlada (entre 90 e 120°C) por um termostato, evitando desta maneira possíveis congelamentos e conseqüentes entupimentos devido à brusca queda de pressão na linha.

Todos os experimentos em um único estágio de extração foram realizados por período de oito horas, em duplicata. Primeiramente uma única coleta era efetuada após o período determinado, em seguida repetindo as mesmas condições de operação as coletas eram efetuadas em intervalos de uma hora. As condições de operação dos experimentos realizados em único estágio de separação estão apresentadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** - Condições de temperatura e pressão dos experimentos realizados em um único estágio (sem separadores).

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
1	150	25
2	150	40
3	150	60
4	200	25
5	200	40
6	200	50
7	200	60
8	250	25
9	250	40
10	250	60

### 3.4.2 ETAPA 2: Experimentos com dois separadores em série.

A extração com dois separadores em série foi realizada conforme o procedimento da etapa 1, mas com o ajuste e monitoramento das condições nos dois separadores. As temperaturas dos separadores encamisados foram controladas por banhos termostáticos, nas condições de 2, 25 e 40°C. As pressões nos separadores foram controladas pelas válvulas colocadas na saída de cada separador e monitoradas pelos manômetros colocados na entrada de cada separador. Foram realizados testes preliminares onde os experimentos eram mantidos isotermicamente tanto na extração quanto nos separadores, ocorrendo apenas variação na pressão, conforme a Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** - Condições de temperatura e pressão dos experimentos realizados com separadores isotermicamente.

Experimento	Extração		Separador 1	Separador 2
	P (bar)	T (°C)	P (bar)	P (bar)
1	150	25	100	25
2	200	40	100	25
3	200	25	100	25
4	250	40	100	25

Foram também realizados experimentos variando a pressão e a temperatura nos separadores conforme Tabela 3.3.

**Tabela 3.3** - Condições de temperatura e pressão dos experimentos realizados com dois separadores em série.

Experimento	Extração		Separador 1		Separador 2	
	P(bar)	T(°C)	P(bar)	T(°C)	P(bar)	T(°C)
1	200	40	100	25	25	02
2	200	40	100	40	25	02
3	200	40	100	02	25	40
4	200	40	150	25	25	02
5	200	25	100	25	25	02
6	200	25	100	40	25	02
7	200	25	100	02	25	40
8	200	25	150	25	25	02

Nesta etapa, inicialmente era indispensável aguardar um período necessário para atingir a pressão de extração pela bomba. Depois de atingida a pressão de extração, iniciava-se o controle manual das válvulas dos separadores para se obter as pressões desejadas. Por um curto período as pressões nos separadores variavam, atingindo um equilíbrio após certo tempo, quando então se estabilizavam. O controle era realizado manualmente, através da abertura e fechamento das válvulas concomitantemente. No controle da temperatura não foi encontrado nenhum problema pois os banhos termostáticos mantinham constante a temperatura pré-determinada. As válvulas nos separadores eram envoltas pela fita de aquecimento com temperatura entre 90 e 120°C. Na saída do segundo separador, após a válvula, estavam adaptados o coletor, e um bolhômetro, por onde o CO<sub>2</sub> era liberado para a atmosfera. A vazão era ajustada para um valor médio de 1,5mL.min<sup>-1</sup>, através do bolhômetro, conforme descrito na seção 3.4.1, realizada assim que as pressões nos dois separadores atingiam o equilíbrio.

### **3.5 Análise do óleo de farelo de arroz**

#### **3.5.1 Solubilidade**

A solubilidade do óleo de farelo de arroz foi determinada em diferentes condições de operação, conforme tabela de extrações citado na seção 3.1, através do programa computacional SAS. Desta forma foi possível avaliar a melhor condição para obtenção de um maior rendimento do óleo de farelo de arroz parboilizado.

#### **3.5.2 Análise de tocoferóis e tocotrienóis**

A composição de tocoferóis e tocotrienóis foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), através do método oficial AOCS (Ce 8-89 “Determinação de tocoferóis e tocotrienóis em óleos e gorduras vegetais por HPLC”).

O equipamento utilizado consistia de:

Detector de Fluorescência, RF-10AxL, Shimadzu;

Bomba Isocrática Perkin Elmer, LC-250;

Coluna Lichrosorb Si 60, 5 $\mu$ m;

Fase móvel: Isopropanol 99:1;

Fluxo 1mL.min<sup>-1</sup>.

As análises foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UNICAMP, Campinas São Paulo.

#### **3.5.3. Composição de ácidos graxos**

A determinação da composição dos ácidos graxos foi realizada através de cromatografia gasosa. O equipamento utilizado foi um Cromatógrafo Gasoso Capilar – Perkim Elmer 8420, com as seguintes condições de operação:

Coluna capilar de sílica fundida CP-Sil-88 nº 985132, 50m x 0,25mm

Tempo morto : 2,30 (138 segundos);

Fluxo coluna : 1,07 mL.min<sup>-1</sup>;

Velocidade linear : 36 cm.seg<sup>-1</sup>;

Temperatura do detector : 300°C

Temperatura do injetor: 270°C;

Gás de arraste (He): 45 psi;

Eventos : relay 0,01 min ON

Volume injetado: 1,0µL:

Split-1:55 (Fluxo split + purga = 10mL/ 10 segundos , purga = 5mL.min<sup>-1</sup>.);

Temperatura Forno: Curta 115°C – 3 min, 115 – 200 °C (8,5°C.min<sup>-1</sup>), 200°C – 12 min

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados dos experimentos: para caracterização do farelo de arroz parboilizado, da extração do óleo e da análise do óleo obtido em diferentes condições de operação.

A escolha do farelo de arroz parboilizado e não o farelo de arroz polido, foi devido a sua maior estabilidade. A deterioração do farelo de arroz polido é muito mais rápida, pois o processo de moagem expõe o óleo às lipases do farelo, resultando em rápida degradação dos triacilgliceróis em gliceróis e ácidos graxos livres (AGL), com conseqüente rancificação (CARROL, 1990; SAUNDERS, 1990; PRAKASH, 1996).

Para a utilização do farelo de arroz polido é necessária sua estabilização, que consiste principalmente de um tratamento térmico ou hidrotérmico, objetivando a destruição das lipases e peroxidases ativas no farelo (SAUNDERS, 1990). O processo de parboilização é baseado no tratamento hidrotérmico a que é submetido o arroz em casca, fazendo com que parte dos nutrientes contidos na casca, embrião e película migrem para o endosperma (SINDARROZ, 2001). O farelo de arroz parbolizado é mais estável, podendo ser armazenado por mais de 15 dias após o beneficiamento, sem ser estabilizado, pois o processo de parboilização inativa parcialmente as lipases (PRAKASH, 1996). O processo de parboilização, descrito na seção 2.1 (Figura 2.1), que consiste de um tratamento térmico do arroz em casca, resulta conseqüentemente em uma maior estabilidade do farelo. O farelo do arroz polido apresenta menor estabilidade, conseqüência do beneficiamento que não inativa as lipases, necessitando de uma estabilização posterior para aumentar sua vida útil.

Inicialmente os experimentos foram realizados em um único estágio, de modo que, as condições de temperatura e pressão foram avaliadas para a obtenção de maior rendimento em óleo e maior porcentagem de tocóis no extrato final.

Como segunda etapa, foram realizados experimentos com dois separadores em série acoplados após o extrator e utilizados para obtenção de frações enriquecidas de tocoferóis e ou tocotrienóis.

## 4.1 Composição centesimal

Os resultados da composição centesimal do farelo de arroz parboilizado realizado conforme procedimento descrito na seção 3.3.1 estão apresentados na Tabela 4.1.. Os resultados obtidos estão de acordo com os valores apresentados por SILVA (2001) (tabela 2.2), que utilizou farelo da mesma procedência e do mesmo cultivar (EPAGRI 108). Observa-se um elevado teor de lipídios na composição do farelo de arroz parboilizado (26,28%) comparado com farelo de arroz polido, 17,42% determinado por SILVA (2001). Estes resultados se repetem em outras fontes de matérias-primas de óleos vegetais, o que é favorável à extração.

**Tabela 4.1** - Composição centesimal do farelo de arroz parboilizado.

<b>Nutrientes</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
Umidade	7,27
Cinzas	8,21
Proteínas	10,87
Lipídios	26,28
Carboidratos	47,12

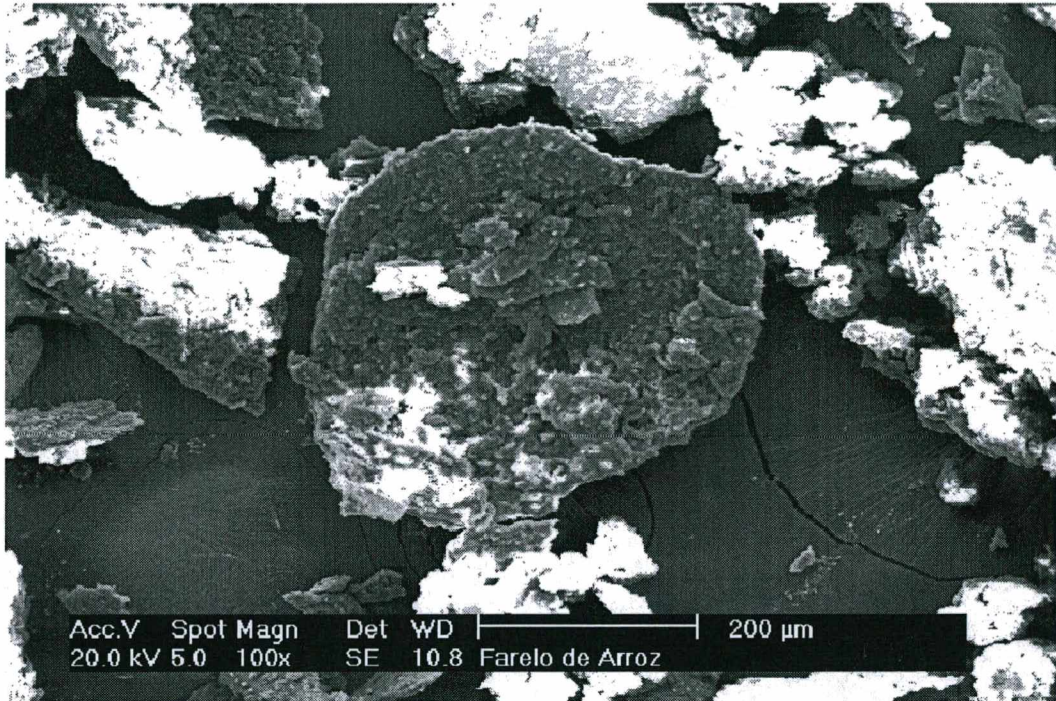
## 4.2 Caracterização das partículas

Para caracterização do leito sólido, foram determinadas as propriedades físicas das partículas: diâmetro de partículas, densidade e porosidade, para a futura modelagem matemática do processo.

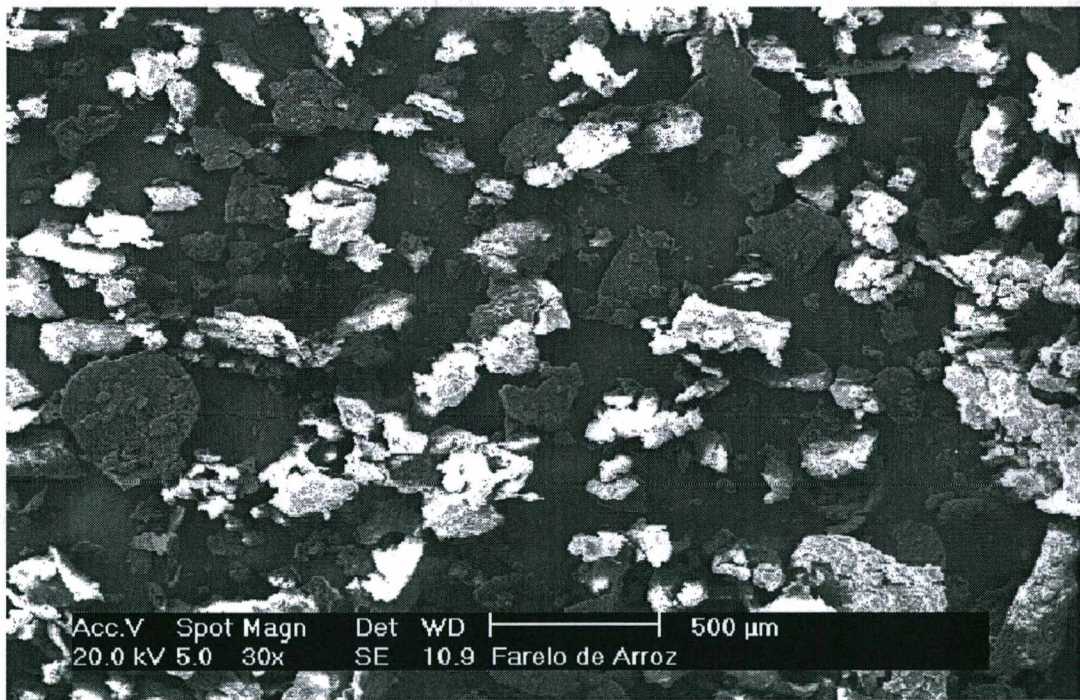
### 4.2.1 Diâmetro de partícula

Conforme citado na seção 3.3.2, a amostra de farelo de arroz parboilizado foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para determinação do diâmetro das partículas. As micrografias estão apresentadas na Figura 4.1 (a) e (b), correspondem a amostra utilizada neste trabalho, com aumento de 100 e 30 vezes.





a



b

**Figura 4.1** Micrografias do farelo de arroz parboilizado, aumento de 100 vezes (a) e aumento de 30 vezes (b).

Avaliando as Figuras 4.1 (a) e (b) observamos que as partículas apresentam formas irregulares. Para futura modelagem contudo elas podem ser consideradas esféricas.

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados de diâmetro, densidade real (picnometria gasosa), densidade aparente e porosidade do leito.

**Tabela 4.2** - Caracterização do leito de sólidos

Amostra	Diâmetro (mm)	Densidade real (g.cm <sup>-3</sup> )	Densidade aparente(g.cm <sup>-3</sup> )	Porosidade do leito
Farelo de arroz	0,22	1,31	0,29	0,78

A densidade aparente é a relação entre a massa de farelo de arroz parboilizado utilizado para formar o leito de sólido e o volume do extrator. Desta forma inclui apenas os poros do leito e não os poros do interior da partícula. A porosidade do leito foi obtida conforme equação 3.2.

### 4.3 Extrações realizadas

#### 4.3.1 ETAPA 1 – Experimentos realizados em único estágio (sem separadores)

Inicialmente, foram realizados testes preliminares para avaliar o desempenho do equipamento, para determinar a quantidade de matéria-prima necessária para cada experimento além de uma rotina para monitorar os experimentos, o que resultou em uma padronização de procedimentos na realização dos experimentos.

O farelo de arroz não foi submetido à secagem antes da extração, pois conforme descrito na literatura a secagem não influencia na extração de tocóis (MUÑOZ, 1999).

Os experimentos de extração foram realizados com o farelo proveniente da empresa beneficiadora de arroz, na granulometria original, sem nenhuma separação de qualquer partícula existente.

A vazão do solvente em todos os experimentos de extração foi de aproximadamente 1,5L.min<sup>-1</sup>.

Considera-se o valor de 26,28% de lipídios como padrão para todos os experimentos em que foi utilizado o farelo de arroz parboilizado, pois a amostra obtida do fornecedor foi a mesma.

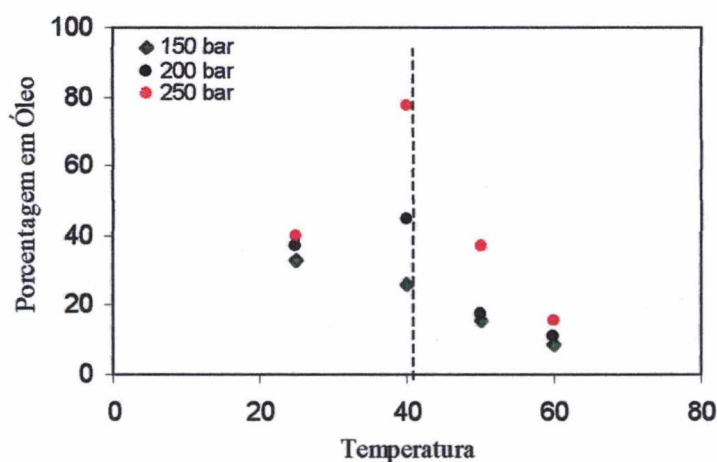
Foram realizados os experimentos em único estágio, conforme Tabela 3.1, e foram avaliados os rendimentos em cada condição, conforme mostra a Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** - Rendimento em óleo dos experimentos realizados na primeira etapa

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
1	150	25	33,07
2	150	40	25,93
3	150	60	8,65
4	200	25	39,53
5	200	40	44,62
6	200	50	17,17
7	200	60	11,27
8	250	25	40,14
9	250	40	77,54

Conforme mostra a Tabela 4.3, o maior rendimento é obtido à maior pressão e à maior temperatura, isto é 250 bar e 40°C. Como era de esperar, a solubilidade aparente do óleo em CO<sub>2</sub> aumentou com a pressão, a 40°C, pois o aumento da densidade do fluido extrator aumenta o poder solvente.

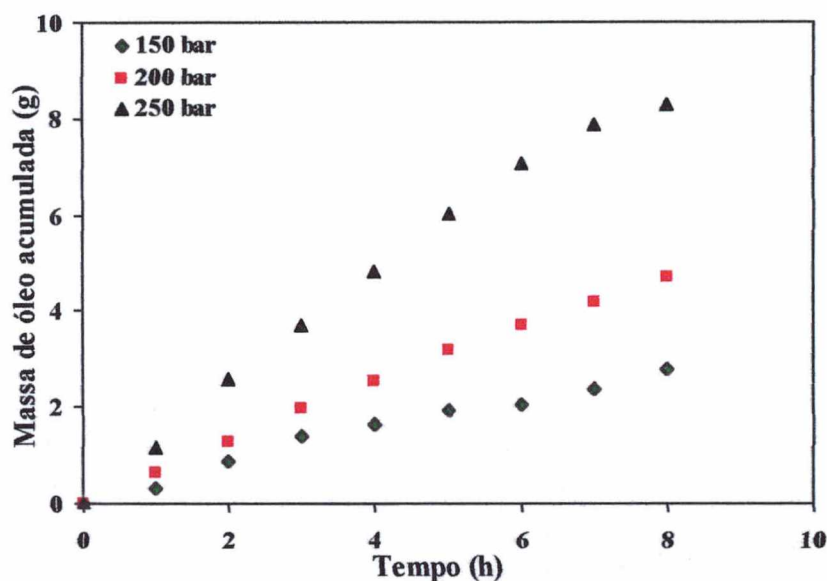
A Figura 4.2 apresenta a porcentagem de óleo acumulada em função da temperatura nas pressões de 150, 200 e 250bar.



**Figura 4.2** Porcentagem de óleo extraído

Conforme Figura 4.2 a maior porcentagem de óleo extraída é obtida na temperatura de 40°C em qualquer uma das pressões avaliadas.

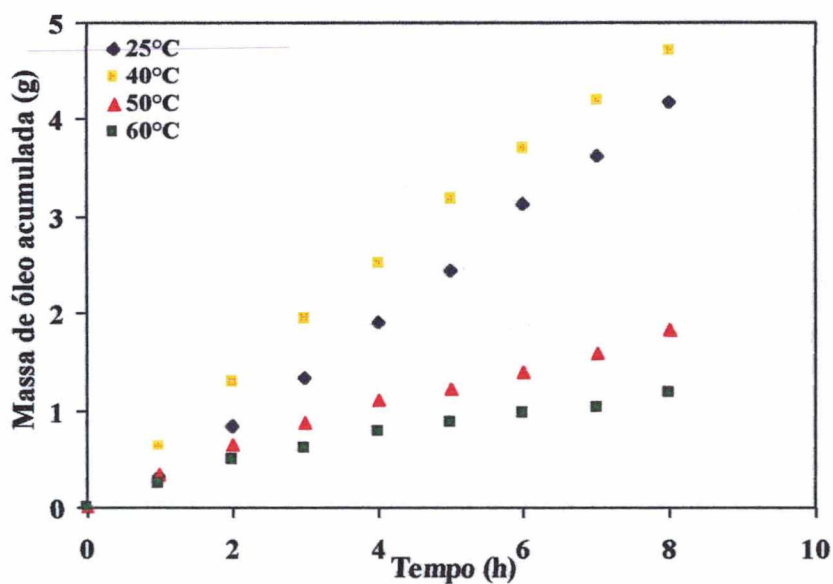
Na figura 4.3 está apresentada a massa de óleo acumulada à temperatura constante



**Figura 4.3** - Curvas de extração à temperatura constante (40°C)

Na Figura 4.3 observa-se que à temperatura constante (40°C), com os experimentos realizados neste trabalho, aumentando a pressão aumenta a massa de óleo acumulada, logo a solubilidade aumenta, coincidente com os resultados de SHEN (1996).

A Figura 4.4 apresenta a massa de óleo acumulada à pressão constante



**Figura 4.4** - Curvas de extração à pressão constante (200 bar)

À mesma pressão como mostra Figura 4.4, a solubilidade aparente aumenta com a temperatura até 40°C e partir daí diminui. A porcentagem de óleo extraída neste trabalho, na pressão de 200 bar, aumentou com a temperatura até 40°C, depois diminuiu, resultado que também coincide com os obtidos por SHEN (1996). O aumento da solubilidade, influencia na porcentagem de óleo extraída, nas mesmas condições.

Os experimentos apresentados na Tabela 4.3 foram realizados em oito horas de extração e em duplicata, como descrito na seção 3.4.1, sendo que todos os extratos foram coletados em tubos de ensaio. Logo após as coletas, todos os tubos de ensaio com os extratos foram cobertos com papel alumínio e armazenados em freezer (-18°C).

Também foram realizados experimentos com 12 e 15 horas de extração, para avaliar a porcentagem de óleo extraído procurando extrair até a exaustão em condições diferentes: 200 bar e 40°C e 250 bar e 40°C. Na Figura 4.5 estão apresentadas as curvas de extração dos experimentos realizados com 15 horas.

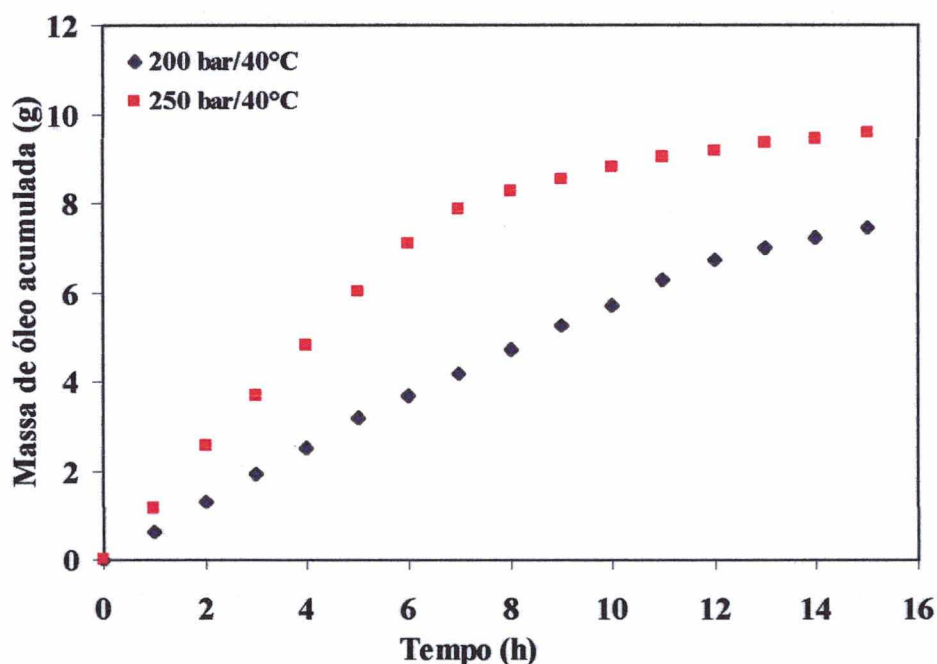


Figura 4.5 - Extrato total obtido por ESC-15 horas de extração

Conforme Figura 4.5, aumentando o tempo de extração nas mesmas condições de operação, aumentou o rendimento em óleo. Nestes experimentos só foi efetuada uma coleta, após transcorrido o período determinado para a extração.

Através do programa computacional SAS foram determinadas as solubilidades do óleo de farelo de arroz nas seguintes condições: 200 bar, 40°C; 200 bar 25°C; 250 bar e 40°C, apresentados em anexo, no apêndice 3. Na Tabela 4.4 estão os resultados referentes às solubilidades obtidas através do programa computacional SAS.

**Tabela 4.4** - Solubilidade do óleo de farelo de arroz obtido por ESC

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Solubilidade (g óleo/kgCO <sub>2</sub> )
25	200	3,30
40	200	3,55
40	250	7,32

A partir dos resultados, verificou-se que a solubilidade do óleo de farelo de arroz parboilizado aumenta com o aumento da pressão e à mesma pressão é maior quando o óleo é obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Nos experimentos realizados com oito horas de extração, quando uma única coleta do óleo era efetuada após transcorrido o tempo determinado, a análise cromatográfica (HPLC) apresentou quantidade de tocóis inferior às quantidades acumuladas nas amostras coletadas em intervalos de uma hora. Resultados similares ocorreram também com os extratos obtidos em períodos de 15 e 8 horas de extração realizados nas mesmas condições (200bar, 40°C). Estes resultados podem ter ocorrido devido ao longo tempo de exposição dos extratos à temperatura ambiente, e a luz (coletas eram realizadas em tubos de ensaio), fatores que poderiam influenciar a estabilidade dos tocóis conforme descrito na literatura (BRAMLEY et al., 2000). Quanto maior o tempo de exposição do óleo de farelo de arroz, menor a quantidade de tocóis detectada na análise cromatográfica (HPLC).

Foram selecionados os experimentos com maiores rendimentos em óleo, e estes foram avaliados quanto à composição de tocóis, através de HPLC, conforme descrito na seção 3.5.2. A composição de tocoferóis e tocotrienóis, dos óleos obtido por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e subcrítico, está apresentada na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5** – Composição de tocóis nos óleos extraídos na 1ª etapa.

Tocóis	Massa (mg/100g)					
	Condições extração P (bar) / T (°C)					
	150 / 25	150 / 40	200 / 25	200 / 40	250 / 25	250 / 40
$\alpha$ -tocoferol	3,32	5,48	5,21	179,00	5,54	2,67
$\beta$ -tocoferol	0,00	0,00	0,00	1,21	0,00	0,00
$\gamma$ -tocoferol	1,32	2,49	1,71	54,67	2,65	0,00
$\delta$ -tocoferol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total tocoferol	4,64	7,97	6,92	243,96	8,19	2,67
$\alpha$ -tocotrienol	1,94	0,99	2,14	96,16	2,57	6,81
$\beta$ -tocotrienol	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00	0,00
$\gamma$ -tocotrienol	26,50	78,40	95,51	587,92	45,82	50,73
$\delta$ -tocotrienol	0,00	4,23	7,72	19,38	1,87	2,60
Total tocotrienol	31,21	83,62	105,37	703,46	50,26	60,14
Total tocóis	35,85	91,59	112,30	939,13	58,45	62,81

Conforme os resultados apresentados na Tabela 4.5, apesar do maior rendimento em óleo ser na condição de temperatura e pressão mais elevadas (250 bar, 40°C), conforme Tabela 4.3, a maior pressão não é a melhor condição para extrair os tocóis, pois na condição de 200 bar e 40°C a porcentagem de extração de tocóis foi mais elevada. Este resultado está de acordo com MUÑOZ (1999) que relatou uma extração de 98% de tocoferóis de germe de trigo extraídos nas condições de 200 bar e 40°C em 3 horas, com uma vazão de CO<sub>2</sub> 1,5 L.min<sup>-1</sup>. Os cromatogramas dos experimentos citados encontram-se na apêndice 1.

Neste trabalho os experimentos foram realizados com oito horas de extração, com vazão média de 1,5 L.min<sup>-1</sup>, considerando as observações e conclusões citadas por MUÑOZ (1999), além de levar em consideração o alto teor de lipídios no farelo de arroz (Tabela 4.1), facilmente acessível à extração.

Observa-se que todos experimentos (ESC) foram realizados à temperatura de 25°C, condição subcrítica para o solvente, e à temperatura de 40°C, condição supercrítica para o solvente, à mesma pressão e conclui-se que os tocóis são mais solúveis em CO<sub>2</sub> supercrítico.

O óleo de farelo de arroz foi obtido por ESC e por extração convencional com hexano, conforme descrito na seção 3.5.2 e os respectivos extratos foram submetidos a HPLC para

determinação de tocoferóis na Tabela 4.6.e tocotrienóis. O resultado da análise cromatográfica está apresentado

**Tabela 4.6 - Composição de tocóis de extratos obtidos por extração convencional e ESC**

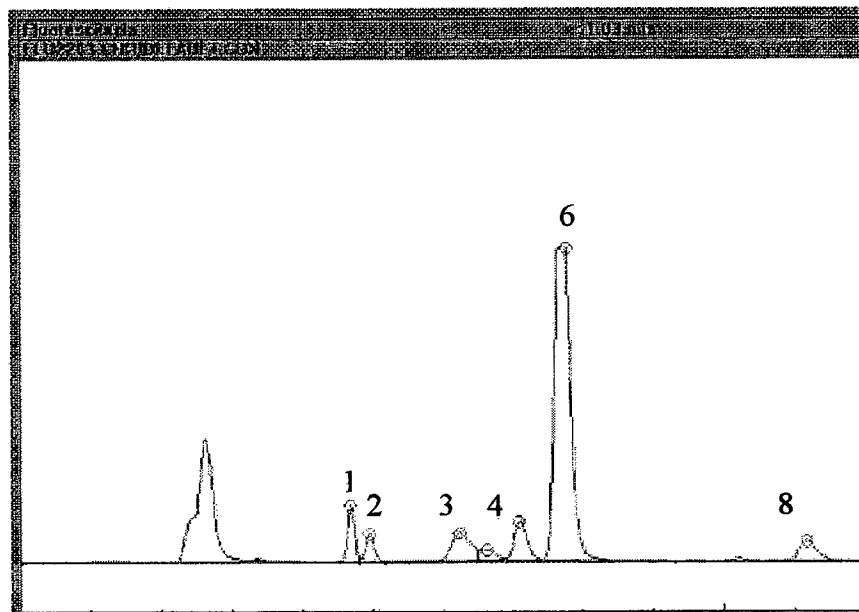
Componentes (Tocóis)	Convencional (mg/100g)	ESC - 200 bar/40°C (mg/100g)
$\alpha$ -tocoferol	5,86	6,24
$\beta$ -tocoferol	0,00	1,11
$\gamma$ -tocoferol	1,83	4,53
$\delta$ -tocoferol	0,00	0,00
<b>Total tocoferol</b>	<b>7,69</b>	<b>11,98</b>
$\alpha$ -tocotrienol	3,66	3,42
$\beta$ -tocotrienol	0,00	0,00
$\gamma$ -tocotrienol	39,37	53,42
$\delta$ -tocotrienol	1,46	2,82
<b>Total tocotrienol</b>	<b>44,50</b>	<b>59,66</b>
<b>Total tocóis</b>	<b>52,19</b>	<b>71,64</b>

Conforme dados na Tabela 4.6 na análise de tocóis através de HPLC, o óleo de farelo de arroz parboilizado, obtido por extração convencional com hexano, apresentou resultados inferiores em relação a quantidade de tocóis do óleo de farelo de arroz obtidos por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico (200 bar /40°C). Esta perda de tocóis na extração convencional pode ter ocorrido devido ao contato soluto/solvente orgânico, temperatura de extração mais elevadas em relação à temperatura utilizada na ESC, além do maior tempo de exposição do extrato a temperatura ambiente.

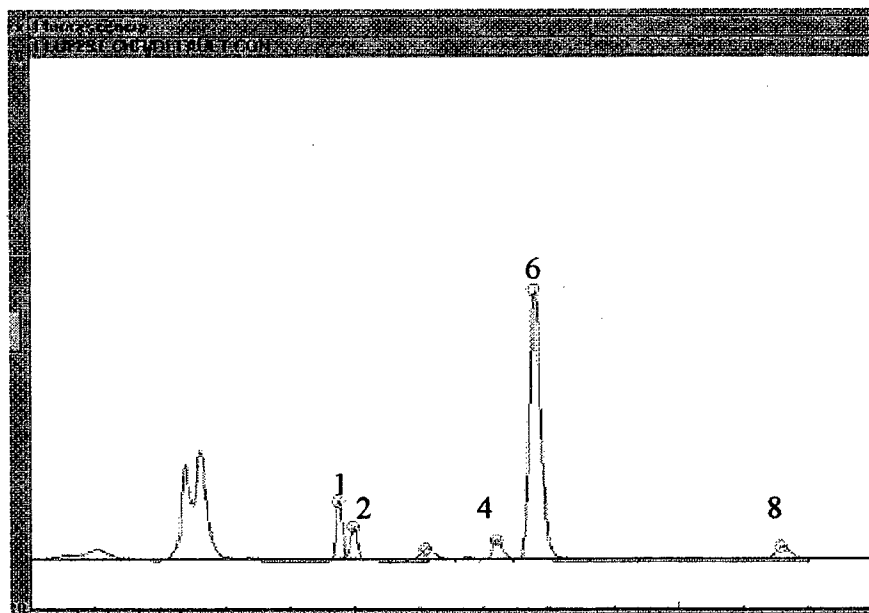
Foi verificado que em qualquer condição de extração com CO<sub>2</sub> denso, seja supercrítico ou subcrítico, ou ainda extração convencional, a quantidade de tocotrienóis é sempre maior, em relação a quantidade de tocoferóis, destacando-se sempre em qualquer condição, o  $\gamma$ -tocotrienol..

Na Figura 4.6 e Figura 4.7 estão apresentados respectivamente os resultados das análises cromatográficas (HPLC) do extrato obtidos por ESC (200bar, 40°C) e do extrato obtido por extração convencional com hexano.





**Figura 4.6-Cromatograma (HPLC)do óleo obtido por ESC (200bar/40°C, 15h).**



**Figura 4.7-Cromatograma (HPLC) do óleo obtido por extração convencional (hexano).**

Comparando os cromatogramas apresentados na Figura 4.6 e 4.7 pode-se constatar que a quantidade de tocóis é superior no extrato obtido por ESC, sendo que nos dois extratos o  $\gamma$ -tocotrienol se destaca em maior quantidade.

Os picos destacados nas Figuras 4.6 e 4.7 estão identificados conforme Tabela 2.9.

Na Tabela 4.7 está apresentada a composição dos isômeros de tocoferóis e tocotrienóis no óleo obtido por ESC (200 bar / 40°C) quando foram realizadas coletas em intervalos de 1 hora extração.

**Tabela 4.7 - Composição de tocois em intervalos de 1 hora (200 bar e 40°C).**

Tocóis/Tempo	Massa (g/100g)							
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
$\alpha$ -tocoferol	22,17	27,18	25,95	26,16	27,22	25,00	5,44	19,94
$\beta$ -tocoferol	0,00	0,00	0,56	0,00	0,00	0,64	0,00	0,00
$\gamma$ -tocoferol	6,80	7,86	7,42	7,34	7,86	7,68	1,24	8,43
$\delta$ -tocoferol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\alpha$ -tocotrienol	12,93	0,00	15,34	15,68	16,30	15,93	3,08	16,86
$\beta$ -tocotrienol	0,00	0,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\gamma$ -tocotrienol	106,13	88,03	89,03	92,73	92,79	95,87	23,31	0,00
$\delta$ -tocotrienol	3,01	3,12	3,04	3,13	3,42	3,31	0,32	0,00
<b>Total</b>	<b>151,04</b>	<b>126,90</b>	<b>141,34</b>	<b>145,04</b>	<b>147,59</b>	<b>148,43</b>	<b>33,39</b>	<b>45,23</b>
<b><math>\gamma</math>-tocotrie/total</b>	<b>0,70</b>	<b>0,69</b>	<b>0,63</b>	<b>0,64</b>	<b>0,63</b>	<b>0,64</b>	<b>0,70</b>	<b>0,00</b>

Na condição de 200bar e 40°C, onde foi encontrada a maior quantidade de tocóis, acompanhando a extração de tocoferóis e tocotrienóis, pode-se verificar pela Tabela 4.7 que a soma das massas dos isômeros do tocotrienol se encontram em quantidades muito superiores até a sétima hora de extração, destacando-se o  $\gamma$ -tocotrienol. Observa-se também que a fração de  $\gamma$ -tocotrienol extraída é superior em relação a qualquer um dos isômeros (tocóis) até a sétima hora. Na oitava hora já havia esgotada a extração dos isômeros,  $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\delta$ -tocotrienol apenas o isômero  $\alpha$ -tocotrienol continuava sendo extraído. A maioria dos óleos vegetais não apresentam em sua composição tocotrienóis, como é o caso do óleo de oliva, soja e girassol enquanto que os óleos de palma e de germe de trigo contém tocoferóis e tocotrienóis (Tabela 2.9). O óleo de farelo de

arroz parboilizado obtido neste trabalho contém tocoferóis e tocotrienóis, sendo tocotrienóis em quantidades superiores, destacando-se o  $\gamma$ -tocotrienol, característica similar ao óleo de palma.

O objetivo principal deste trabalho era a obtenção de frações enriquecidas de tocoferol e/ou tocotrienol e como pode ser observada na Tabela 4.5 a maior quantidade de tocotrienóis foi obtida com os experimentos realizados à pressão de 200 bar. A temperatura também influenciou a extração de tocotrienóis, sendo que o melhor resultado foi obtido a 40°C. A partir desses resultados adotou-se como pressão de extração 200 bar mas foram testadas as duas temperaturas (25 e 40°C) na etapa seguinte, com dois separadores em série.

#### 4.3.2 ETAPA 2 Experimentos realizados com separadores em série

Nesta etapa já estavam determinados portanto o tempo de extração, a vazão do solvente, a massa de farelo de arroz utilizada por experimento, além das condições de temperatura e pressão de extração fixadas doravante em 200 bar e 40°C (melhor condição), e 200 bar e 25°C para avaliar a possibilidade de separação de tocóis com dois separadores em série em diferentes condições de temperatura e pressão nos separadores. As condições de temperatura e pressão nos separadores estão apresentadas na Tabela 3.2 (isotermicamente) e Tabela 3.3 (diferentes condições de temperatura e pressão). Os experimentos que foram realizados com dois separadores em série isotermicamente (Tabela 3.2), serviram apenas para verificar a possibilidade de regular manualmente as válvulas entre os separadores e verificar a possibilidade das pressões entrarem em regime permanente numa situação real.

Os experimentos realizados na condição supercrítica (E1, E2, E3) e na condição subcrítica (E4, E5, E6) e as respectivas porcentagens em óleo estão apresentadas na Tabela 4.8

**Tabela 4.8** - Condições de temperatura e pressão e fração mássica dos experimentos realizados com dois separadores em série.

Experimento	Extração		Separador 1			Separador 2		
	T (°C)	P (bar)	T(°C)	P(bar)	Massa (%)	T(°C)	P(bar)	Massa(%)
E1	40	200	25	100	62,12	2	25	37,87
E2	40	200	40	100	82,18	2	25	17,76
E3	40	200	25	150	78,44	2	25	21,44
E4	25	200	25	100	74,19	2	25	21,46
E5	25	200	40	100	82,94	2	25	16,89
E6	25	200	25	150	54,48	2	25	45,51

Conforme apresentado na Tabela 4.8 as massas acumuladas nos dois separadores, em todas as condições de temperatura e pressão não apresentaram nenhuma peculiaridade, ou seja a extração ou a separação realizada com CO<sub>2</sub> no estado supercrítico ou subcrítico, não apresentam diferenças significativas, em termos de rendimento de óleo.

Todos os extratos obtidos nos experimentos realizados segundo a Tabela 4.8 foram analisados por HPLC, através do método padrão descrito na seção 4.2, para a quantificação da porcentagem de tocóis. Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados da análise HPLC das frações coletadas nos dois separadores.

**Tabela 4.9** Composição de tocóis nas frações de óleo coletadas nos dois separadores.

Experimento	Separador 1 (mg/100g)			Separador 2 (mg/100g)		
	Tocoferol	Tocotrienol	Total	Tocoferol	Tocotrienol	Total
E1	5,72	32,32	38,04	0,85	11,63	12,48
E2	0,00	4,88	4,88	0,00	0,00	0,00
E3	7,40	24,10	31,50	0,00	0,00	0,00
E4	0,00	8,66	8,66	0,50	10,23	10,73
E5	0,00	6,85	6,85	0,00	1,08	1,08
E6	2,73	23,52	26,26	5,64	24,32	29,97

Sendo que E1, E2, E3, são os experimentos realizados à pressão de extração 200bar e temperatura de extração 40°C e E4, E5, E6 são os experimentos realizados à pressão de 200bar e temperatura de 25°C e para os separadores as mesmas condições de temperatura e pressão citadas na Tabela 4.8.

Uma característica importante é que, na extração com separadores, assim como na extração em um único estágio, os isômeros do tocotrienol se destacam em quantidades superiores, e portanto se depositam nos separadores também em quantidade superior em relação aos isômeros do tocoferol.

Frações de óleo com características e propriedades distintas eram depositadas nos dois separadores. As condições de temperatura e pressão de extração e de separação adotadas nos experimentos com separadores, influenciavam a solubilidade dos componentes do óleo de farelo de arroz, e é o que determinava as características, propriedades e quantidades depositadas nos

separadores. Na literatura encontram-se dados de solubilidade para tocoferóis em determinadas condições de temperatura e pressão em CO<sub>2</sub> mas especificamente para tocotrienóis não se tem dados disponíveis.

Nos experimentos E1, E2, E3, percebe-se uma maior tendência dos tocóis de se depositarem no separador 1, sendo que em E2 e E3 a fração de tocóis coletada no segundo separador foi igual a zero. Os cromatogramas dos experimentos realizados com dois separadores em série encontram-se no apêndice 1 deste trabalho.

A condição do experimento E3, foi a que mais se destacou, pois apresentou a maior capacidade para depositar (ou separar) uma única fração de tocoferóis e tocotrienóis no separador 1. Apesar do experimento E2 também resultar em uma fração considerável de tocóis no separador 1 e zero no separador 2 a quantidade foi inferior a fração coletada no separador 1 do experimento E3. Nos dois casos, os isômeros do tocotrienol se destacaram em quantidades superiores, quando comparados à quantidade de tocoferol.

A fração coletada de tocotrienóis no separador 1 do experimento E1 foi significativa, mas no separador 2 também foi coletado tocotrienóis, assim o E1 não apresentou resultado relevante.

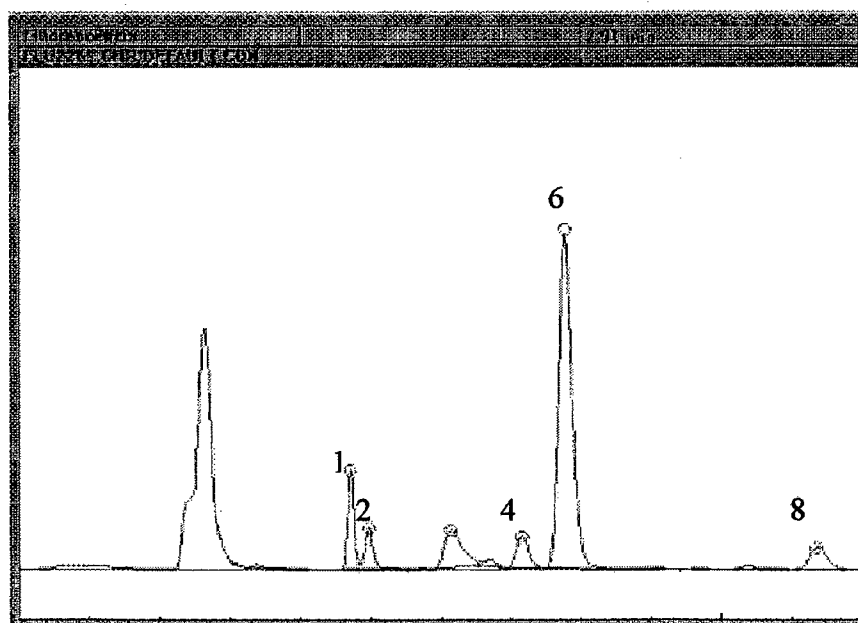
Nos experimentos E4, E5, e E6 quando a extração é realizada com CO<sub>2</sub> subcrítico quantidades de tocóis são coletadas nos dois separadores. No E6 são coletadas quantidades significativas, mas similares nos dois separadores, logo não se destaca por não separar uma fração específica. No experimento E4 quantidades similares foram coletadas nos dois separadores.

A composição dos isômeros de tocoferóis e tocotrienóis nos experimentos realizados a 200 bar e 40°C (E3) e 200 bar e 25°C (E6) está apresentada na Tabela 4.10. Nos dois experimentos o isômero  $\gamma$ -tocotrienol se destaca em maior quantidade comparada com os outros isômeros, seja de tocoferol ou de tocotrienol, sendo que no experimento E3 se deposita no primeiro separador e no experimento E6 se deposita em quantidade superior em relação ao experimento E3, mas distribuídos nos dois separadores.

**Tabela 4.10** – Composição dos isômeros do tocoferol e tocotrienol nos experimentos E3 e E6.

Componentes	Experimento 3 - E3		Experimento 6 - E6	
	Separador1	Separador2	Separador1	Separador2
$\alpha$ tocoferol	6,00	0,00	1,96	4,55
$\beta$ Tocoferol	0,00	0,00	0,00	0,00
$\gamma$ Tocoferol	0,00	0,00	0,77	1,09
$\delta$ tocoferol	0,00	0,00	0,00	0,00
$\alpha$ tocotrienol	2,70	0,00	1,79	2,31
$\beta$ tocotrienol	0,00	0,00	0,00	0,00
$\gamma$ tocotrienol	20,20	0,00	20,44	20,15
$\delta$ tocotrienol	1,20	0,00	1,28	1,86
Total tocóis	31,50	0,00	26,26	29,97

Nas Figuras 4.8 (a), (b) e 4.9 (a), (b) são mostrados os cromatogramas obtidos com os extratos resultantes dos experimentos E3 e E6, sendo a diferença entre eles apenas as condições de extração, utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico e subcrítico respectivamente. As condições utilizadas nos separadores neste caso foram às mesmas. Conforme cromatograma, Figura 4.8 (b), verifica-se que no separador 2 nenhum isômero (tocoferol ou tocotrienol) foi identificado.

**Figura 4.8 (a)** - Cromatograma (HPLC) do extrato do experimento E3 obtido no separador 1.

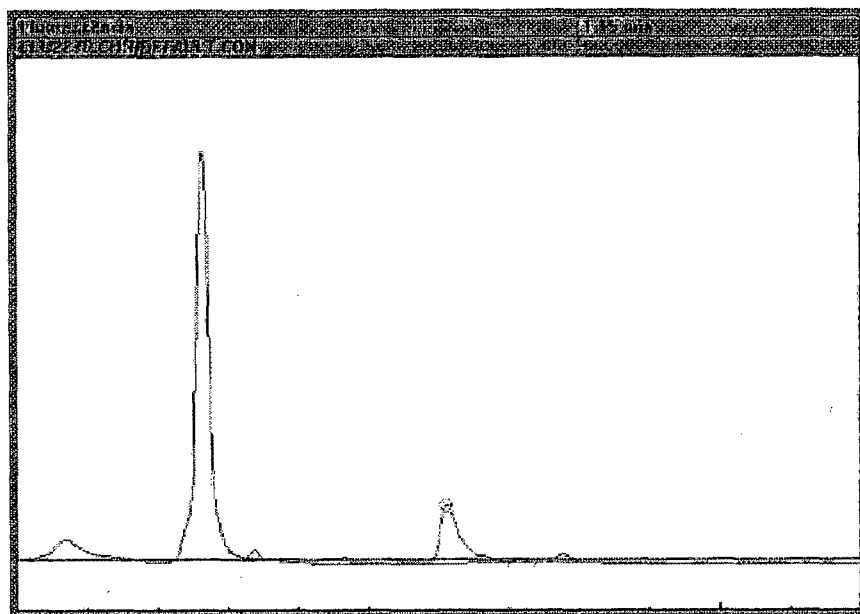


Figura 4.8 (b) - Cromatograma (HPLC) do extrato do experimento E3 obtido no separador 2.

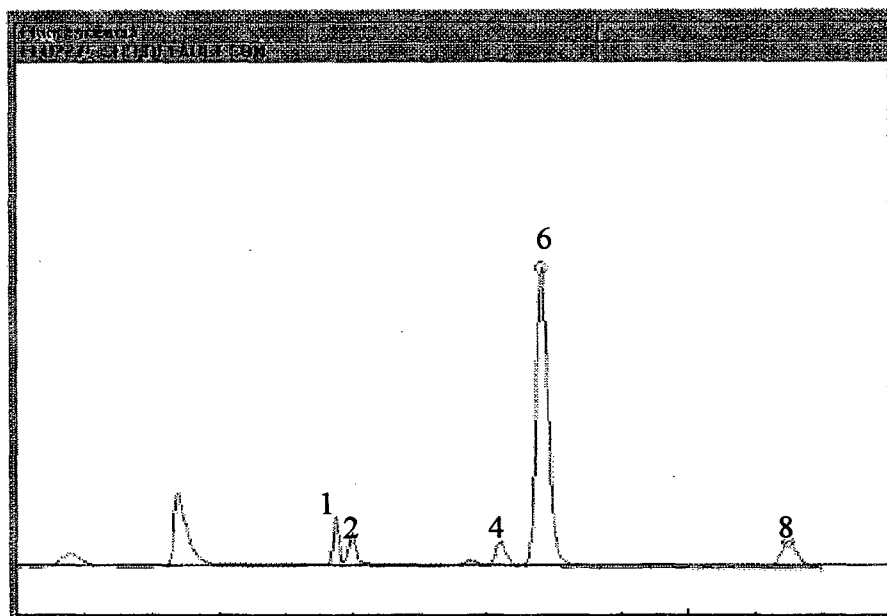
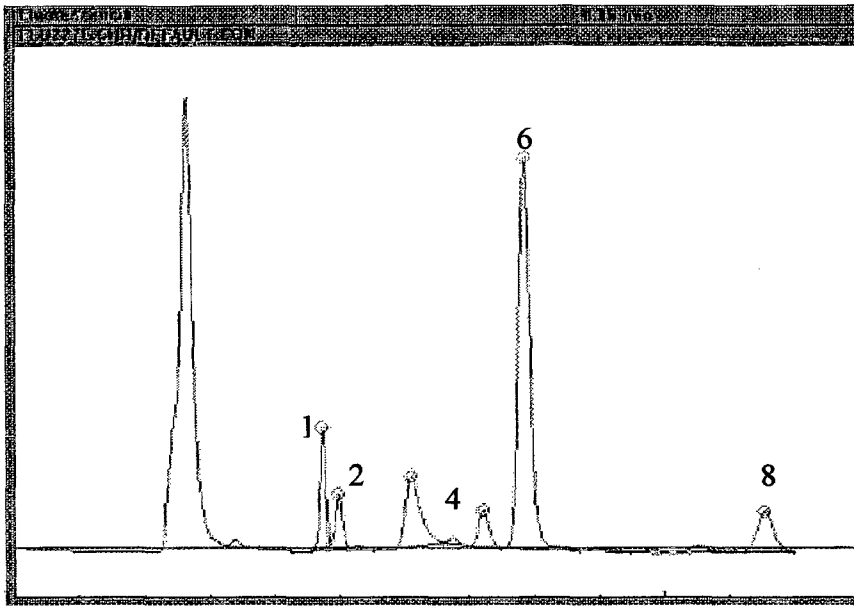


Figura 4.9 (a) - Cromatograma (HPLC) do extrato do experimento E6 obtido no separador 1.



**Figura 4.9 (b)** - Cromatograma (HPLC) do extrato do experimento E6 obtido no separador 2.

Os picos destacados nos cromatogramas nas Figuras 4.8 (a), 4.8 (b) e Figuras 4.9 (a) e 4.9 (b) estão identificados conforme Tabela 2.9.

Conforme resultados apresentados na Tabela 4.9, quando a extração foi realizada com  $\text{CO}_2$  supercrítico (200 bar,  $40^\circ\text{C}$ ) uma fração enriquecida de tocoferóis e tocotrienóis foi depositada no separador 1, sendo que nos experimentos E2 e E3 não foi detectada a presença de tocóis no separador 2, conforme análise cromatográfica (apêndice 1). Quando a extração foi realizada com  $\text{CO}_2$  subcrítico (200 bar,  $25^\circ\text{C}$ ) houve um maior rendimento de tocóis mas não ocorreu a separação de uma fração enriquecida em nenhum dos separadores. Este resultado está de acordo com as pesquisas de ILLES et al., (2000), quando da extração de óleo de semente de coentro com  $\text{CO}_2$  supercrítico e subcrítico, onde concluiu que: “enquanto as condições supercríticas são essenciais para completa extração dos óleos essenciais, as condições subcríticas com  $\text{CO}_2$ , e com  $\text{CO}_2$  mais propano são suficientes para extração de tocoferóis e triglicerídios”.

Neste trabalho as condições de temperatura e pressão de extração é que definiram a separação da fração enriquecida de tocóis. Observou-se que nas duas condições de extração adotadas (200 bar,  $40^\circ\text{C}$  e 200 bar e  $25^\circ\text{C}$ ) nos experimentos realizados com dois separadores em



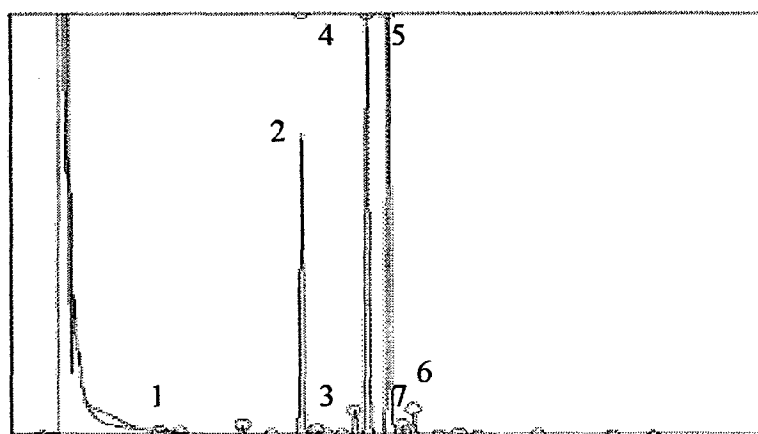
série, os tocoferóis e os tocotrienóis foram extraídos, mas só constatada a separação de uma fração enriquecida de tocóis quando da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico (200 bar, 40°C).

#### 4.2. Composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz

Conforme descrito na seção 3.5.3 a determinação de ácidos graxos foi realizada através de cromatografia gasosa (CG). Os resultados são apresentados na Tabela 4.11 e Figura 4.9.

**Tabela 4.11** Composição de ácidos graxos do óleo de farelo de arroz parboilizado

Ácido graxo	Porcentagem	Identificação
1-C14:0	0,55	Mirístico
2-C16:0	22,36	Palmítico
3-C18:0	1,52	Estearico
4-C18:1	39,30	Oleico
5-C18:2	33,86	Linoléico
6-C18:3	1,85	Linolênico
7-C20:0	0,56	Araquídico



**Figura 4.10** Cromatograma (CG) obtido com óleo de farelo de arroz resultante da ESC (200bar, 40°C).

Os ácidos graxos: mirístico, palmítico, esteárico e araquídico são saturados e os ácidos graxos oléico, linoléico e linolênico, são insaturados. Sendo assim óleo de farelo de arroz contém quantidade superior de ácido graxo insaturado em relação ao saturados.

O baixo conteúdo da ácido linolênico, aliado ao alto teor de antioxidantes, no óleo de farelo de arroz parboilizado, assegura-lhe alta estabilidade, retardando a rancidez e o aparecimento de sabores indesejáveis (MORETO & FETT, 1998). O óleo de farelo de arroz parboilizado possui também elevados índices de ácido linoléico, que é um ácido graxo essencial, que favorece a absorção e disponibilidade para uso no organismo.

## 5 CONCLUSÕES

O farelo de arroz parboilizado apresenta uma quantidade apreciável de lipídios, cerca de 26,28 %, facilmente acessível à extração. As partículas de farelo com aproximadamente 0,22 mm de diâmetro, apresentam uma boa interação com o solvente utilizado, apresentando alta solubilidade nas condições de 200 bar e 40°C.

Na primeira etapa conclui-se que:

1-A influência da pressão na solubilidade do óleo de farelo de arroz parboilizado foi mais acentuada do que a temperatura.

2-À pressão constante, a porcentagem de óleo extraída aumentou com o aumento da temperatura até 40°C, diminuindo posteriormente. À temperatura constante, a porcentagem de óleo extraída aumentou com a pressão.

3-Na pressão de 250 bar e temperatura de 40°C foi a condição em que se extraiu a maior porcentagem de óleo. Como foi determinado, nesta condição, o óleo de farelo de arroz apresentou maior solubilidade.

4-Foram obtidas 939,13 mg de tocóis / 100g de óleo na condição de 200 bar e 40°C, sendo considerada neste trabalho a melhor condição para extrair óleo de farelo de arroz enriquecido com tocoferol/tocotrienol.

5-A porcentagem de tocoferol/tocotrienol encontrada no óleo obtido por ESC (200bar 40°C) foi superior a do óleo obtido por extração convencional e do óleo obtido com CO<sub>2</sub> subcrítico (200 bar e 25°C). Assim pode-se admitir que os tocóis são mais solúveis em CO<sub>2</sub> supercrítico do que em CO<sub>2</sub> líquido.

6-O óleo de farelo de arroz obtido em diferentes condições de temperatura e pressão propostas neste trabalho apresentou quantidade de tocotrienol superior a tocoferol, destacando-se sempre em maior proporção o  $\gamma$ -tocotrienol

Na segunda etapa conclui-se:

1-Quando ocorreram mudanças de estado físico do CO<sub>2</sub>, devido à variação das condições de temperatura e pressão, de supercrítico para subcrítico, quantidades maiores de tocóis eram depositadas nas mesmas condições de operação nos separadores.

2-No experimento E3 separou-se uma fração única, enriquecida de tocóis no separador 1, sendo o  $\gamma$ -tocotrienol em quantidade superior, pode ser que este componente seja mais solúvel nas condições de operação adotada para o experimento 3. A brusca mudança de estado físico do solvente, com a pequena variação da pressão no primeiro separador podem ter influenciado na separação.

3-O conhecimento da solubilidade na fase fluida e na fase vapor é fundamental para separação de frações enriquecidas de tocóis.

O óleo de farelo de arroz é diferente da maioria dos óleos vegetais pois apresenta maior quantidade de tocotrienóis em relação aos tocoferóis. Apresenta similaridades com o óleo de palma, que contém quantidades consideráveis de tocotrienóis. Contém baixa porcentagem de ácido linolênico o que lhe confere maior estabilidade. O óleo de farelo e arroz é fonte natural dos constituintes da vitamina E, tocoferóis e tocotrienóis, que atuam como danificadores dos radicais livres e desenvolvem um papel protetor no envelhecimento celular, arteriosclerose e câncer

Os resultados deste trabalho demonstram a viabilidade do processo, possibilitando a utilização do farelo de arroz parboilizado, matéria-prima de baixo custo, abundante, considerada resíduo industrial, para obtenção de produto de alto valor agregado, utilizando extração supercrítica, uma tecnologia limpa.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHI, Y.; LU, B. C.-Y. Supercritical fluid extraction with CO<sub>2</sub> and ethylene. **Fluid Phase Equilibria**, n.14, p. 147, 1983.
- ADEGOKE, G. O.; KUMAR, M. V.; KRISHNA, A. G. G.; VARADARJ, M. C.; SAMBAIAH, K.; LOKESH, B. R. Antioxidant and lipid oxidation in foods—A critical appraisal. **Journal Food Science Technology**, V. 35, n. 4, p. 283-298, 1998.
- ARAÚJO, J. M. **Química de Alimentos—teoria e prática**, 2º edição, Editora UFV, cap. 17, 1999.
- AZZI, A.; STOCKER, A. Vitamina E: non-antioxidant roles. **Progress in Lipids Research**, V. 39, p. 231-255, 2000.
- BALL, G. F. M. Fat-soluble vitamin assays in food analysis. A comprehensive review Elsevier Science Publishers Ltd, p 235-243, 1988.
- BHARATH, R.; INOMATA, H.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Phase equilibrium study for separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, V. 81, p. 307-320, 1992.
- BORIN, J. H. Efeitos da adição de diferentes níveis de farelo de arroz desengordurado em rações para suínos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, V. 17, n. 6, p. 552-561, 1998.
- BRADY, J. A.; SHAIKH, N. B. Rice bran oil and subsequent isolation of various micronutrients. **Inform**, 10:S32, 1999.
- BRAMLEY, P. M.; ELMADFA, I.; KAFATOS, A.; KELLY, F. J.; MANIOS, Y.; ROXBOROUGH, H. E.; SCHUCH, W.; SHEEHY, P. J. A.; WAGNER, K-H. Review Vitamin E. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, V. 80, p. 913-938, 2000.
- BRUNNER, G. **Gas Extraction: an introduction to the fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation processes**. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, Vol. 4, p. 385, 1994.

- CALAME, J. P.; STEINER, R. CO<sub>2</sub> extraction in the flavor and perfumery industries. **Chemistry and Industry**, V. 19, p. 300-402, 1982.
- CARRION, J. G. & LOPEZ, J. O farelo de arroz integral em substituição ao milho na alimentação de frangos de corte. **Revista da Sociedade Brasileira Zootecnia**, V. 18, n. 4, p. 320-326, 1989.
- CARROL, L. E. Function properties and applications of stabilized rice in bakery products. **Food Technology**, V. 52, n. 8, p. 74-76, 1990.
- CERT, A.; MOREDA, W.; PÉREZ-CAMINO, M. C. Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. **Journal of Chromatography A**. V. 881, p. 131-148, 2000.
- CHRASTIL, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. **Journal of Physical Chemical**, V. 86, p. 3016-3021, 1982.
- CORTESI, A.; KIKIC, I. ; ALESSI, P.; TURTOI, G. ; GARNIER, S. Effect of chemical structure on the solubility of antioxidants in supercritical carbon dioxide: experimental data and correlation. **The Journal of Supercritical Fluids**, V. 14, p. 139-144, 1999.
- DECKERE, E. A. M. & KORVER, O. Minor constituents of rice bran oil as functional food. **Nutrition Reviews**, V. 54. p. 120S-126S, 1996.
- DEL VALLE, J. M.; AGUILERA, J. M. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub>. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, V. 27p.1551-1553, 1988.
- DORKO, C. Antioxidants used in foods. **Food Technology**. V. 48, p. 33, 1994. In BANNWART, G. C. M. C. & TOLEDO, M. C. F. Aspectos toxicológicos dos antioxidante BHA, BHT, e TBHQ. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, V. 33 n. 2 p. 245-255, 1999.
- DUNFORD, N. T.; KING, J. W. Phytosterol enrichment of rice bran oil by a supercritical carbon dioxide fractionation technique. **Journal of Food Science**, V. 65, p. 1395-1399, 2000.

- DUNFORD, N. T.; KING, J. W. Thermal gradient deacidification of rice bran oil utilizing supercritical carbon dioxide. **Journal of the American oil Chemical Society**, V 78, (2) p. 121-125, 2001.
- DURAN, R. M. Padilla. Atividade antioxidante de los compuestos fenolicos. **Grasas y Aceites**, V. 44, n. 2, p. 102 -106, 1993.
- ENDALKACHEW SAHLE-DEMISSIE. Fractionation of glycerides using supercritical carbon dioxide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, V. 36, p.4906-4913, 1997.
- EPAGRI – EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DE SANTA CATARINA. **Sistema de produção de arroz irrigado em Santa Catarina**. Florianópolis. p. 13-16, 1998.
- ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, G. Extraction of olive husk oil with compressed carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, V. 6, p. 91-94, 1993.
- FRANÇA, L. F. **Estudo do aproveitamento dos carotenos das fibras resultantes da prensagem da indústria do óleo de palma, pela extração com CO<sub>2</sub> supercrítico**. Campinas, 1999, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.
- GIMENO, E.; CASTELLOTE, A. I.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M.; DE LA TORRE, M. C.; LOPEZ-SABATER, M. C.. Rapid determination of vitamin E in vegetable oils by reversed-phase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, V 881, p. 251-254, 2000.
- GONÇALVES, M.; VASCONCELOS, A. M. P.; AZEVEDO, E. J. H. J. C.; NEVES, S.; M. NUNES DA PONTE, M. On the application of supercritical fluid extraction to the deacidification of olive oils. **Journal of the American oil Chemical Society**, V. 68, p.474, 1991.
- GONZALEZ, J. C.; VIEYTES, M. R.; BOTANA, A. M.; VIEITES, J. M.; BOTANA, L. M. Modified mass action law-based model to correlate the solubility of solids and liquids in entrained supercritical carbon dioxide. **Journal of Chromatography A**, V. 910, p. 119-124, 2001.
- GRAICHEN, W. G.; HUBER, L. Extração supercrítica de produtos naturais – A experiência de UHDE. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, V. 14, p.167-173, 1994.

GUIA RURAL PLANTAR. São Paulo, Editora Abril. p. 34-38, 1991.

IBÁÑEZ, E.; PALACIOS, J.; SEÑORÁNS, F. J.; SANTA-MARIA, G.; TABERA, J.; REGLERO, G. Isolation and separation of tocopherols from olive by-products with supercritical fluids. **Journal of the American oil Chemical Society**, V. 77, n. 2, p.187-190, 2000.

ICEPA – Instituto de Planejamento e Economia Agrícola de Santa Catarina. Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina 1998-1999. Secretaria Estadual de Desenvolvimento Rural e da Agricultura, Florianópolis. p. 26-29, 2000.

ICTA Arroz Parboilizado Disponível na Internet. . <http://www.orion.ufrgs.br/icta/agronom/arroz>  
20 de outubro de 2001.

ILLÉS, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L. THEN, M. Extraction of coriander seed oil by CO<sub>2</sub> and propane at super-and subcritical conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, V. 17, p. 177-186, 2000.

KIM, H. J S.; LEE, B.; PARK, K. A.; HONG, I. K. Characterization of extraction and separation of rice bran oil rich in EFA using SFE process. **Separation and Purification Technology**. V 15, p. 1-8, 1999.

KING, J. W.; LIST, G. R. **Supercritical fluid technology in oil and lipid chemistry**. AOCS Press, library of Congress cataloging-in-publication Data, 1996.

KUK, M. S.; DOWD, M. K. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of rice bran. **Journal of the American oil Chemical Society**, V. 75,n. 5, p. 623-628, 1998.

LLOYD, B. J.; SIEBENMORGEN, T. J.; BEERS, K. W. Effects of commercial processing on antioxidants in rice bran. **Cereal Chemists**, V. 77 (5), p. 551-555, 2000.

LUCIEN, F. P.; FOSTER, N. R. Solubilities of solid mixtures in supercritical carbon dioxide : a review. **The Journal of Supercritical Fluids**, V. 17, p. 111-134, 2000.

MADHAVI, D. L.; DESHPANDE, S. S.; SALUNKHE, D. K. **Food Antioxidants: Technological Toxicological and Health Perspective**, Ch3, p.65-193, 1995.



MADRUGA, M. S. & CAMARA, F. S. The chemical composition of "Multimistura" as a food supplement. **Food Chemistry**, V. 68, n. 1, p. 41-44, 2000.

MARKOM, M.; SINGH, H. HASAN, M. Supercritical CO<sub>2</sub> fractionation of crude palm oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, V. 20, p. 45-53, 2001.

McCASKILL, D. R. & ZHANG, F. Use of rice bran oil in foods. **Food Technology**, V. 53, n. 2, p. 50-53, 1999.

MEIER, U.; GROSS, F.; TREPP, C. High pressure phase equilibrium studies for the carbon dioxide/  $\alpha$ -tocoferol (vitamin E) system. **Fluid Phase Equilibria**, V. 92, p. 289-302, 1994.

MORETTO, .& FETT, R. **Tecnologia de óleos vegetais na indústria de alimentos**. Varela Editora e Livraria Ltda, São Paulo, capítulo 1, 1998.

MOURE, A.; CRUZ, J.M.; FRANCO, D.; DOMINGUEZ, M J.; SINEIRO, J.; DOMINGUEZ, H.; NUNEZ, M. J.; PARAJÓ J. C. . Natural antioxidants from residual sources. **Food Chemistry**, V. 72, p. 145-171. 2001.

MULTIMISTURA. **Complementação alimentar/ Preparando a multimistura**. Disponível na Internet. [http:// www.ricardokataoka.com](http://www.ricardokataoka.com). 17 de janeiro de 2000.

MUÑOZ, M. A. B.; GÓMEZ, A M.; OSSA, E. M. Optimización del proceso de extracción de tocoferol de germe de trigo con dióxido de carbono líquido y supercrítico. **Grasas y Aceites**, V.. 50, n.4, p. 275-279, 1999.

NILSSON, W. B.; GAUGLITZ, E. J.; HUDSON, J. K.Jr. Solubilities of methyl oleato, oleic acid, oleyl glycerols, and oleyl glycerol mixtures in supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of the American oil Chemical Society**, V. 68, p. 87, 1991.

NUTRI-RICE **Stabilized rice bran**. Disponível na Internet. <http://www.sullivanecreek.com/nutri-rice> 07 de outubro de 1999.

OHGAKI, K.; TSUKAHARA, I.; SEMBA, K.; KATAYAMA,T. A fundamental study of extraction with a supercritical fluid. Solubilities of  $\alpha$  tocoferol, palmitic acid, and tripalmitin in compressed carbon dioxide at 25°C and 40°C. **International Chemical Engineering**, V. 29, n. 2, p. 302-308, 1989.

- ORTHOEFER, F. T. Rice Bran Oil : Healthy Lipid Source. **Food Technology**, V. 50, p.62-64, 1996.
- PALMER, M. V.; TING, S. S. Applications for supercritical fluid technology food processing, **Food Chemistry**, V. 52, p. 345-352, 1995.
- PEREIRA, P. J.; GONÇALVES, M.; COTO, B.; AZEVEDO, G. A.;PONTE, M. N. Phase equilibria of CO<sub>2</sub> +dl-  $\alpha$ -tocoferol at temperatures from 292K to 323K and pressures up to 260Mpa. **Fluid Phase Equilibria**, V. 91, p. 133-143, 1993.
- PRAKASH, J. Rice bran protein: Properties and food uses. **Crit. Rev. Food Science**, V. 36, n. 6, p. 537-552, 1996.
- PRZYBYSKI, R.; CHUL LEE, Y. ; KIM, I-H Oxidative stability oils extracted with supercritical carbon dioxide. **Academic Press**, V. 31, p. 687-693, 1998.
- QURESHI, A. A.; BRADLOW, B. A.; SALSER, W. A.; BRACE, L. D. Novel tocotrienols of rice bran modulate cardiovascular disease risk parameters of hypercholesterolemic humans. **Nutritional Biochemistry**, V. 8, p. 290-298, 1997.
- RAHOMA, S. MOHAMED. Extração e fracionamento de produtos de ocorrência natural com fluidos supercríticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, V. 17, n. 4, p. 344-353, 1997.
- REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **The Journal of Supercritical Fluids**, V.10, p. 1-37, 1997.
- REVERCHON, E.; AMBRUOSI, A.; SENATORE, Isolation of peppermint oil using supercritical CO<sub>2</sub> extraction. **Flavor and Fragrance Journal**, V. 9, p. 19-23, 1994.
- RICE Specifications composition crude Rice Bran Oil (RBO). Disponível na Internet. . <http://www.oilseedssf.com/health/heal-rice.html> 12 de setembro de 2001.
- RICEPAG. Rice : in touch with you daily. Disponível na Internet. <http://www.txfb.org/rice> 07 de outubro de 1999.

- SAITO, N.; IKUSHIMA, Y.; HATAKEDA, K.; ITO, S.; ASANO, T.; GOTO, T. Fractional extraction of rice oil and its esters with supercritical carbon dioxide. **International Chemical Engineering**, V. 33, n. 2, p. 307-314, 1993.
- SANDERS, N. Food legislation and the scope for increased use near-critical fluid extraction operations in the food, flavoring and pharmaceutical industries. In: KING, M. B.; BOTT, T. R. **Extraction of natural products using near-critical solvents**. London: Chapman & Hall. P. 325. Cap. 2, p. 35-49, 1993.
- SAUNDERS, R. M. The properties of rice bran as a foodstuff. **Cereal Foods World**, V. 35, n. 7, p. 632-636, 1990
- SHEN, Z.; PALMER, M. V.; TING, S. S. T.; FAIRCLOUGH, R. J. Pilot scale extraction and fractionation of rice bran oil using supercritical carbon dioxide. **Journal of the American Oil Chemical Society**, V. 45, p. 4540-4544, 1997.
- SHEN, Z.; PALMER, M. V.; TING, S. S. T.; FAIRCLOUGH, R. J. Pilot scale extraction of rice bran oil with dense carbon dioxide. **Journal of the American Oil Chemical Society**, V. 44, p. 3033-3039, 1996.
- SILVA, F. T. P.; LIBERAL, E. M.; PESSOA, F. L. P.. Uso do fluido supercrítico na extração de produtos naturais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, V. 31, n. 1, p. 48-61, 1997.
- SILVA, M. A. **Caracterização dos farelo de arroz parboilizado e polido estabilizados termicamente**. Dissertação de mestrado, Ciências de Alimentos, UFSC, Santa Catarina, 2001.
- SIMÕES, P. C.; BRUNNER, G. Multicomponent phase equilibria of an extra -virgin oil in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, V. 9, n. 2, p. 75-81, 1996.
- SINDARROZ. **O arroz parboilizado de Santa Catarina**. Disponível na Internet. <http://www.sindarroz-sc.com.br> 08 de setembro 2001.
- SOUZA, G. A & LOPEZ, J. O farelo de arroz integral como fonte de fósforo em ração para frangos de corte. **Revista Sociedade Brasileira de Zootecnia**, V. 24, n. 1, p. 78-87, 1995.

- SOVOVA, H.; ZAREVÚCKA, M.; VACEK, M.; STRÁNSKY, K. Solubility of two vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub>. **The Journal of Supercritical Fluids**, V. 20, p.15-28, 2001.
- STAHL, E.; SCHULTZ,E.; MANGOLD, H. K. Extraction of seed oils with liquid and supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal Agricultural Food Chemistry**, V.28 p. 1153, 1980.
- TAYLOR, J. B.; RICHA, T. M.; WILHELM, C. L.;CHRYSAM, M. M.; OTTERBURN, M.; LEVEILLE, G. A. Rice bran oil antioxidant. US Patent n. 435704, 1996.
- THERIAUT, A.; CHAO, J. Z.; WANG, Q.; GAPOR, A.; ADELI, K.. Tocotrienol; A review of its therapeutic potential. **Clinical Biochemistry**, V. 32, p. 309-319, 1999.
- TILLY, K. D.; CHAPLIN, R. P.; FOSTER, N. R. Supercritical fluid of the triglycerides present in vegetable oils, **Separation Science and Technology**, V. 24, n. 4, p. 357-367, 1990.
- WANASUNDARA,U. N. & SHAHIDI, F. Antioxidant and pro-antioxidant activity of green tea extracts in marine oils. **Food Chemistry**, V. 63 p. 335-342, 1998.
- WEBERLING, F. & SCHWANTES, H. O. **Taxonomia Vegetal**. São Paulo, Editora Pedagógica e Universitária LTDA. p. 121-125, 1986.

## **7 APÊNDICES**

### **1-Apêndice 1**

**Cromatogramas**

### **2-Apêndice 2**

**Dados Experimentais da 1º Etapa**

### **3-Apêndice 3**

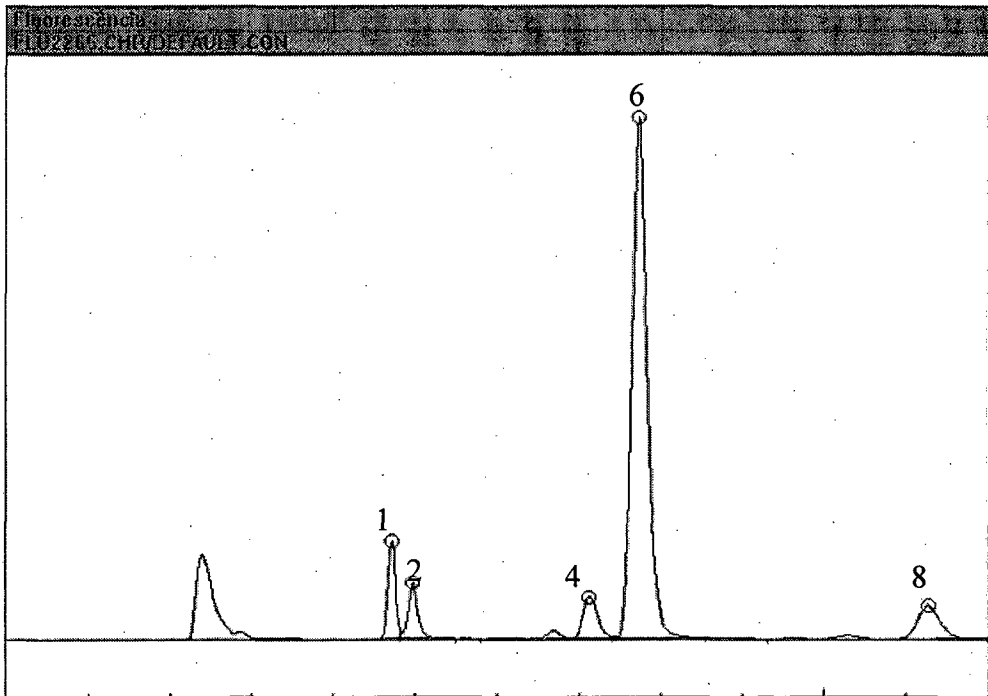
**Dados de solubilidade-SAS**

## **APÊNDICE 1 Cromatogramas**

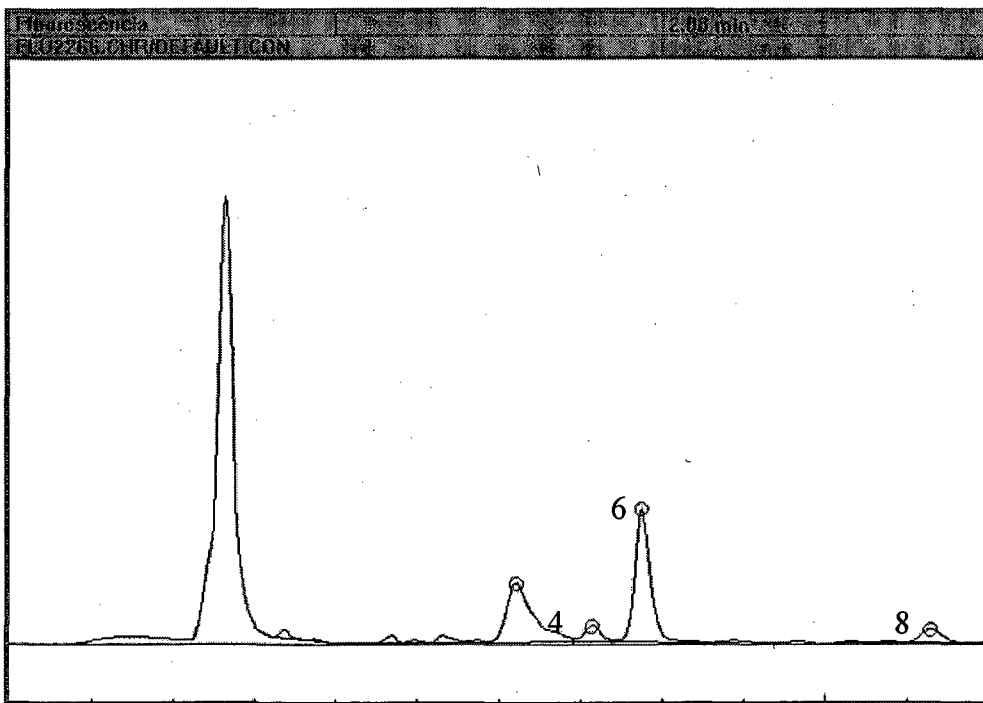
Cromatogramas dos extratos obtidos por

- 1-ESC (com dois separadores em série)
- 2-ESC (em um único estágio de separação).
- 3-Extração convencional com hexano.

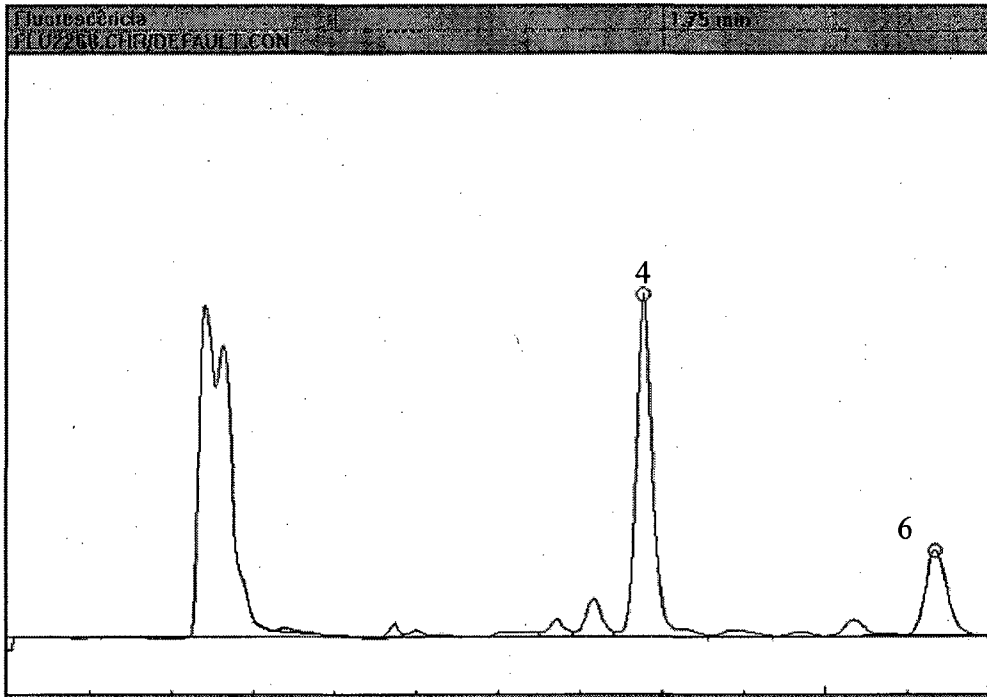
Os componentes nos cromatogramas conforme picos registrados, foram identificados através da Tabela 2.9.



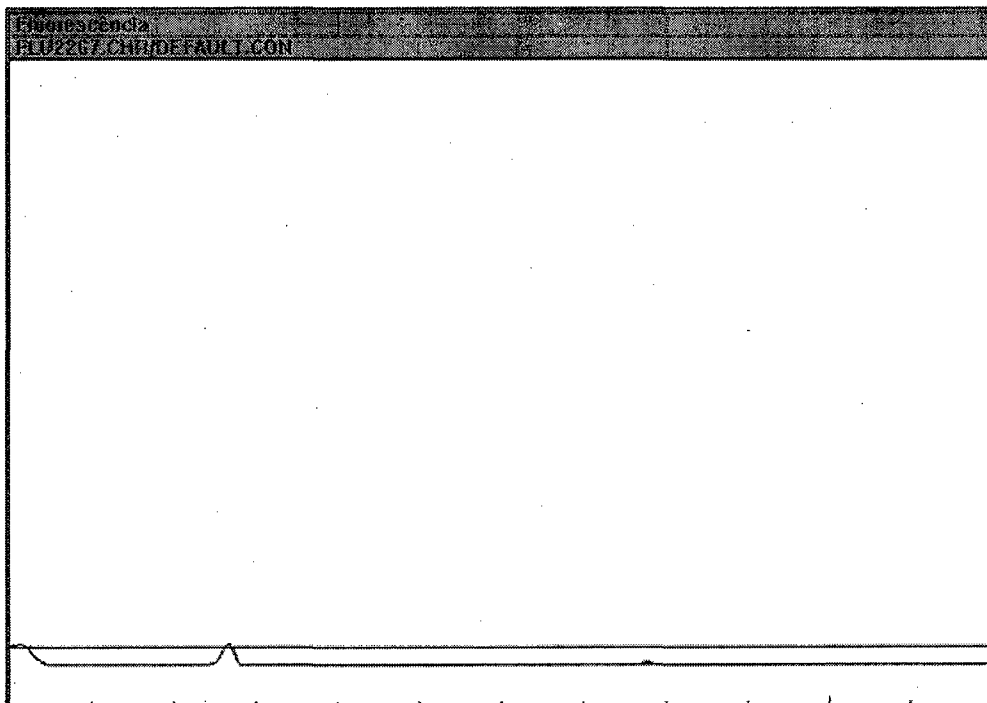
Experimento E1-extrato coletado no primeiro separador



Experimento E1-extrato coletado no segundo separador

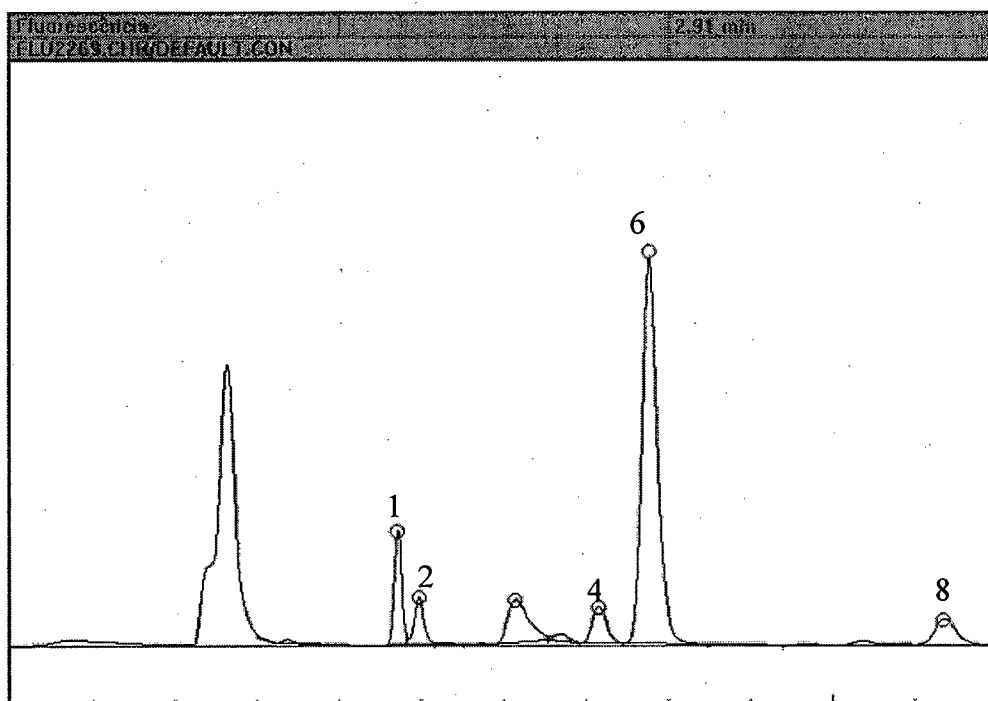


Experimento E2-coletada no primeiro separador

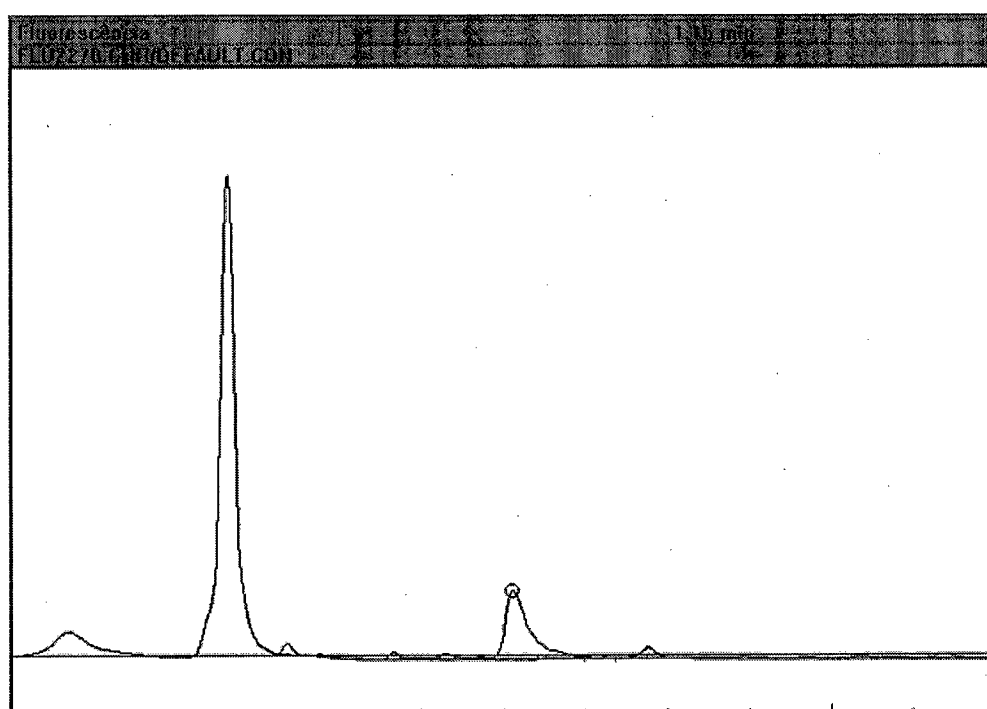


Experimento E2-coletada no segundo separador

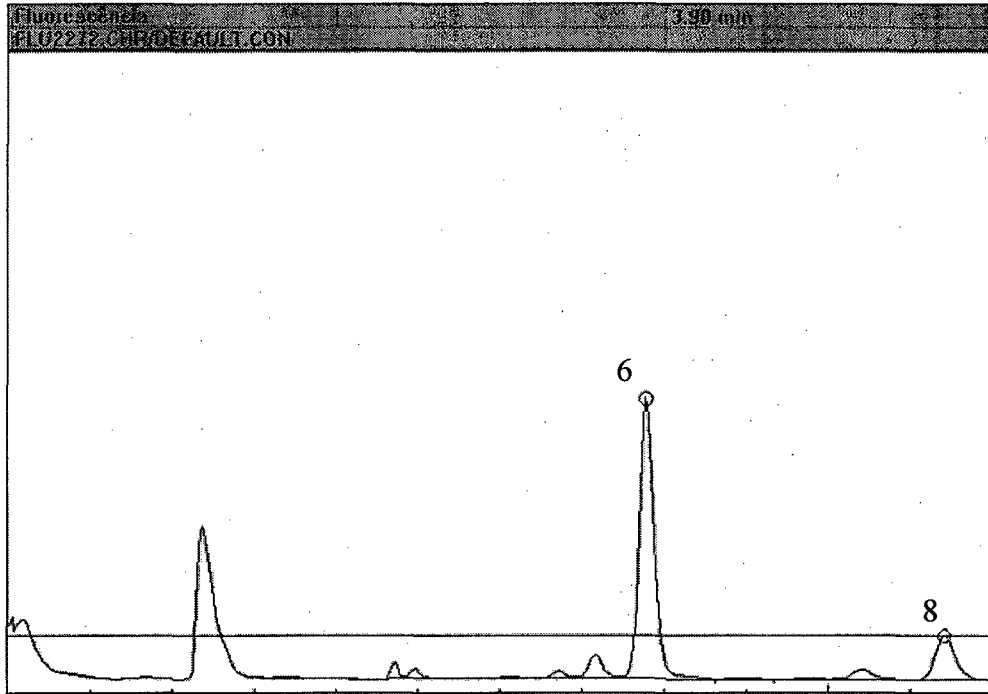




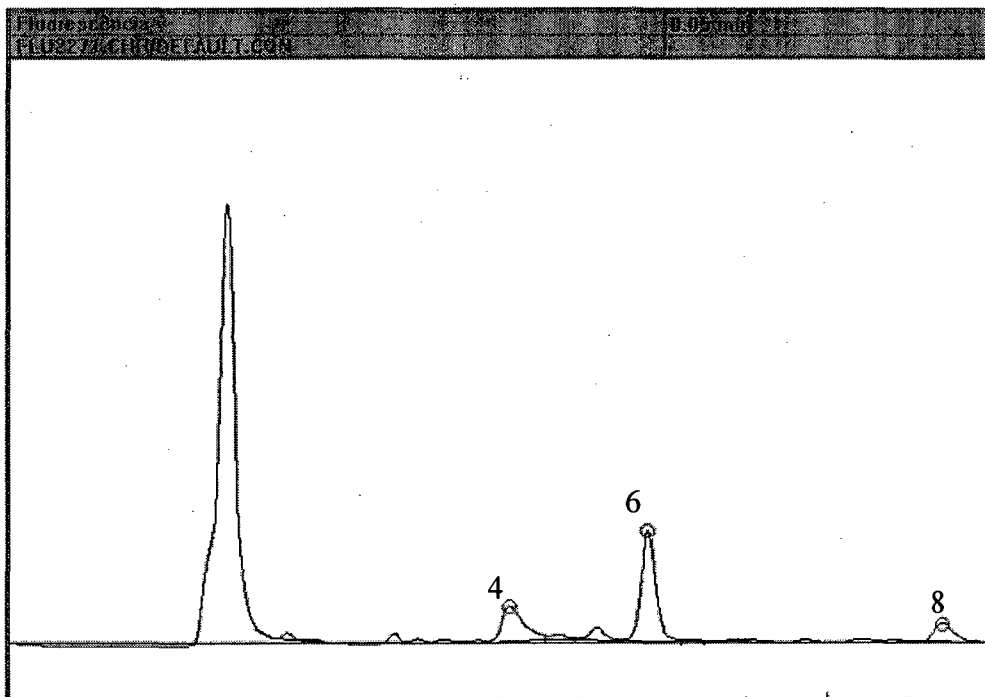
Experimento E3-coletada no primeiro separador



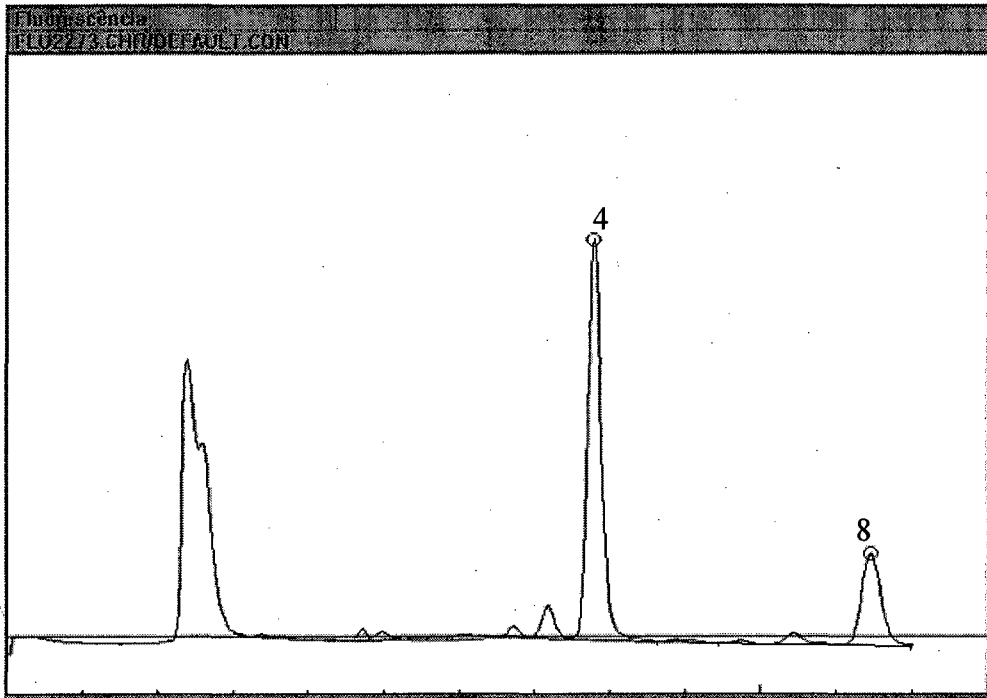
Experimento E3-coletada no segundo separador



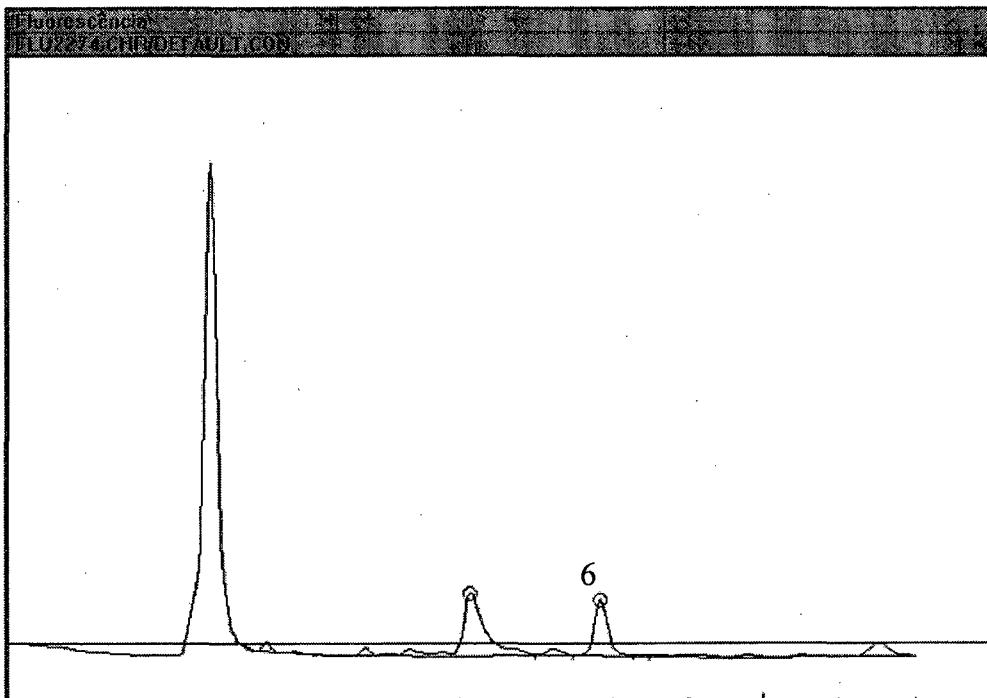
Experimento E4-coletada no primeiro separador



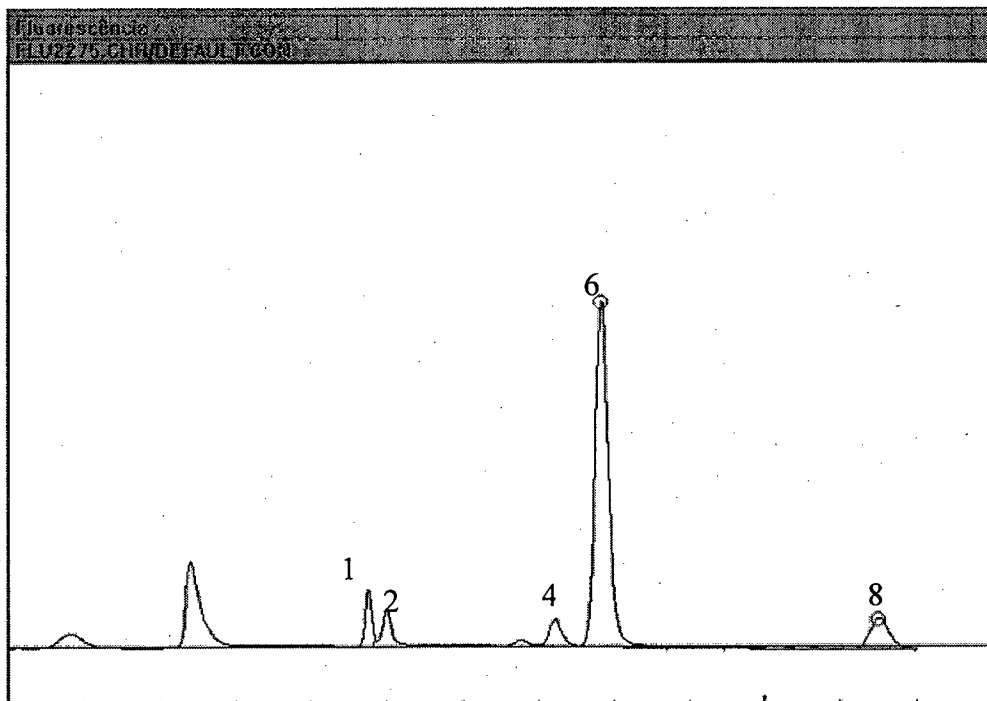
Experimento E4-coletada no segundo separador



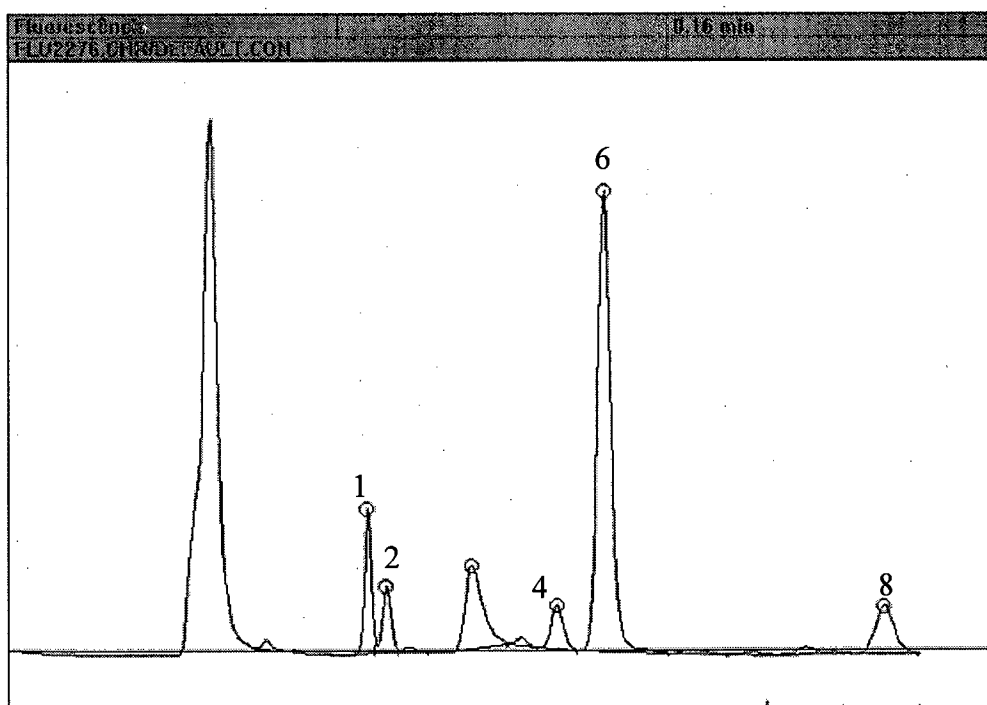
Experimento E5- coletado no primeiro separador



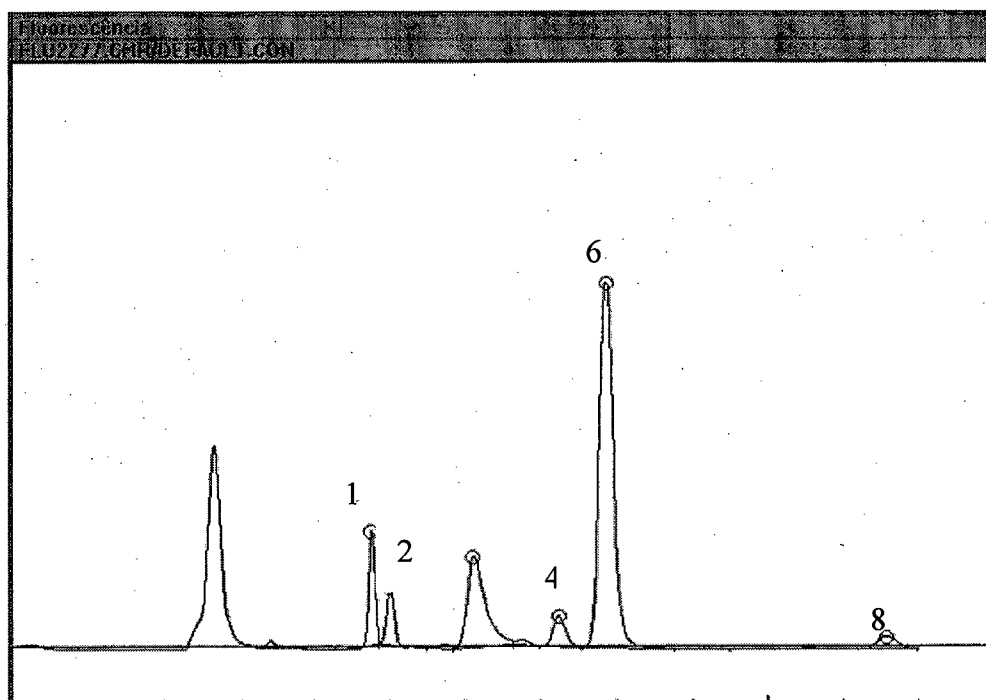
Experimento E5- coletada no segundo separador



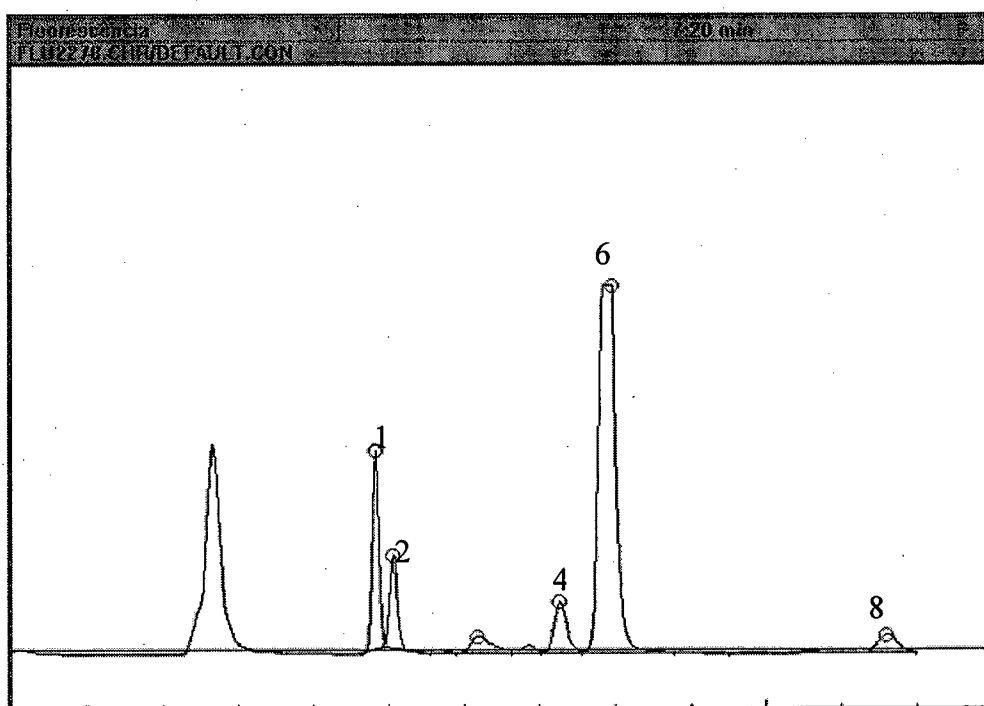
Experimento E6-coletada no primeiro separador



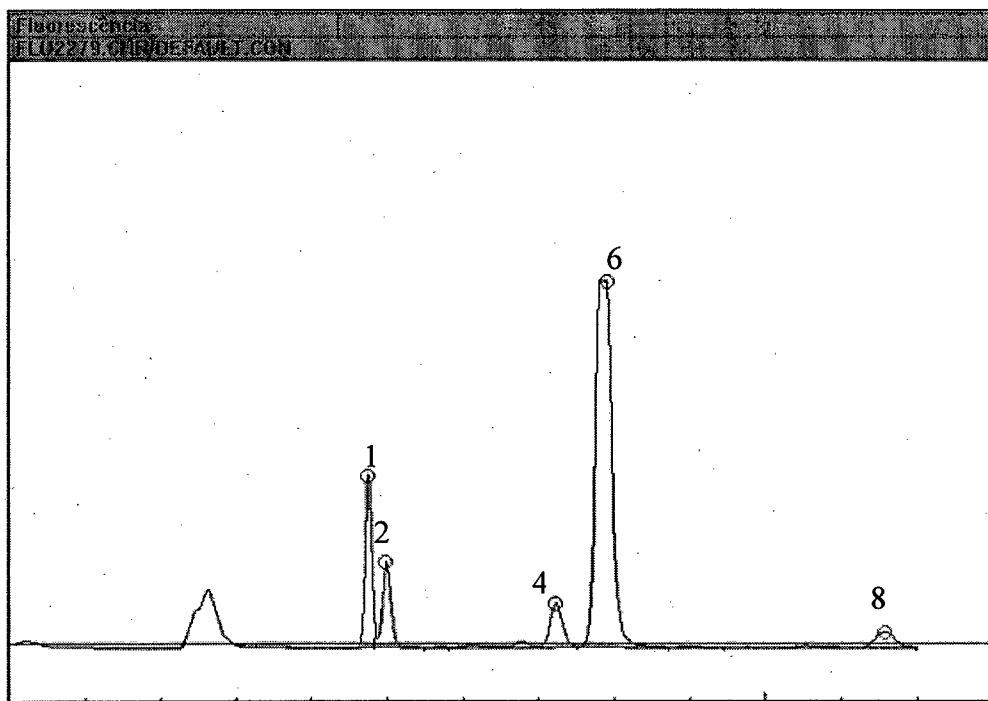
Experimento E6-coletada no segundo separador



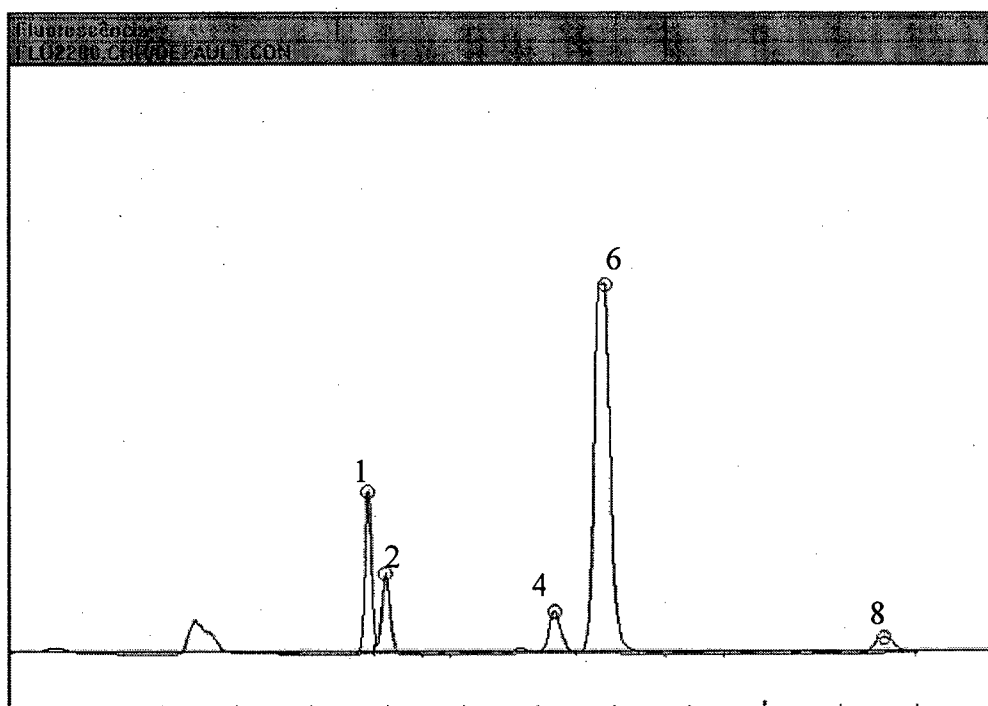
ESC-200 bar/40°C-coletada na primeira hora de extração



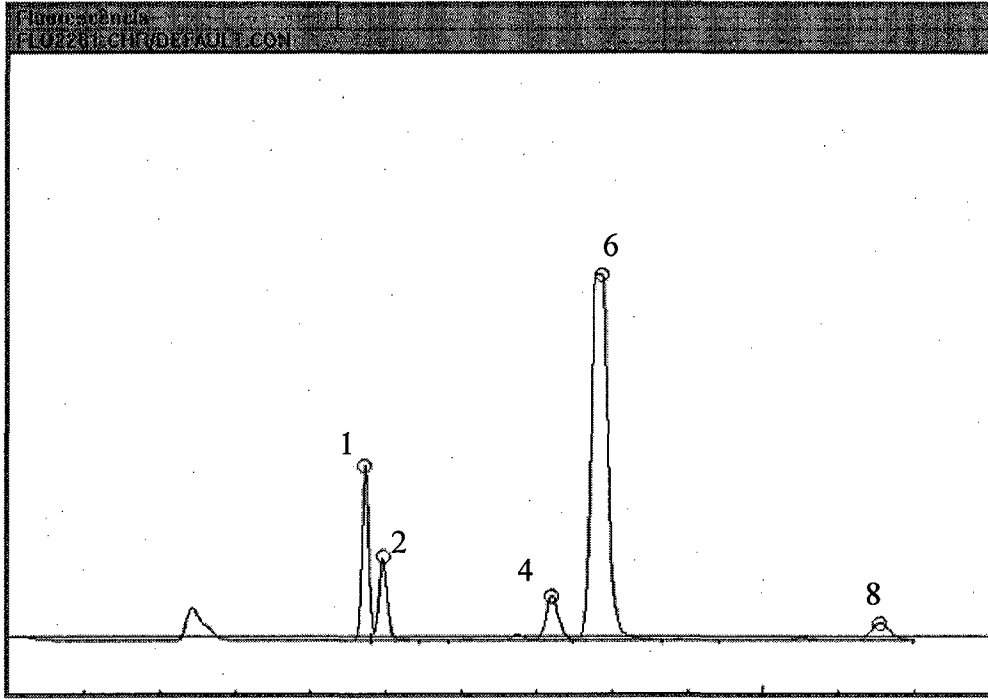
ESC-200 bar/ 40°C-coletada na segunda hora de extração



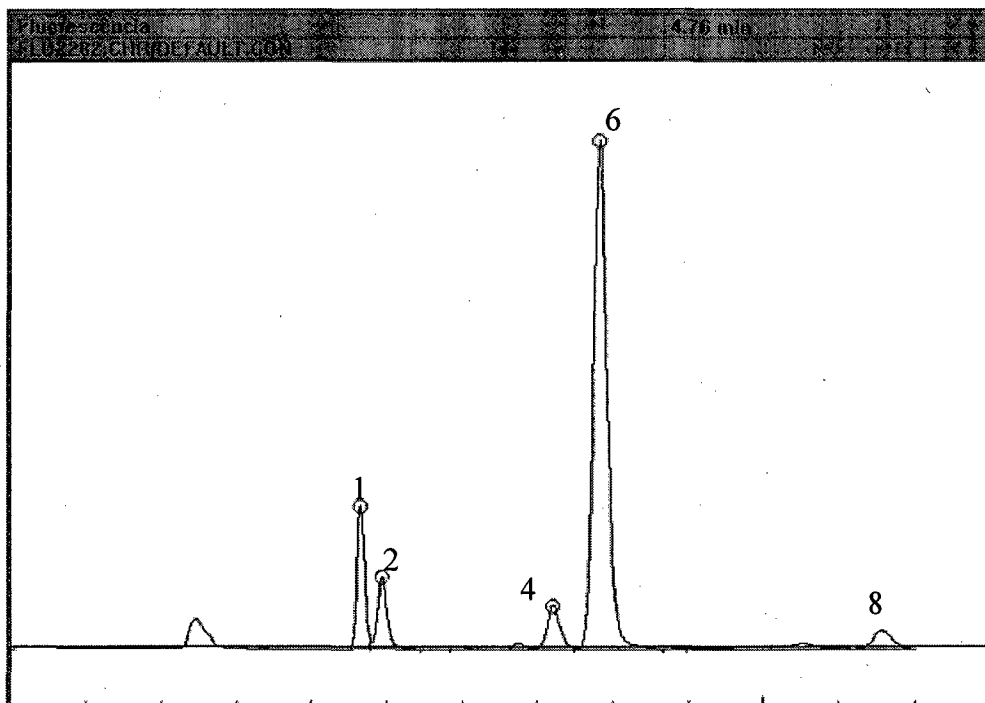
ESC-200 bar/40°C-coletada na terceira hora de extração



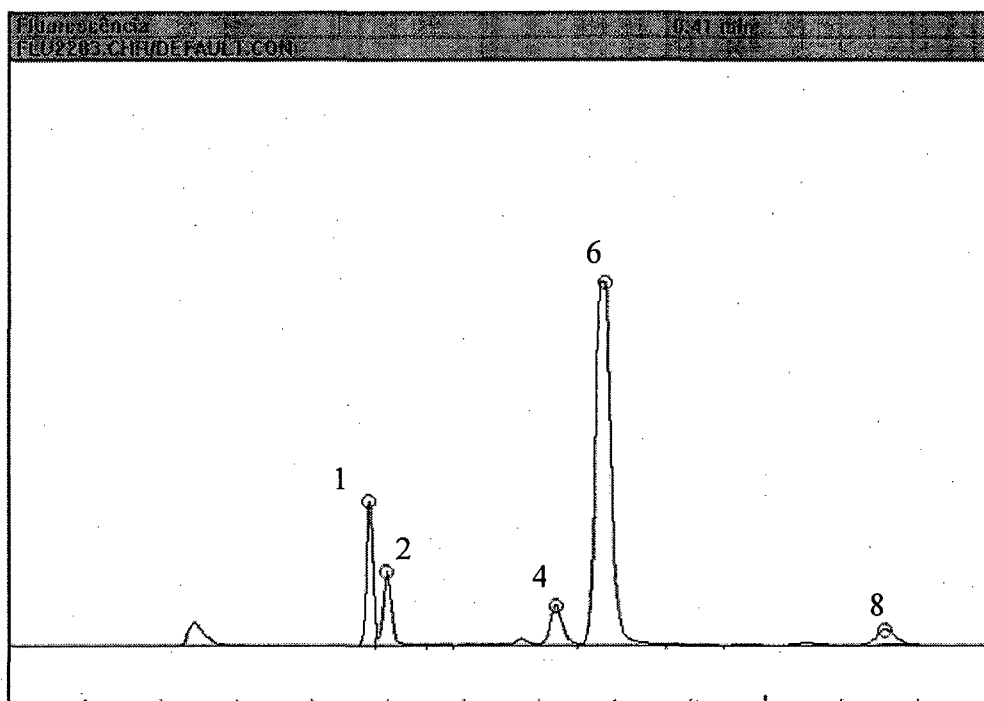
ESC 200 bar/40°C-coletada na quarta de extração



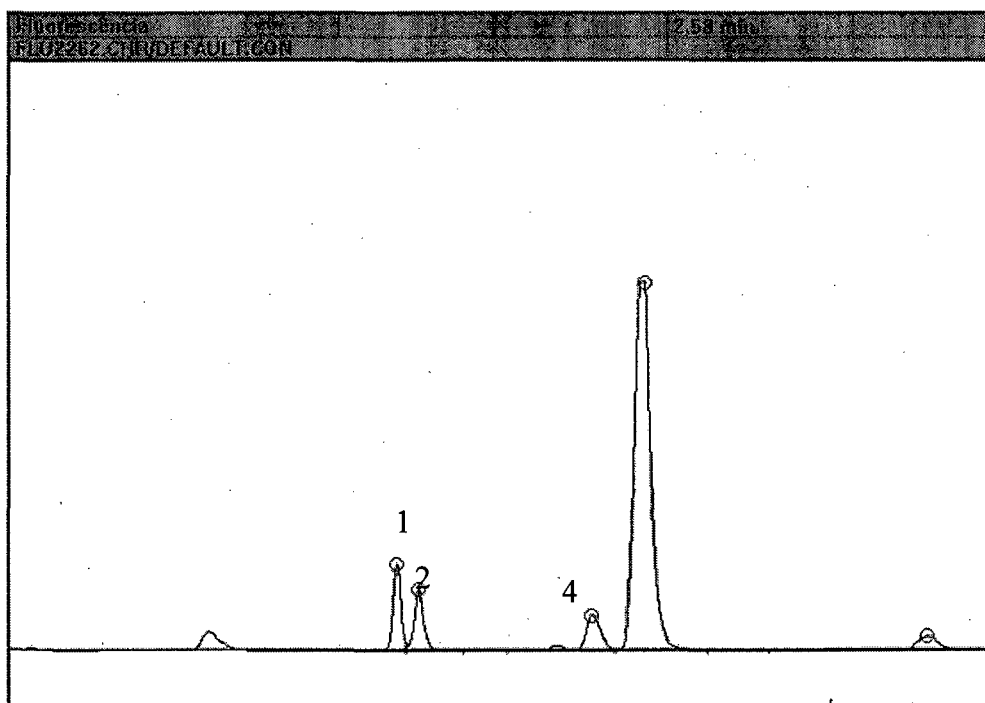
ESC-200bar/40°C- coletada na quinta hora de extração



ESC-200 bar/40°C-coletada na sexta hora de extração

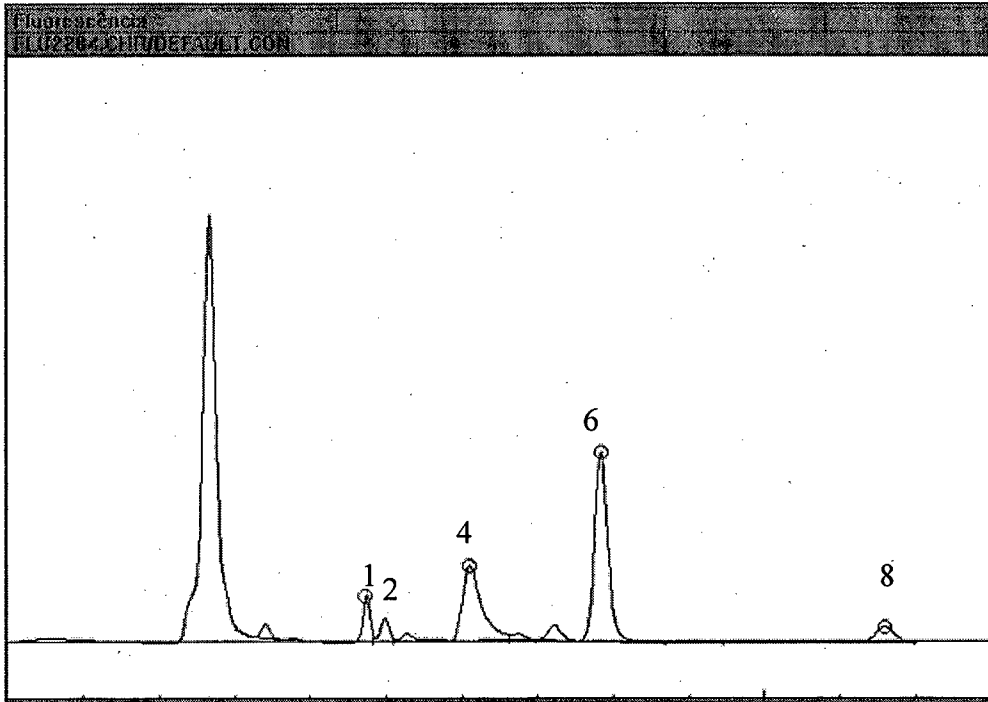


ESC-200 bar/40°C-coletada na sétima hora

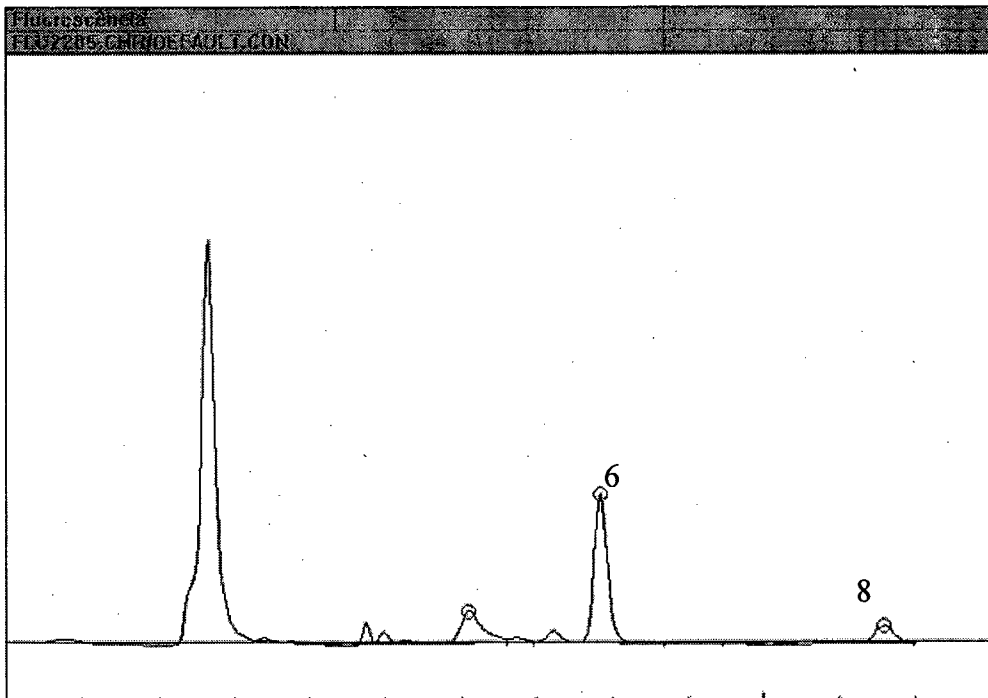


ESC-200 bar/40°C-coletada na oitava hora

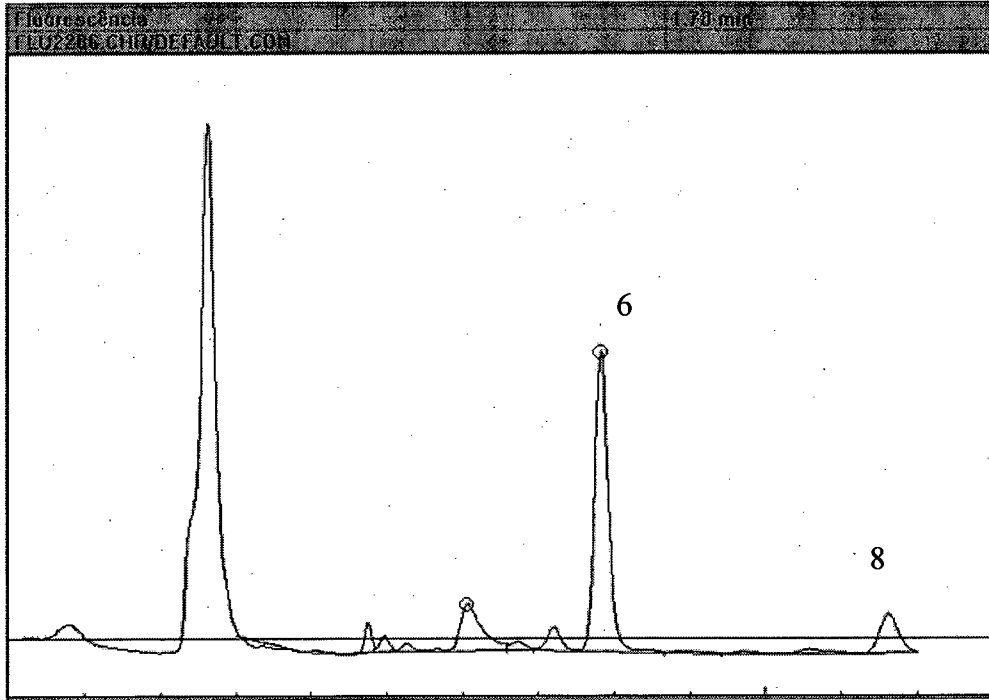




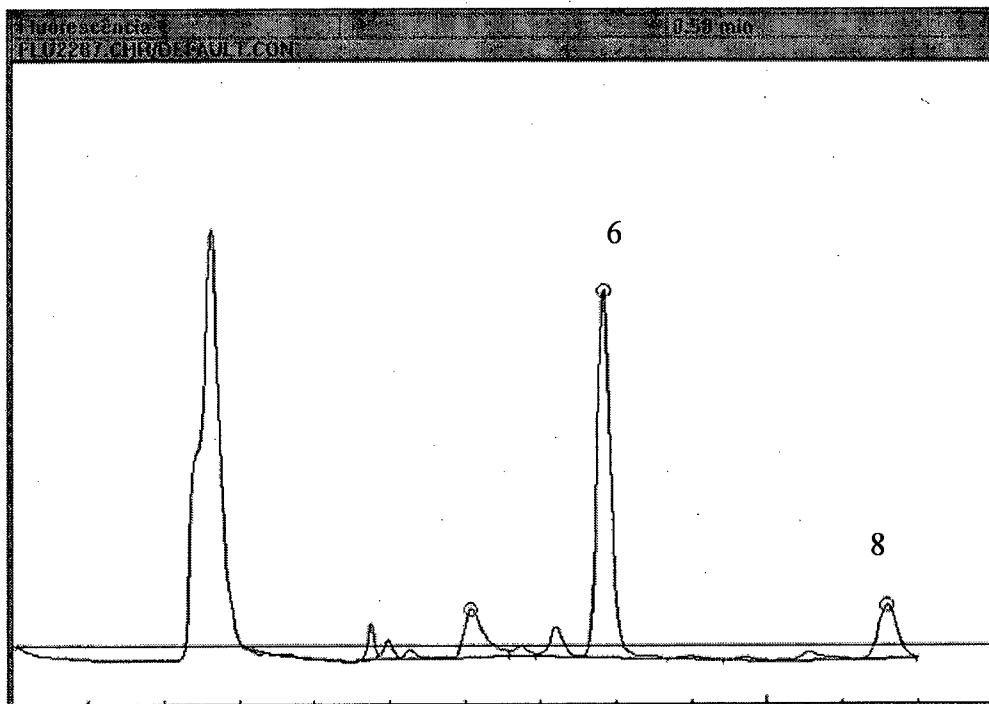
ESC-200bar/ 25°C-coleta na primeira hora de extração



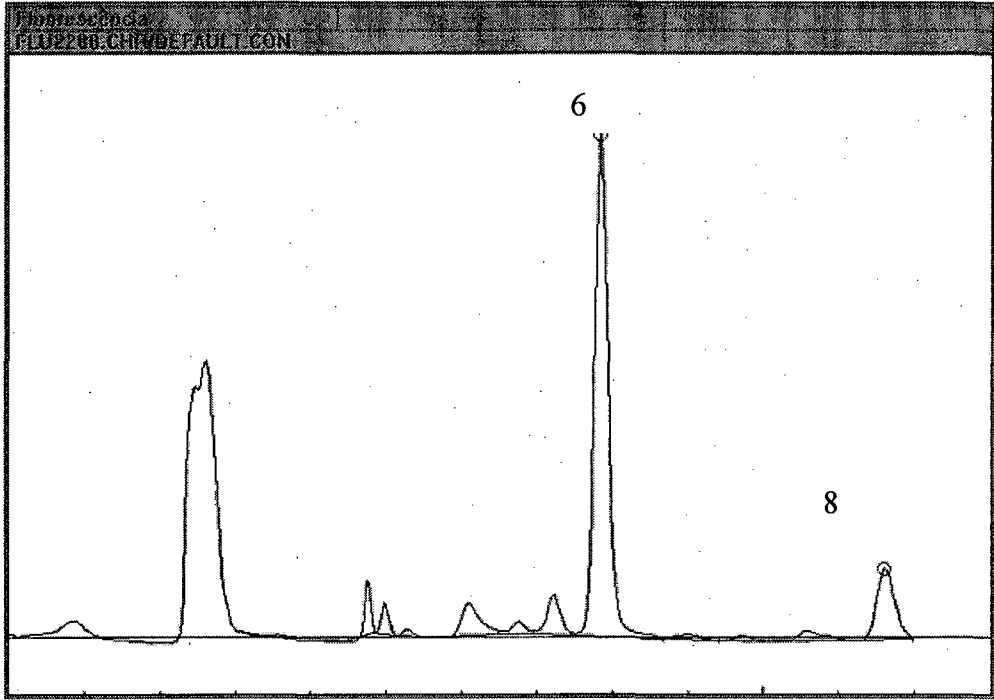
ESC-200 bar/ 25°C-coleta na segunda hora de extração



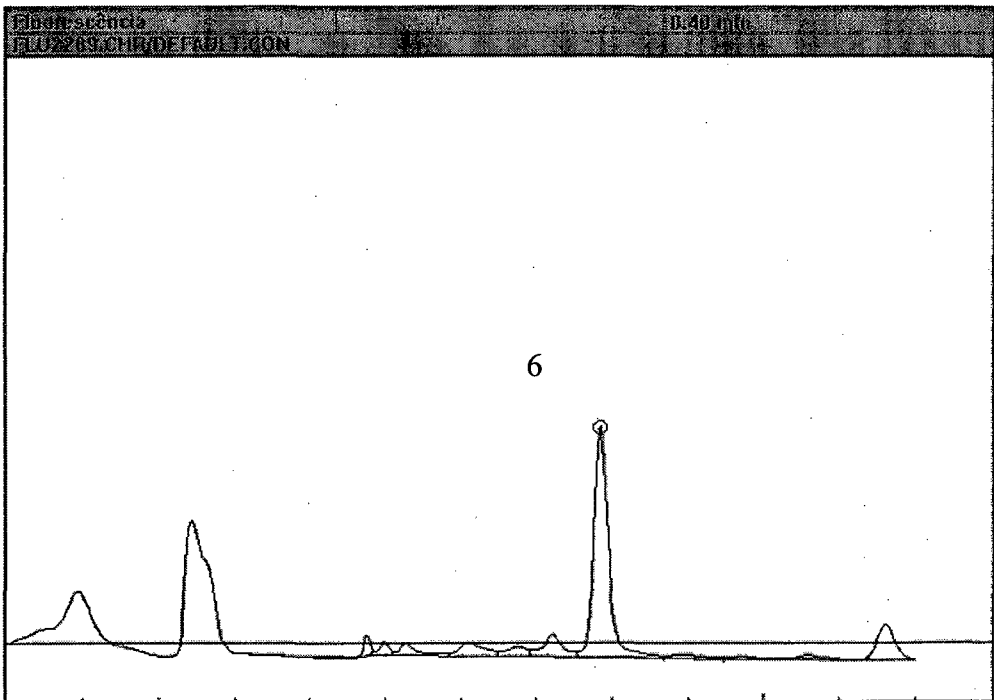
ESC-200bar/ 25°C-coleta na terceira hora de extração



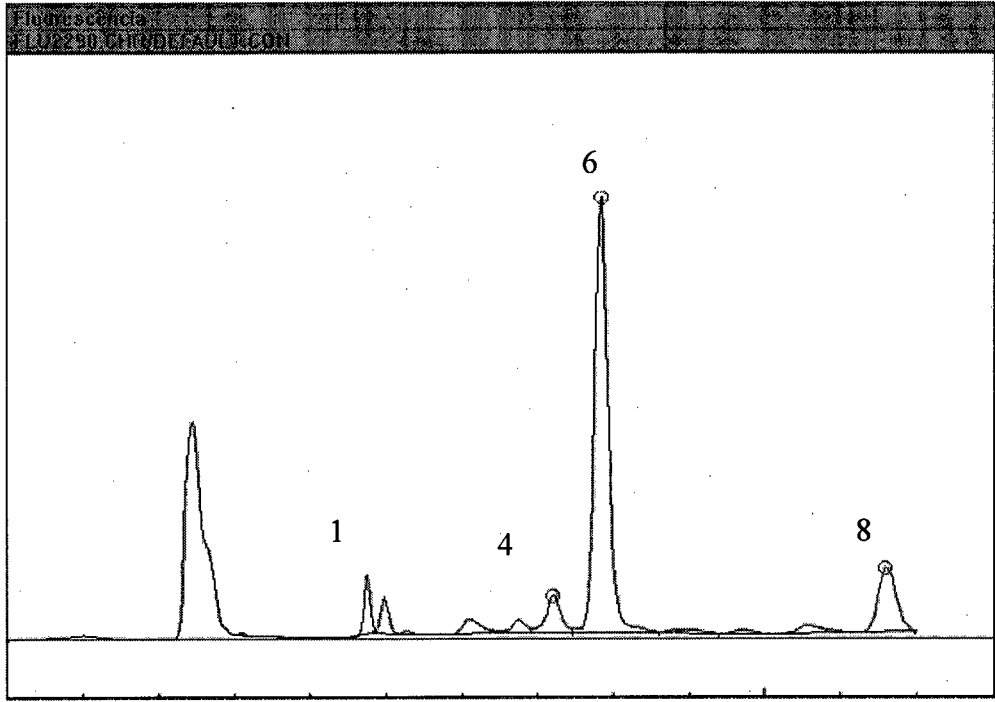
ESC-200 bar /25°C- coleta na quarta hora de extração



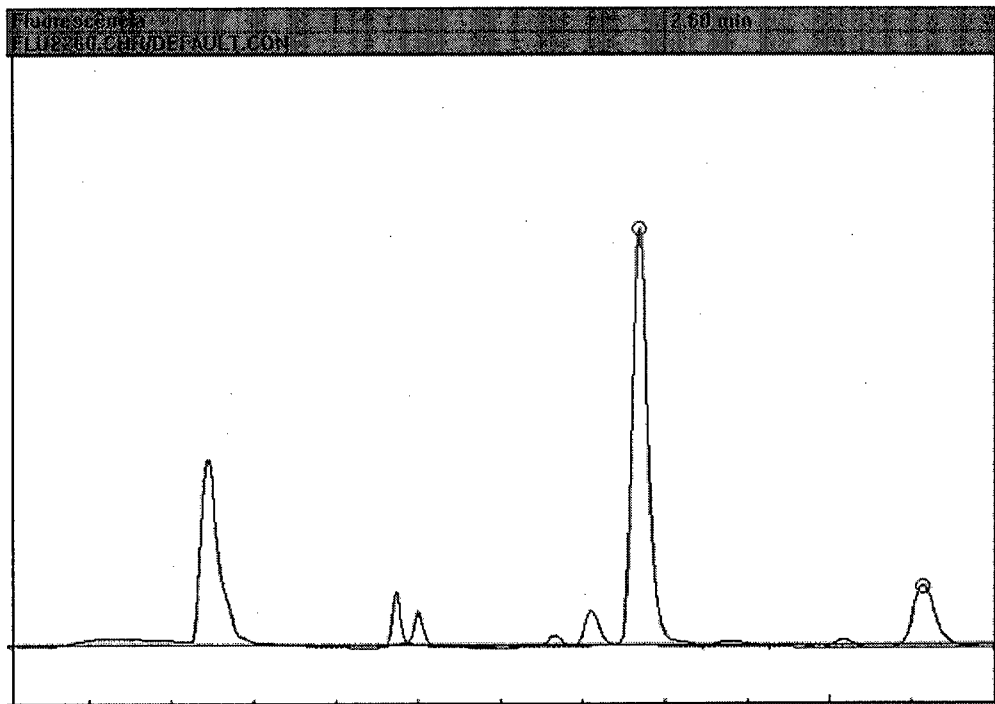
ESC-200 bar 25°C-coleta na quinta hora de extração



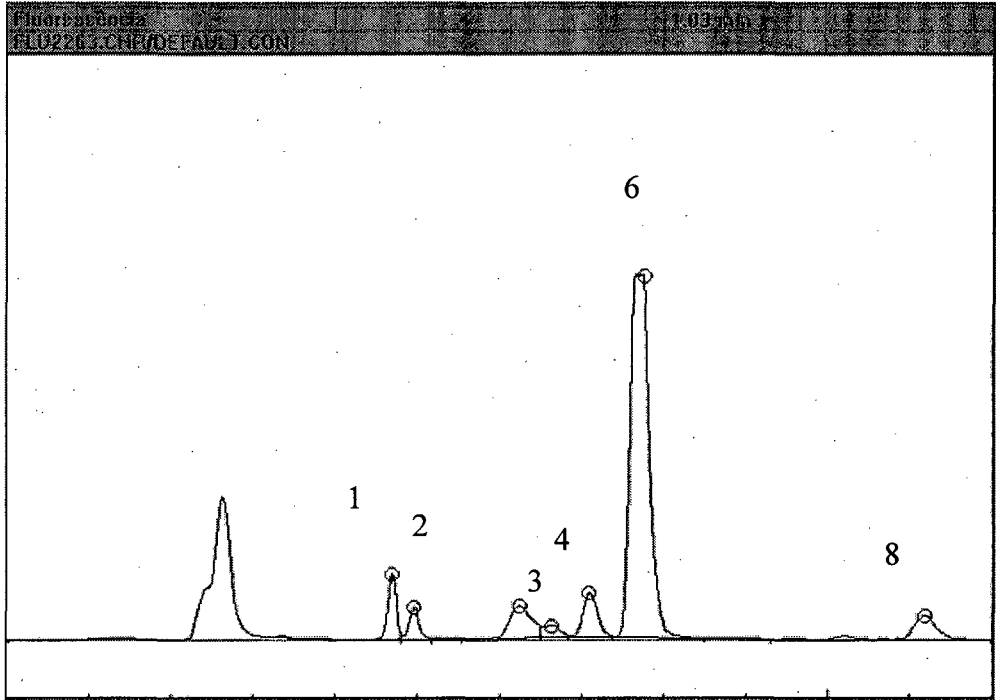
ESC-200 bar / 25°C-coleta na sexta hora de extração



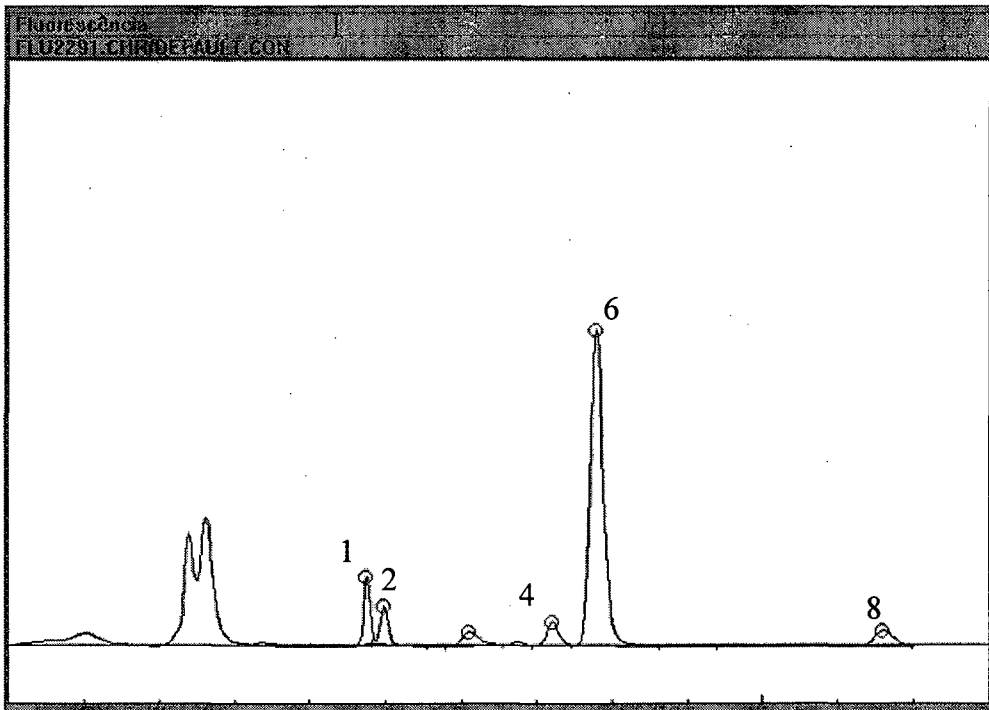
ESC-200bar/ 25°C-coleta na sétima hora de extração



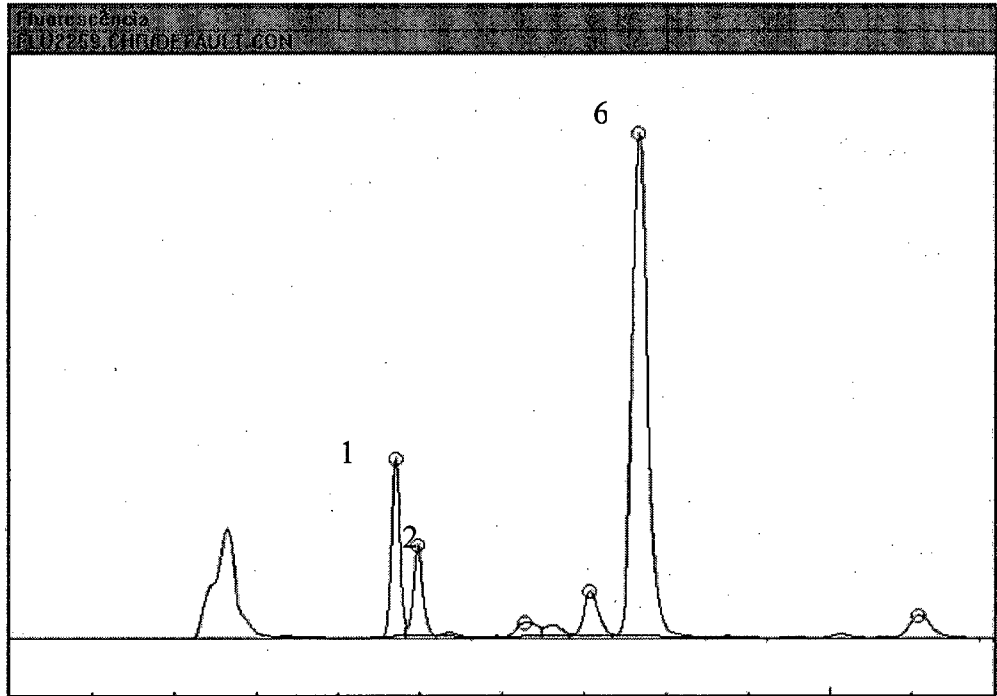
ESC-200 bar /25°C-coleta na oitava hora de extração



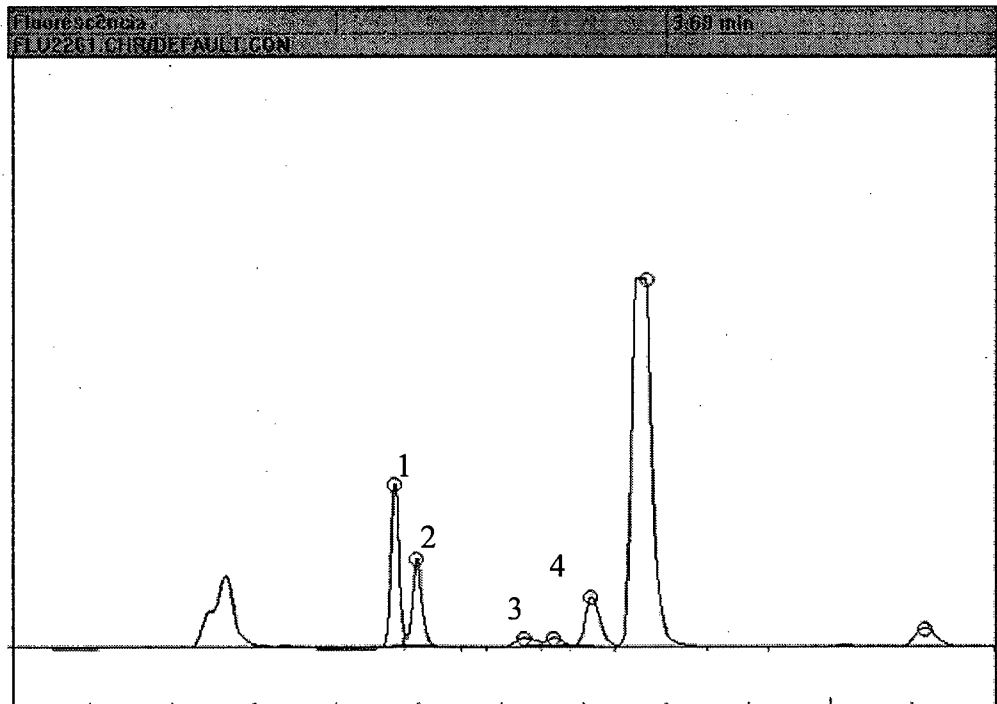
ESC 200 bar, 40°C – 15 horas



Extração convencional Hexano



ESC - Extrato total - 200 bar/25°C-8 horas



ESC-200 bar/40°C-8horas

## APÊNDICE 2 Dados experimentais da 1ª ETAPA

**Tabela 2.1** Massa acumulada de óleo na pressão de 200 bar

Tempo (horas)	m. óleo (g) T=25°C	m. óleo (g) T=40°C	m. óleo (g) T=50°C	m. óleo (g) T=60°C
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	0,3286	0,6273	0,3479	0,2481
2	0,8391	1,2912	0,6570	0,5053
3	1,3326	1,9478	0,8782	0,6079
4	1,9056	2,5162	1,1021	0,7732
5	2,4361	3,1826	1,2156	0,8763
6	3,1211	3,7056	1,4005	0,9701
7	3,6197	4,1945	1,5921	1,0367
8	4,1803	4,7064	1,8279	1,1856

**Tabela 2.2** Massa acumulada de óleo (150 bar e 250 bar)

Tempo (h)	m. óleo (g) 150 bar - 25°C	m. óleo (g) 150 bar - 40°C	m. óleo (g) 150 bar - 60°C	m. óleo (g) 250 bar - 25°C	m. óleo (g) 250 bar - 40°C
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	0,3283	0,3297	0,1006	0,5201	1,1466
2	0,7982	0,8847	0,2093	0,8188	2,5763
3	1,1466	1,4025	0,4033	1,1238	3,6797
4	1,5302	1,6397	0,4595	1,7723	4,8306
5	1,9428	1,9093	0,5092	2,4051	6,0303
6	2,3912	2,0564	0,5794	3,0839	7,0861
7	2,7721	2,3894	0,6779	3,6464	7,8611
8	3,5167	2,7726	0,9215	4,2547	8,2686

**Tabela 2.3** Massa de óleo acumulada em 15 horas

Tempo (h)	m (g)	
	200bar	250bar
0	0.0000	0.0000
1	0.6273	1.1466
2	1.2910	2.5763
3	1.9478	3.6797
4	2.5162	4.8306
5	3.1826	6.0303
6	3.7056	7.0861
7	4.1945	7.8611
8	4.7064	8.2686
9	5.2459	8.5427
10	5.7033	8.7892
11	6.2813	9.0324
12	6.7615	9.1884
13	7.0251	9.3333
14	7.2265	9.4589
15	7.4461	9.5592



### APÊNDICE 3 - Dados de solubilidade - SAS

Os dados de massa (g) x tempo (min.) obtidos nos ensaios nas condições de operação de: 200 bar e 25°C; 200 bar e 40°C e 250 bar e 40°C foram analisados em um programa escrito no pacote estatístico SAS, com objetivo de determinar a solubilidade nestas condições. Os resultados para regressão não linear está demonstrado a seguir.

```
options ls=80 ps=50;
Title 'Ensaio Cleonice: 40° C, 200bar';
data Cleon2;
input mCO2 mext;
AL1=max(mCO2-2352.3144,0);
cards;
```

0	0
40.5571	0.0059
81.1142	0.2066
162.2285	0.6273
243.3428	1.0166
324.4571	1.2910
405.5714	1.6812
567.8000	2.2496
730.0286	2.9616
892.2572	3.4390
1054.4858	3.9279
1216.7144	4.4470
1378.9430	4.9665
1541.1716	5.4439
1703.7802	6.0707
1865.2880	6.5988
2027.8574	6.9707
2190.0860	7.4452
2352.3144	7.6432
2514.5432	7.8012
2676.7718	7.9612
2839.0004	8.1056

Proc Nlin;

```
parms b0 =0.197425
      b1 =0.003662
      b2 =-0.00144
      knot1 = 1416.638199;
      AL1=max(mCO2-knot1,0);
Model mext = b0 + b1*mCO2 + b2*AL1 ;
Output out = a p = mextthat r = Mres;
```

Proc print;

Proc gplot; Plot Mres\*mextthat;

Proc gplot;

Symbol1 value = diamond color = black; Symbol2 value = star color = black;

Plot1 mext\*mCO2/legend overlay; Plot2 mextthat\*mCO2/legend overlay;

Run;

Ensaio Cleonice: 40°C, 200bar

1

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
-5	0.197425	0.003662	-0.001440	1416.638199	0.968015
-4	0.217168	0.003662	-0.001440	1416.638199	1.040981
-3	0.197425	0.004028	-0.001440	1416.638199	8.566061
-2	0.197425	0.003662	-0.001584	1416.638199	1.031864
-1	0.197425	0.003662	-0.001440	1558.302019	1.278836

Non-Linear Least Squares Iterative Phase				Dependent Variable MEXT		Method: DUD
Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares	
0	0.197425	0.003662	-0.001440	1416.638199	0.968015	
1	0.050198	0.003681	-0.001727	1659.945930	0.552374	
2	0.039540	0.003703	-0.001852	1636.363134	0.543355	
3	0.092217	0.003596	-0.001808	1826.617239	0.506806	
4	0.115046	0.003583	-0.002055	1862.385653	0.398709	
5	0.116982	0.003585	-0.002065	1855.359506	0.397345	
6	0.062286	0.003617	-0.002114	1861.286654	0.390070	
7	0.064735	0.003625	-0.002125	1836.704584	0.388308	
8	0.085839	0.003582	-0.002073	1882.211543	0.372977	
9	0.094521	0.003556	-0.002110	1900.836480	0.360406	
10	0.095021	0.003555	-0.002119	1903.400435	0.359390	
11	0.116476	0.003556	-0.002245	1930.711497	0.353496	
12	0.089823	0.003568	-0.002272	1937.054328	0.347569	
13	0.089241	0.003569	-0.002273	1939.137578	0.347376	
14	0.099126	0.003551	-0.002251	1953.296266	0.345117	
15	0.099126	0.003551	-0.002251	1951.299387	0.344994	
16	0.099126	0.003551	-0.002251	1951.286363	0.344994	
17	0.099126	0.003551	-0.002251	1951.286274	0.344994	

NOTE: Convergence criterion met.



Ensaio Cleonice: 40 C, 200bar

3

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.000	0.09913	-0.09913
2	40.56	0.0059	0.000	0.24314	-0.23724
3	81.11	0.2066	0.000	0.38715	-0.18055
4	162.23	0.6273	0.000	0.67517	-0.04787
5	243.34	1.0166	0.000	0.96319	0.05341
6	324.46	1.2910	0.000	1.25122	0.03978
7	405.57	1.6812	0.000	1.53924	0.14196
8	567.80	2.2496	0.000	2.11529	0.13431
9	730.03	2.9616	0.000	2.69133	0.27027
10	892.26	3.4390	0.000	3.26738	0.17162
11	1054.49	3.9279	0.000	3.84342	0.08448
12	1216.71	4.4470	0.000	4.41947	0.02753
13	1378.94	4.9665	0.000	4.99552	-0.02902
14	1541.17	5.4439	0.000	5.57156	-0.12766
15	1703.78	6.0707	0.000	6.14896	-0.07826
16	1865.29	6.5988	0.000	6.72244	-0.12364
17	2027.86	6.9707	0.000	7.12734	-0.15664
18	2190.09	7.4452	0.000	7.33821	0.10699
19	2352.31	7.6432	0.000	7.54908	0.09412
20	2514.54	7.8012	162.229	7.75995	0.04125
21	2676.77	7.9612	324.457	7.97082	-0.00962
22	2839.00	8.1056	486.686	8.18170	-0.07610

Ensaio Cleonice: 40° C, 250bar

1

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
-5	0.197425	0.003662	-0.001440	1416.638199	99.093751
-4	0.217168	0.003662	-0.001440	1416.638199	97.668685
-3	0.197425	0.004028	-0.001440	1416.638199	66.370945
-2	0.197425	0.003662	-0.001584	1416.638199	101.647651
-1	0.197425	0.003662	-0.001440	1558.302019	92.894767
0	0.197425	0.004028	-0.001440	1416.638199	66.370945
1	0.399247	0.006406	-0.005252	730.055115	65.011866
2	0.425751	0.006282	-0.005246	765.139314	64.897632
3	0.497840	0.006364	-0.004338	1033.890915	2.512712
4	0.642495	0.006198	-0.004848	1283.226538	2.169254
5	0.651820	0.006227	-0.004934	1178.533758	1.210269
6	0.647073	0.006288	-0.004997	1161.623513	1.171077
7	0.494241	0.006967	-0.005653	1075.685035	0.752386
8	0.382051	0.007021	-0.005856	1125.495977	0.699264
9	0.092377	0.007291	-0.006267	1133.033152	0.408148
10	0.051980	0.007324	-0.006157	1108.585175	0.220516
11	0.068444	0.007289	-0.006027	1090.160472	0.160983
12	0.056439	0.007324	-0.006053	1084.589039	0.159913
13	0.056439	0.007324	-0.006053	1085.006088	0.159867
14	0.056439	0.007324	-0.006053	1084.967027	0.159866
15	0.056439	0.007324	-0.006053	1084.967027	0.159866

NOTE: Convergence criterion met.

## Non-Linear Least Squares Summary Statistics    Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	3	845.54254190	281.84751397
Residual	13	0.15986616	0.01229740
Uncorrected Total	16	845.70240806	
(Corrected Total)	15	151.65918997	

NOTE: The Jacobian is singular.

Parameter	Estimate	Asymptotic		Asymptotic 95 %		
		Std. Error	Confidence Interval		Lower	Upper
			Lower	Upper		
B0	0.056439	0.041194945	-0.0325569	0.1454355		
B1	0.007324	0.000000000	0.0073237	0.0073237		
B2	-0.006053	0.000146310	-0.0063694	-0.0057373		
KNOT1	1084.967027	18.745712906	1044.4694005	1125.4646532		

Ensaio Cleonice: 40°C, 250bar 2

## Asymptotic Correlation Matrix

Corr	B0	B1	B2	KNOT1
ffffffffff				
ff				
B0	1		0.7784864505	0.8037161357
B1		1		
B2	0.7784864505		1	0.313155938
KNOT1	0.8037161357		0.313155938	1

Ensaio Cleonice: 40°C, 250bar 3

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.00	0.05644	-0.05644
2	162.23	1.1466	0.00	1.24455	-0.09795
3	324.46	2.5763	0.00	2.43266	0.14364
4	486.69	3.6797	0.00	3.62077	0.05893
5	648.91	4.8306	0.00	4.80888	0.02172
6	811.14	6.0306	0.00	5.99699	0.03361
7	973.37	7.0816	0.00	7.18510	-0.10350
8	1135.60	7.8611	0.00	8.06672	-0.20562
9	1297.83	8.2682	0.00	8.27280	-0.00460
10	1460.06	8.5427	43.42	8.47888	0.06382
11	1633.29	8.7892	216.65	8.69894	0.09026
12	1784.51	9.0324	367.88	8.89105	0.14135
13	1946.74	9.1884	530.11	9.09713	0.09127
14	2108.97	9.3333	692.33	9.30321	0.03009
15	2271.20	9.4589	854.56	9.50930	-0.05040
16	2433.43	9.5592	1016.79	9.71538	-0.15618

Ensaio Cleonice: 25 °C, 200bar

1

Non-Linear Least Squares DUD Initialization    Dependent

Variable MEXT

DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
-5	0.197425	0.003662	-0.001440	1416.638199	6.358152
-4	0.217168	0.003662	-0.001440	1416.638199	6.710026
-3	0.197425	0.004028	-0.001440	1416.638199	15.851586
-2	0.197425	0.003662	-0.001584	1416.638199	6.085362
-1	0.197425	0.003662	-0.001440	1558.302019	7.623901
0	0.197425	0.003662	-0.001584	1416.638199	6.085362
1	-0.177259	0.003314	-0.001200	1462.568129	0.068066
2	-0.174299	0.003306	-0.001154	1464.123446	0.067547
3	-0.174611	0.003307	-0.001152	1464.445818	0.067525
4	-0.174681	0.003307	-0.001159	1468.317748	0.067498
5	-0.172550	0.003304	-0.001180	1477.726029	0.067436
6	-0.172983	0.003304	-0.001181	1477.610241	0.067435
7	-0.172983	0.003304	-0.001181	1477.590874	0.067435
8	-0.172983	0.003304	-0.001181	1477.495881	0.067435
9	-0.172983	0.003304	-0.001181	1477.495881	0.067435

NOTE: Convergence criterion met.

## Non-Linear Least Squares Summary Statistics    Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	3	160.50515733	53.50171911
Residual	10	0.06743494	0.00674349
Uncorrected Total	13	160.57259227	
(Corrected Total)	12	46.58712054	

NOTE: The Jacobian is singular.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.172983
B1	0.003304	0.000000000	0.0033039	0.0033039
B2	-0.001181	0.000327838	-0.0019111	-0.0004502
KNOT1	1477.495881	66.687927308	1328.9049842	1626.0867769

Ensaio Cleonice: 25 °C, 200bar 2

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	B0	B1	B2	KNOT1
ff				
ff				
B0	1	0.3686786595	-0.231145892	
B1				
B2	0.3686786595		1	-0.795574046
KNOT1	-0.231145892		-0.795574046	1

Ensaio Cleonice: 25° C, 200bar 3

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.000	-0.17298	0.17298
2	162.23	0.3286	0.000	0.36301	-0.03441
3	324.46	0.8390	0.000	0.89900	-0.06000
4	486.69	1.3326	0.000	1.43499	-0.10239
5	648.91	1.9056	0.000	1.97097	-0.06537
6	811.14	2.4361	0.000	2.50696	-0.07086
7	973.37	3.1210	0.000	3.04295	0.07805
8	1135.60	3.6107	0.000	3.57895	0.03175
9	1297.83	4.1803	0.000	4.11493	0.06537
10	1460.06	4.6358	43.419	4.65092	-0.01512
11	1633.29	5.0238	216.648	5.03932	-0.01552
12	1784.51	5.3904	367.876	5.36041	0.02999
13	1946.74	5.6904	530.105	5.70487	-0.01447