

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

Alcidênio Soares Pessoa

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE PEQUI (*Caryocar
coriaceum*) UTILIZANDO PROPANO SUBCRÍTICO E
COSSOLVENTES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Lanza

Coorientadora: Profa. Dra. Gizelle
Ângela Barroso Vieira

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Pessoa, Alcidênio Soares

Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar coriaceum*) utilizando propano subcrítico e cossolventes / Alcidênio Soares Pessoa; orientador, Marcelo Lanza; coorientadora, Gizelle Ângela Barroso Vieira. – Florianópolis, SC, 2013.

105 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

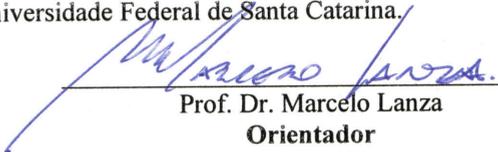
1. Engenharia de Alimentos. 2. Óleo de pequi. 3. *Caryocar coriaceum*. 4. Propano subcrítico. 5. Cossolventes. I. Lanza, Marcelo. II. Vieira, Gizelle Ângela Barroso. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

**“Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar coriaceum*)
utilizando propano subcrítico e cossolventes”**

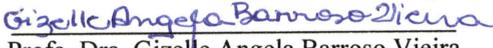
Por

Alcidênio Soares Pessoa

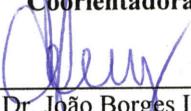
Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Marcelo Lanza
Orientador



Prof. Dra. Gizelle Angela Barroso Vieira
Coorientadora



Prof. Dr. João Borges Laurindo
Coordenador

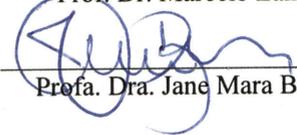
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Marcelo Lanza



Prof. Dr. Cláudio Dariva



Prof. Dra. Jane Mara Block



Prof. Dr. Haiko Hense

Florianópolis, 12 de abril de 2013.

Aos meu pais, Elizabete e Alcindo (*in memorium*) por me ensinar a importância da educação, a minha esposa Alexsandra e meu filho Alexsandro que são as pessoas que mais me incentivam em todas as minhas conquistas, dedico!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir a conclusão de mais esta etapa de minha vida.

À minha esposa Alessandra Pereira de Figueiredo Pessoa, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida e por acreditar em mim sempre.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela oportunidade concedida.

Ao meu orientador Prof. Marcelo Lanza pela orientação, incentivo, confiança e contribuições para este trabalho.

Aos professores membros da banca examinadora pelas correções e sugestões que contribuírem para a redação final deste trabalho.

Aos professores Dr. Cláudio Dariva e Dr. Elton Franceschi, pela orientação da etapa desenvolvida em Aracaju, na Universidade Tiradentes.

Ao Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva, pela disponibilidade, dedicação e discussões esclarecedoras quanto à parte de planejamento experimental.

À Profa. Dra. Jane Mara Block pela disponibilização de análises no Laboratório de Óleos e Gorduras da UFSC.

À Profa. Dra. Luciana Cavalcanti Azevêdo, pelo apoio fundamental na Coordenação do Curso.

À amiga Paulia, pelos bons momentos de discussão, pela ajuda e pelo incentivo.

Ao amigo Luis Carlos Pita pelo companheirismo e disposição de sempre me ouvir nos momentos de dificuldade.

Aos meus colegas da Pós-Graduação e colegas do LATESC, pela ajuda e pelos momentos de descontração.

Aos colegas do NUESC, em Aracaju, em especial a Reginaldo, Lays, Alexandre, João, Anderson,...

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos pelo apoio e suporte fornecidos para a realização deste trabalho.

À FACEPE pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original.”

(Albert Einstein)

RESUMO

O pequi (*Caryocar coriaceum*) é uma planta pertencente à família *Caryocaraceae*, encontrada na Chapada do Araripe nos estados do Ceará, Pernambuco e Piauí. É um fruto muito utilizado na culinária regional e o óleo extraído da sua polpa pode ser utilizado na culinária, na indústria de cosmético e na medicina popular o que tem levado ao estudo por processos alternativos à extração artesanal. Existem vários estudos que utilizam propano subcrítico como solvente de extração que demonstram o seu grande poder de solvatação de óleos vegetais. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi estudar o processo de extração do óleo da polpa de pequi, a qualidade dos extratos, cinética e modelagem de extração com propano subcrítico. Frutos de pequi foram despulpados e sua polpa foi seca e triturada. O óleo extraído com propano subcrítico foi obtido numa faixa de pressão de 5 a 15 MPa e temperatura de 30, 45 e 60 °C com densidade do solvente variando de 0,446 a 0,521 g·cm⁻³. O maior rendimento (43,69%) foi obtido para a condição de extração de 15 MPa e 60 °C. O etanol e o acetato de etila foram utilizados nas concentrações de 10 e 25% em volume como solventes modificadores na extração com propano pressurizado proporcionando rendimentos de até 44,99%. Extrações soxhlet e com ultrassom foram realizadas utilizando os solventes etanol e hexano e o melhor rendimento (52,78%) foi obtido com o uso do etanol na extração soxhlet. O perfil de ácidos graxos foi determinado nas amostras de óleo extraído e os resultados mostraram que não houve alterações quanto ao teor de ácidos graxos em diferentes condições experimentais. Os ácidos graxos encontrados em maior proporção foram o palmítico (35,44%) e o oleico (60,56%). O conteúdo de compostos fenólicos presente nos extratos foi determinado através do método de Folin-Ciocalteu e também não apresentou diferença significativa em função do método de extração utilizado. Diferentes modelos de transferência de massa foram empregados para a descrição da cinética de extração com propano subcrítico. O modelo de Martínez et al. (2003) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Palavras-chave: óleo de pequi; *Caryocar coriaceum*; propano subcrítico; cossolventes; ácidos graxos.

ABSTRACT

The pequi (*Caryocar coriaceum*) is a plant belonging to the family *Caryocaraceae*, found in the states of Ceará, Pernambuco and Piauí. The fruit is widely used in the regional cuisine and the oil extracted from its pulp can be used in cooking, in the cosmetic industry and in popular medicine which has led to the study of alternative processes to conventional extraction. There are several studies using subcritical propane as solvent extraction which demonstrate its great solvation power of vegetable oils. In this context, the aim of this work was to study the process of extracting the oil from the pequi pulp, the quality of the extracts, kinetic and modeling using subcritical propane extraction. Pequi fruits were pulped and the pulp was dried and crushed. The extracted oil was obtained with propane subcritical pressure in the range of 5 to 15 MPa and temperature of 30, 45 and 60 °C with solvent density ranging from 0.446 to 0.521 g·cm⁻³. The highest yield (43.69%) was obtained for the extraction condition 15 MPa and 60 °C. Ethanol and ethyl acetate were used as modifiers cosolvent in concentrations of 10 to 25% by volume in the extraction with pressurized propane providing yield of 44.99%. Soxhlet and ultrasound extractions were performed using the solvents ethanol and hexane and the best yield (52.78%) was obtained with the use of ethanol in soxhlet extraction. The fatty acid profile was determined in samples of oil extracted and the results showed that there were no changes in the content of fatty acids in different experimental conditions. The fatty acids found in greater proportion were palmitic (35.44%) and oleic (60.56%). The phenolic compounds content in the extracts was determined using the Folin-Ciocalteu method and also showed no significant difference according to the extraction method used. Different mass transfer models were used to describe the extraction kinetics with subcritical propane. Martínez et al. model was the best fit to the experimental data.

Keywords: pequi oil; *Caryocar coriaceum*; subcritical propane; cosolvent; fatty acids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Flor de <i>Caryocar coriaceum</i> Wittm.	29
Figura 2 – Cartograma da bacia sedimentar do Araripe.....	30
Figura 3 – Fruto do pequi (<i>Caryocar coriaceum</i>): (A) Fruto inteiro; (B) Fruto cortado com mesocarpo externo e mesocarpo interno (polpa amarela).....	31
Figura 4 – Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: (i) saturados (a, palmítico com 16 carbonos; b, esteárico com 18 carbonos); (ii) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolênico com 3 ligações duplas).	32
Figura 5 – Mecanismo do processo de auto-oxidação lipídica.....	35
Figura 6 – Estrutura molecular dos antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos.	37
Figura 7 – Estrutura molecular dos tocoferóis.	37
Figura 8 – Estrutura molecular de alguns ácidos fenólicos.	38
Figura 9 – Estrutura de alguns carotenoides considerados importantes para a saúde.	39
Figura 10 – Diagrama de fases para uma substância pura.....	44
Figura 11 – Representação da curva de extração.	48
Figura 12 – Fluxograma com tratamento dado ao fruto até o armazenamento da polpa.....	54
Figura 13 – Aparato experimental utilizado. (1 e 4) – banhos termostáticos; (2) – bomba de alta pressão; (3) – bomba para solvente modificador; (5) – extrator; (6) - válvula agulha; (7) - fita de aquecimento.	56
Figura 14 – Extração com ultrassom (A) e extração com soxhlet (B)...	59
Figura 15 – Curva de secagem da polpa de pequi realizada durante 19 horas, a uma temperatura de 40 °C.....	66
Figura 16 – Aparência da polpa de pequi seca e triturada.....	67
Figura 17 – Torta obtida após a extração do óleo da polpa de pequi com propano pressurizado.....	68
Figura 18 – Curvas de extração do óleo da polpa de pequi com propano subcrítico em condições de densidade com valores próximos.	69

Figura 19 – Superfície de resposta da influência da pressão e da temperatura no rendimento da extração do óleo de pequi com propano subcrítico.....	71
Figura 20 – Curvas cinéticas da extração do óleo de pequi em 10 MPa de pressão e temperatura de 45 °C com utilização de etanol como solvente modificador.....	73
Figura 21 – Curvas cinéticas da extração do óleo de pequi em 10 MPa de pressão e temperatura de 45 °C com utilização de acetato de etila como solvente modificador.....	73
Figura 22 – Modelagem da curva de extração do óleo da polpa de pequi a realizada a pressão de 15 MPa e temperatura de 30 °C.....	82
Figura 23 – Modelagem da curva de extração do óleo da polpa de pequi a realizada a pressão de 5 MPa e temperatura de 30 °C.....	83
Figura 24 – Modelagem da curva de extração do óleo da polpa de pequi a realizada a pressão de 10 MPa e temperatura de 45 °C.....	84
Figura 25 – Modelagem da curva de extração do óleo da polpa de pequi a realizada a pressão de 5 MPa e temperatura de 60 °C.....	84
Figura 26 – Modelagem da curva de extração do óleo da polpa de pequi a realizada a pressão de 15 MPa e temperatura de 60 °C.....	85
Figura 27 – Curva de calibração do ácido gálico utilizada no cálculo de TFT dos óleos da polpa de pequi.	103
Figura 28 – Curva de extração prévia realizada com CO ₂ supercrítico a 60 °C e pressão e 20 MPa.	104
Figura 29 – Curva de extração prévia realizada com propano subcrítico a 45 °C e pressão e 5 MPa.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição percentual em ácidos graxos de alguns óleos vegetais.....	33
Tabela 2 – Composição de ácidos graxos da polpa de pequi (m/m).	34
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas de líquidos, gases e fluidos supercríticos.	45
Tabela 4 – Propriedades críticas para alguns solventes.....	46
Tabela 5 – Condições operacionais utilizadas na extração supercrítica.	57
Tabela 6 – Planejamento experimental 2 ²	58
Tabela 7 – Características da partícula e do leito das partículas de polpa de pequi formado para a extração com propano subcrítico.	66
Tabela 8 – Rendimento das extrações de óleo de pequi realizadas com propano puro.	68
Tabela 9 – Análise de variância (ANOVA) do modelo linear para o rendimento global da extração do óleo de pequi com propano subcrítico.	70
Tabela 10 – Diferença entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo.	70
Tabela 11 – Rendimento global obtido para extração de óleo de polpa de pequi em função de diferentes concentrações de solvente modificador na condição de 10 MPa e 45 °C.	72
Tabela 12 – Rendimento das extrações do óleo da polpa de pequi realizadas com soxhlet e ultrassom.	74
Tabela 13 – Índice de acidez, umidade e teor de fenólicos totais do óleo extraído da polpa de pequi para diferentes extrações.	75
Tabela 14 – Composição em ácidos graxos em amostras de pequi submetidas a diferentes métodos de extração.....	79
Tabela 15 – Variáveis do processo necessárias para aplicação dos modelos.	80
Tabela 16 – Parâmetros ajustados para o modelo de Sovová.....	80
Tabela 17 – Parâmetros ajustáveis para os modelos de Martínez e Crank.	81
Tabela 18 – Erros quadráticos médios entre os dados experimentais e modelados das curvas de extração do óleo de pequi.	81
Tabela 19 – Solubilidade do óleo de pequi no propano subcrítico.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE – acetato de etila
ANOVA – análise de variância
BHA – butil-hidroxi-anisol
BHT – butil-hidroxi-tolueno
C14:0 – ácido mirístico
C16:0 – ácido palmítico
C16:1 – ácido palmitoleico
C18:0 – ácido esteárico
C18-1 – ácido oléico
C18-2 – ácido linoléico
C18-3 – ácido linolênico
C20:0 – ácido araquídico
CER – etapa de taxa constante de extração
CO₂ – Dióxido de carbono
DCP – etapa difusional ou etapa de taxa de extração nula
DNA – ácido desoxirribonucleico
DPPH – 2,2-difenil-1-picrilidrazina
EQA – departamento de Engenharia Química e de Alimentos
FER – etapa de taxa de extração decrescente
GP – galato de propila
IAL – Instituto Adolfo Lutz
LATESC – Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica
Nuesc – Laboratório do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais
P.A. – pureza analítica
RNA – ácido ribonucleico
TBHQ – terc-butil-hidroxi-quinona
TFT – teor de compostos fenólicos total
THBP – tri-hidroxi-butil-fenona
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
UNIT – Universidade Tiradentes

LISTA DE SÍMBOLOS

T_C	temperatura crítica ($^{\circ}\text{C}$)
P_C	pressão crítica ($^{\circ}\text{C}$)
ρ_C	massa específica crítica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
m_{ext}	massa de extrato (g)
m_0	massa inicial de soluto (g)
t	tempo (min)
D	coeficiente de difusão ($\text{m}^{-2}\cdot\text{min}$)
r	raio da partícula sólida (m)
n	número inteiro.
m_F	taxa de fluxo de massa do solvente
S_b	solubilidade do óleo no solvente (g óleo/g de solvente)
q_0	concentração inicial do óleo na matriz (g óleo/g de sólido)
m_s	massa sólida numa base livre de óleo
q_{bed}	massa específica do leito
q_F	massa específica do solvente
K_{Fa}	coeficiente de transferência de massa do solvente (min^{-1})
ε	porosidade do leito
k_{Sa}	coeficiente de transferência de massa da fase sólida (min^{-1})
t_{CER}	tempo de extração do óleo da etapa CER (min)
t_{FER}	tempo de final da extração de soluto facilmente acessível (min).
Z	parâmetro adimensional de modelo Sovová.
Y	parâmetro adimensional de modelo Sovová.
r	parâmetro adimensional de modelo Sovová.
x_0	razão mássica inicial de soluto extraível
m_t	massa total de sólido na coluna de extração
b e t_m	são parâmetros ajustáveis do modelo de Martinez.
TU	teor de umidade e voláteis
P	Pressão
T	Temperatura
R^2	coeficiente de correlação
IA	índice de acidez
V	volume da solução de NaOH (mL) gasto na titulação
f	fator de correção da solução de NaOH
P	massa em gramas da amostra
EAG	Equivalente em ácido gálico
AA%	atividade antioxidante
Abs	absorbância
EC ₅₀	concentração para captar 50% do radical livre DPPH

d_s	diâmetro médio superficial das partículas (mm)
m_i	massa de amostra retida na peneira i (g)
M	massa total de amostra (g)
d_i	diâmetro médio das partículas retidas na peneira i (mm)
ρ_a	massa específica aparente do leito de partículas
ρ_r	massa específica real das partículas
ρ	massa específica do solvente
SQ	soma dos quadrados
GL	graus de liberdade
MQ	média dos quadrados
p	nível de significância
F	valor F
T_{Final}	tempo total de extração
H_b	altura do leito

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVOS	26
1.1.1 Objetivo geral	26
1.1.2 Objetivos específicos	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 PEQUI	29
2.2. ÓLEOS VEGETAIS	32
2.3 OXIDAÇÃO LIPÍDICA	34
2.4. ANTIOXIDANTES	36
2.5. ACIDEZ	41
2.6. UMIDADE	41
2.7 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	41
2.7.1 Soxhlet	42
2.7.3 Ultrassom	42
2.8 EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO	43
2.8.1 Fluido supercrítico	44
2.8.2 Propriedades de fluidos supercríticos	45
2.8.3 Solventes utilizados na extração supercrítica	45
2.8.4 Uso de solventes modificadores	47
2.8.5 Curva de extração	48
2.9. MODELAGEM MATEMÁTICA	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1. COLETA E DESPOLPA DOS FRUTOS	53
3.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE E DE SUBSTÂNCIAS VOLÁTEIS DA POLPA DE PEQUI	54
3.3. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	55
3.4. PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO	55
3.4.1 Extração com propano subcrítico	55
3.4.2 Planejamento experimental	57
3.4.3 Extração com soxhlet e ultrassom	58
3.5. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO EXTRAÍDO	60
3.5.1 Índice de acidez	60
3.5.2 Determinação do teor de umidade do óleo de pequi	60
3.5.3 Determinação do teor de compostos fenólicos total	60
3.5.4 Metilação	62
3.5.4 Perfil de ácidos graxos	62
3.6. MODELAGEM MATEMÁTICA	62

3.6.1. Determinação da solubilidade	62
3.6.2. Determinação do diâmetro médio de partículas	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	65
4.1.1 Teor de umidade da polpa	65
4.1.2 Curva de secagem.....	65
4.1.3 Caracterização da partícula e do leito de partículas formado para a extração com propano subcrítico.	66
4.2 EXTRAÇÕES DO ÓLEO DE PEQUI UTILIZANDO PROPANO SUBCRÍTICO.....	67
4.2.1 Rendimento das extrações com propano puro.....	68
4.2.2 Extrações com solventes modificadores.....	72
4.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI COM USO DE SOLVENTES LÍQUIDOS (SOXHLET E ULTRASSOM)	74
4.4 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO ...	75
4.4.1 Acidez do óleo de pequi extraído	75
4.4.2 Umidade do óleo de pequi extraído	76
4.4.3 Teor de compostos fenólicos totais (TFT).....	76
4.4.4 Perfil de ácidos graxos	77
4.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO	80
4.5.1 Avaliação dos Modelos Testados	80
5 CONCLUSÕES.....	87
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
REFERÊNCIAS.....	91
APÊNDICE A – Curvas de calibração.....	103
APÊNDICE B – Extração prévia realizada com CO₂ supercrítico.....	104
APÊNDICE C – Solubilidade do óleo de pequi em propano para cada condição estudada.	105

1 INTRODUÇÃO

O gênero *Caryocar* compreende 16 espécies e pertence à família *Caryocaraceae* de ocorrência nas Américas Central e do Sul. A espécie *Caryocar coriaceum* ocorre em áreas de cerrado da região do Nordeste do Brasil, como a chapada do Araripe no estado do Ceará, Pernambuco e Piauí. É uma árvore com altura entre 12 e 15 m, popularmente conhecido como pequi, uma palavra indígena que significa que seu caroço é coberto por inúmeros espinhos finos (MATOS, 2007).

A população regional explora economicamente o pequi como fonte de óleo. O óleo extraído da polpa e das sementes de pequi pode ser utilizado na culinária e na indústria de cosméticos (PIANOVSKI et al., 2008). Na medicina popular, o óleo de pequi tem sido utilizado como cicatrizante, anti-inflamatório, no tratamento de doenças respiratórias, infecções brônquicas e asma (MATOS, 2007).

O pequi pode ser fonte de compostos bioativos importantes para a saúde, especialmente aqueles que sequestram os radicais livres, e consequentemente, diminuem o risco de desenvolvimento de doenças degenerativas. Esse efeito protetor ocorre devido a presença de compostos antioxidantes como fenólicos e carotenoides (LIMA et al., 2007). O pequi tem uma grande quantidade de carotenoides, porém apenas alguns possuem atividade provitamina A (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008). A composição em ácidos graxos do óleo da polpa do pequi mostrou que o mesmo é constituído na sua maior parte por ácido oleico e ácido palmítico (FACIOLLI; GONÇALVES, 1998).

Existem na literatura vários estudos indicando que o pequi tem um bom potencial antioxidante, porém são escassas pesquisas sobre a espécie *Caryocar coriaceum* que caracterizem o potencial antioxidante dessa espécie.

Atualmente a extração do óleo da polpa de pequi é realizada em pequena escala por um processo artesanal que emprega água quente (PIANOVSKI et al., 2008), resultando em baixa produção. Dessa forma, e devido ao crescente emprego do óleo de pequi na industrialização de diferentes produtos, é interessante buscar alternativas mais modernas para a extração do óleo.

Uma alternativa aos métodos de extração convencionais é a extração com fluido supercrítico, com inúmeras vantagens sobre as técnicas convencionais como a viscosidade relativamente baixa e alta difusividade, o que resulta em menor tempo de extração. Os solutos dissolvidos no fluido supercrítico podem ser facilmente separados por despressurização produzindo um produto livre de solvente (BRUNNER, 1994;

REVERCHON; DE MARCO, 2006). Pode extrair materiais em condições brandas de temperatura que no caso de produtos naturais, onde a existência de compostos termolábeis influencia nas condições da extração, o emprego de baixas temperaturas favorece esta operação.

Um fluido nas condições supercríticas é aquele que se encontra acima de sua temperatura crítica e pressão crítica, apresentando propriedades físico-químicas intermediárias entre o estado líquido e o estado gasoso (LANÇAS, 2002). O solvente mais utilizado, pela facilidade de obtenção e baixo custo é o CO₂. Uma alternativa ao CO₂ é o propano que, devido a sua alta temperatura crítica (96,7 °C) é utilizado em condições subcríticas como líquido pressurizado.

Ndiaye et al. (2006) investigaram o comportamento de fases do óleo de soja e de oliva em propano e n-butano pressurizados e relataram que uma alta miscibilidade em pressões relativamente baixas. Concluíram que o propano ou butano comprimido podem ser um meio alternativo para o fracionamento de óleos vegetais. Vários estudos são encontrados na literatura que comparam a extração de óleo de várias matrizes vegetais utilizando o CO₂ supercrítico e propano subcrítico. Todos esses estudos reportam o maior poder de solvatação do propano em pressões bem abaixo a utilizadas com CO₂ e menor tempo de extração (FREITAS et al., 2008).

A principal dificuldade em se utilizar fluídos pressurizados na extração de óleos vegetais consiste na implantação de uma planta industrial que opere em pressões elevadas, e na ausência de dados operacionais que possam viabilizar economicamente o processo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral dessa pesquisa foi extrair e caracterizar o óleo da polpa de pequi utilizando diferentes técnicas de extração com a finalidade de avaliar o rendimento e a qualidade do óleo obtido.

1.1.2 Objetivos específicos

a) Avaliação das condições operacionais de temperatura e pressão para a extração subcrítica do óleo da polpa de pequi usando propano como solvente;

b) Avaliar os efeitos do emprego de solventes modificadores no rendimento e composição química dos extratos obtidos nas extrações com propano pressurizado;

c) Comparar a extração com propano subcrítico e a extração convencional em termos de rendimento de extração, perfil de ácidos graxos e teor de fenólicos total;

d) Fazer a modelagem matemática de curvas de extração obtidas à alta pressão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PEQUI

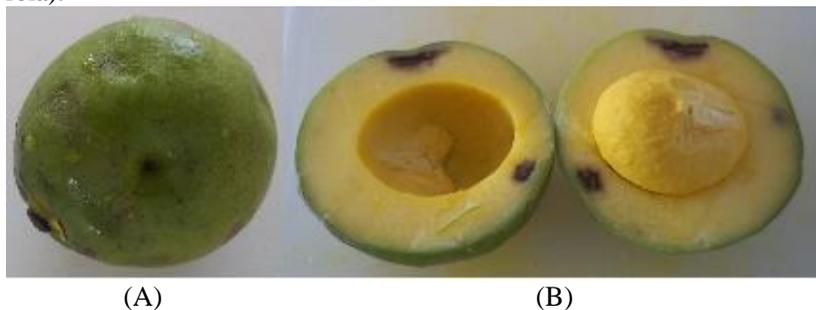
O pequizeiro é uma espécie arbórea de ocorrência no cerrado brasileiro que pertence à família *Caryocaraceae*. Sua árvore é frondosa e engalhada podendo alcançar até 10 metros de altura (OLIVEIRA et al., 2010), seu tronco é revestido de casca escura, com galhos grossos, compridos e inclinados. As suas flores apresentam coloração amarela intensa e estames vermelhos grandes reunidos em cachos terminais (Figura 1). Seu fruto é conhecido como pequi, piqui (do tupi, Pyqui, “py” casca e “qui” espinho), piquiá-bravo, amêndoa-de-espinho, grão-de-cavalo, pequiá, pequiá-pedra, pequerim e suari (SILVA et al., 2001) e são muito utilizados na culinária da região Centro-Oeste, Norte e parte do Nordeste.

Figura 1 – Flor de *Caryocar coriaceum* Wittm.



Na Chapada do Araripe e regiões vizinhas entre os estados do Ceará, Piauí e Pernambuco (Figura 2) ocorre a espécie *Caryocar coriaceum*, que exerce importante papel socioeconômico nessa região (OLIVEIRA et al., 2008). O pequi é um fruto sazonal com safra entre os meses de novembro e fevereiro, dependendo da região (LORENZI; MATOS, 2000; ALMEIDA; PROENÇA; RIBEIRO, 1998). A produção é maior em períodos de seca, enquanto que na presença de chuvas há irregularidade de frutificação. Os frutos são colhidos no solo e certos pequizeiros produzem mais de 6.000 frutos por safra (ARAÚJO, 1995; SANO; ALMEIDA, 1998).

Figura 3 – Fruto do pequi (*Caryocar coriaceum*): (A) Fruto inteiro; (B) Fruto cortado com mesocarpo externo e mesocarpo interno (polpa amarela).



O aproveitamento do pequi pelas populações da região é feita na culinária para produção de variados pratos, entre eles arroz, feijão, frango e cuscuz. Praticamente não existe industrialização desse fruto e, portanto, seu comércio é muito limitado. A forma mais comum de industrialização consiste na extração do óleo de forma artesanal pelas famílias que fazem do pequi um meio de sobrevivência. Por se tratar de um fruto de fácil produção, com características ímpares em relação ao sabor e valor nutritivo, o pequi representa fonte potencial na alimentação e sobrevivência de grande parte da população (RIBEIRO, 2000). Da polpa e da amêndoa do pequi pode ser extraído um óleo que apresenta grande versatilidade quanto ao seu uso, com aplicações que vão desde a culinária regional até a indústria cosmética para a produção de sabonetes e cremes (PIANOVSKI et al., 2008).

O maior produtor de pequi na região do Cariri é o município do Crato com 2,3 milhões de toneladas por safra, porém, em função do seu caráter perecível, estima-se que metade dessa produção seja desperdiçada (QUIRINO, 2009).

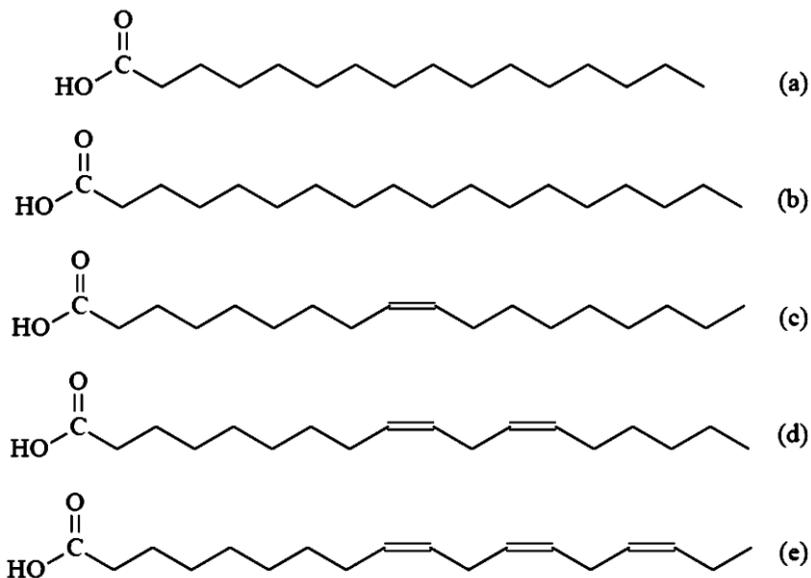
No Brasil ocorrem outras espécies de pequi, entre elas pode-se destacar *Caryocar brasiliensis* Camb., com ocorrência em Goiás e Minas Gerais, *Caryocar villosum* Pers., o pequiá, e *Caryocar glabrum*, a equirana, própria da Amazônia (MATOS, 2007). Existe na literatura muita informação sobre a *Caryocar brasiliensis*, as quais auxiliam na compreensão das características e propriedades de *Caryocar coriaceum*, em virtude da proximidade genética entre essas duas espécies (OLIVEIRA et al., 2008).

2.2. ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol (propan-1,2,3-triol) e ácidos graxos (BOYD; MORRISON, 1995; MORETTO; FETT, 1998).

Além de triacilgliceróis, os óleos podem apresentar, em menor proporção, outros componentes, como mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, tocoferóis, carotenoides e fitosteróis (HOFFMANN, 1989). Os óleos vegetais se encontram no estado líquido por que apresentam predominância de ácidos graxos insaturados em sua composição (REDA; CARNEIRO, 2007). A Figura 4 mostra os principais ácidos graxos existentes na natureza, os quais estão presentes na maioria dos óleos e gorduras (MARTIN et al., 2006).

Figura 4 – Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: (i) saturados (a, palmítico com 16 carbonos; b, esteárico com 18 carbonos); (ii) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolênico com 3 ligações duplas).



Fonte: Ramalho e Suarez (2012).

Óleos e gorduras são fundamentais na alimentação humana. Fornecem calorias, são fontes de vitaminas lipossolúveis e também são fontes de ácidos graxos essenciais como o linoleico e linolênico (CASTRO et al., 2004).

Os ácidos graxos que esterificam com o glicerol apresentam cadeias alifáticas saturadas e insaturadas, em proporções variáveis. De acordo com a origem esses óleos podem ser formados por vários ácidos graxos diferentes. Na Tabela 1 é apresentada a composição média de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

Tabela 1 – Composição percentual em ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

Origem	Ácidos saturados			Ácidos insaturados			
	C14	C16	C18	C16	C18	>C18	C ₁₈ (dien)
Milho	0-2	8-10	1-4	1-2	30-50	0-2	34-56
Algodão	0-3	17-23	1-3	-	23-44	0-1	34-55
Palma	1-6	32-47	1-6	-	40-52	-	2-11
Amendoim	0,5	6-11	3-6	1-2	39-66	-	17-38
Soja	0,3	7-11	2-5	0-1	22-34	-	50-60

Fonte: Boyd e Morrison (1995).

Em estudos realizados por Lima et al. (2007), sobre composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi observou-se que o óleo de pequi é rico em ácido oléico. Deus (2008) cita a presença de ácido oleico (54%), ácido palmítico (41,1%), ácido linoleico (1%) e ácido esteárico (1,9%). Segundo Garcia et al. (2007), na composição de ácidos graxos da polpa de pequi predominam ácidos oleico, linoleico e esteárico.

Na Tabela 2 pode ser observada a composição do óleo da polpa de pequi observada em vários estudos.

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos da polpa de pequi (m/m).

Ácido graxo	1	2	3	4	5
Láurico (C12:0)	0,04	-	-	-	-
Mirístico (C14:0)	0,1	-	0,2	0,2	-
Palmítico (C16:0)	35,2	40,2	41,1	41,1	34,2
Palmitoleico (C16:1)	1,0	1,4	0,5	0,5	0,3
Esteárico (C18:0)	2,2	2,3	1,9	1,9	1,7
Oleico (C18:1 n-9)	55,9	53,9	54,0	54,0	55,8
Cis-vacênico (C18:1 n-7)	1,90	-	0,2	0,3	-
Linoleico (C18:2)	1,5	1,5	1,0	0,9	1,8
Alfa-linolênico (C18:3)	0,4	0,7	0,3	-	-
Araquídico (C20:0)	0,2	0,2	0,2	0,2	-
Gadoléico (C20:1)	0,3	-	0,2	0,7	-

1 Lima et al. (2007); 2 Facioli e Gonçalves (1998); 3 Deus (2008); 4 Garcia et al. (2007); 5 Quirino (2009).

Segundo Specher (1981) o ácido oléico participa do nosso metabolismo e desempenha um papel importante na síntese dos hormônios. O ácido oleico age no organismo humano reduzindo os triglicerídeos, o colesterol LDL, o colesterol total e o índice glicêmico no sangue.

2.3 OXIDAÇÃO LIPÍDICA

A oxidação lipídica é responsável pelo desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis, também provocam alterações que irão afetar a qualidade nutricional, devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais, mas também a integridade e segurança dos alimentos, através da formação de compostos potencialmente tóxicos (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

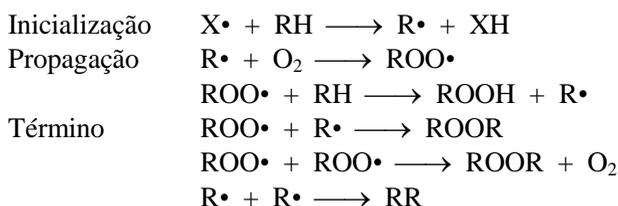
A oxidação lipídica pode ocorrer por diferentes caminhos, em função do meio e de agentes catalisadores. Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação dos lipídeos, pode-se destacar: presença de instauração nos ácidos graxos, temperatura, luz, presença de pigmentos, presença de enzimas metaloprotéicas, presença de microrganismos e condições de armazenamento (MORETTO; FETT, 1998)

As três principais vias de oxidação lipídica são: a rancidez hidrolítica, a foto-oxidação e a auto-oxidação. A rancidez hidrolítica é provocada por enzimas presentes no alimento ou produzida por microrganismos (lipases e lipoxigenases) que catalisam a reação do oxigênio com a cadeia poli-insaturada. A foto-oxidação é provocada pela radiação ultravioleta em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina,

riboflavina e outros) que absorvem a energia luminosa e a transferem para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$). Na auto-oxidação ocorre a reação do oxigênio com o ácido graxo insaturado produzindo radicais livres capazes de auto propagação (RAMALHO; JORGE, 2006).

O processo mais comum que leva à deterioração oxidativa é a auto-oxidação. Como uma reação de radicais livres, a auto-oxidação ocorre em três etapas distintas (Figura 5).

Figura 5 – Mecanismo do processo de auto-oxidação lipídica.



RH = Ácido graxo insaturado; $\text{R}\cdot$ = Radical livre; $\text{ROO}\cdot$ = Radical peróxido; ROOH = Radical hidroperóxido.

Fonte: Ramalho e Jorge (2006).

Na etapa de iniciação ou indução ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor levando a formação de um radical livre ($\text{R}\cdot$). Nessa etapa ocorre baixo consumo de oxigênio, o nível de peróxido é baixo e não ocorre alteração de aroma e sabor do alimento. Na etapa de propagação ocorre ligação dos radicais livres ao oxigênio formando radicais peróxidos que retiram um hidrogênio de outras moléculas não oxidadas de ácidos graxos insaturados formando novos radicais livres que repetem todo o processo resultando em uma reação em cadeia. Nessa etapa o consumo de oxigênio é alto, o nível de peróxido é alto e começa a ocorrer alterações de aroma e sabor. Na etapa de terminação dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (RAMALHO; JORGE, 2006; MORETTO; FETT, 1998; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

2.4. ANTIOXIDANTES

Os antioxidantes são substâncias que podem retardar ou inibir significativamente o aparecimento de alteração oxidativa no alimento pela inibição da iniciação ou propagação das reações de oxidação em cadeia (ZHENG; WANG, 2001).

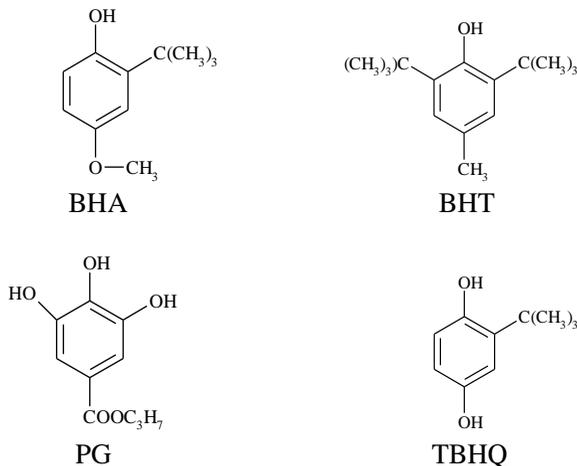
De forma geral, denominam-se antioxidantes as substâncias que presentes em concentrações baixas, comparadas ao substrato oxidável, retardam significativamente ou inibem a oxidação do substrato. Os radicais formados a partir de antioxidantes não são reativos para propagar a reação em cadeia, sendo neutralizados por reação com outro radical, formando produtos estáveis ou podem ser reciclados por outro antioxidante (SOUSA et al., 2007).

Os antioxidantes podem ter origem endógena ou podem ser ingeridos através da dieta alimentar e outras fontes. Entre estes podemos destacar os tocoferóis, ácido ascórbico, polifenóis, selênio e carotenoides (SOUSA et al., 2007).

Os antioxidantes podem ser classificados em dois grupos, os primários e os secundários. Os antioxidantes primários são capazes de interromper a cadeia de radicais, cedendo hidrogênio a um radical lipídico livre e assumindo a forma de radical estável. Podem-se incluir nesse grupo os compostos fenólicos, que apresentam grupos doadores de elétrons na sua cadeia cíclica. Os secundários reduzem o processo de iniciação, utilizando agentes quelantes de metais como, por exemplo, o ácido etilenodiaminotetracético e o ácido cítrico (ANDREO; JORGE, 2003).

Na indústria alimentícia, a oxidação lipídica é inibida por sequestradores de radicais livres. Os compostos mais utilizados com esta finalidade são o butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroxi-quinona (TBHQ), tri-hidroxi-butil-fenona (THBP) e galato de propila (GP), que são sintéticos (Figura 6), e os tocoferóis, que são naturais (RAMALHO; JORGE, 2006).

Figura 6 – Estrutura molecular dos antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos.

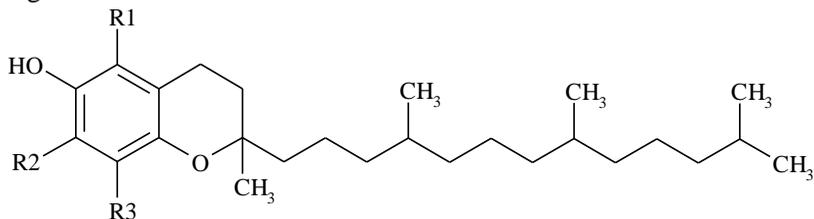


Fonte: Ramalho e Jorge (2006).

Estudos toxicológicos têm demonstrado a possibilidade dos antioxidantes sintéticos apresentarem efeito carcinogênico em experimentos com animais (BOTTERWECK et al., 2000).

Entre os antioxidantes naturais mais utilizados podem ser citados tocoferóis, ácidos fenólicos. Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e atualmente são fabricados por síntese (RAMALHO; JORGE, 2006). A Figura 7 apresenta a estrutura molecular dos tocoferóis.

Figura 7 – Estrutura molecular dos tocoferóis.



α -tocoferol: R1 = R2 = R3 = CH₃; β -tocoferol: R1 = R3 = CH₃; R2 = H
 γ -tocoferol: R1 = H; R2 = R3 = CH₃; δ -tocoferol: R1 = R2 = H; R3 = CH₃.

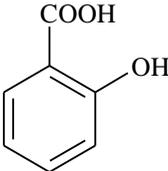
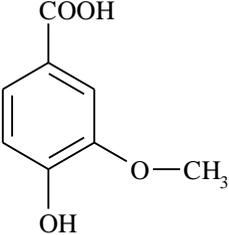
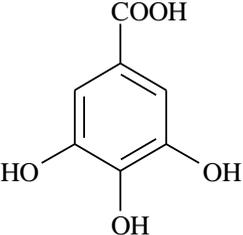
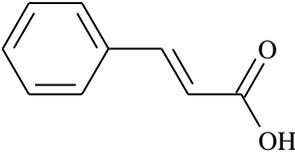
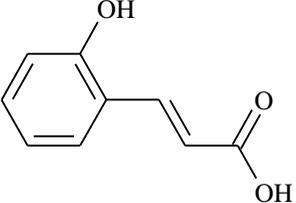
Fonte: Ramalho e Jorge (2006).

2.4.1 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos englobam desde moléculas simples até outras com alto grau de polimerização (BRAVO, 1998). Estão presentes nos vegetais na forma livre ou ligados a açúcares (glicosídeos) e proteínas (CROFT, 1998). Os compostos fenólicos podem exibir propriedades biológicas interessantes como a possibilidade de agir como antioxidantes (ZHENG; WANG, 2001).

Os ácidos fenólicos pertencem a uma classe de compostos com estrutura simples, formados por um anel aromático e grupamentos (em geral hidroxilas) distribuídos em sua estrutura (JARDINI et al., 2010). Podem ser classificados em derivados do ácido benzóico e derivados do ácido cinâmico (Figura 8).

Figura 8 – Estrutura molecular de alguns ácidos fenólicos.

A	 <p>ácido salicílico</p>	 <p>ácido vanílico</p>	 <p>ácido gálico</p>
B	 <p>Ácido cinâmico</p>		 <p>ácido o-cumárico</p>

A: ácidos fenólicos derivados do ácido benzóico.

B: ácidos fenólicos derivados do ácido cinâmico.

Fonte: Ramalho e Jorge (2006).

A atividade antioxidante desses compostos deve-se principalmente às suas propriedades redutoras e estrutura química. Estas características desempenham um papel importante na neutralização ou sequestro de

radicais livres e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo (SOUSA et al., 2007). Segundo Lima et al. (2007) a polpa e amêndoa do pequi apresentam 209,0 mg/100g de amostra seca o que equivale a 2,09 mg/g.

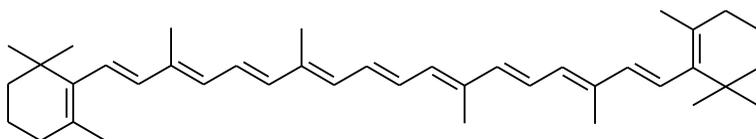
2.4.2 Carotenoides

Os carotenoides são tetraterpenoides formados pela união de 8 unidades de isoprenoídes. Apresentam sistema extenso de duplas ligações conjugadas que lhe conferem propriedades como cromóforos (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

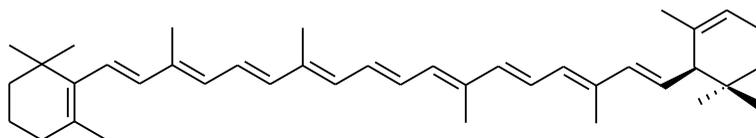
Os carotenoides estão amplamente distribuídos na natureza e estão entre os constituintes alimentícios mais importantes. São responsáveis pelas cores de amarela a vermelha de muitos vegetais e apresentam efeitos benéficos à saúde, e alguns (Figura 9) deles apresentam atividade pró-vitamina A (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Figura 9 – Estrutura de alguns carotenoides considerados importantes para a saúde.

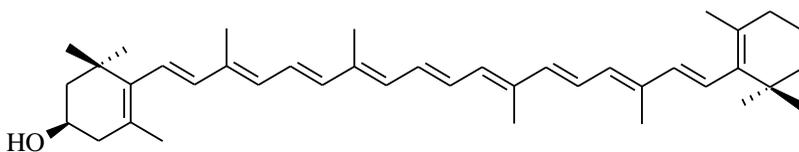
(continua)



β -caroteno



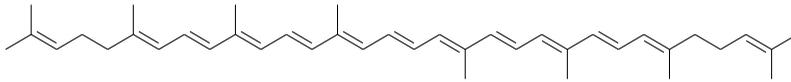
α -caroteno



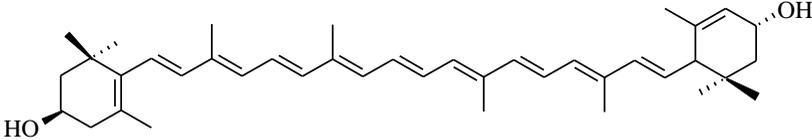
β -criptoxantina

Figura 9 – Estrutura de alguns carotenoides considerados importantes para a saúde.

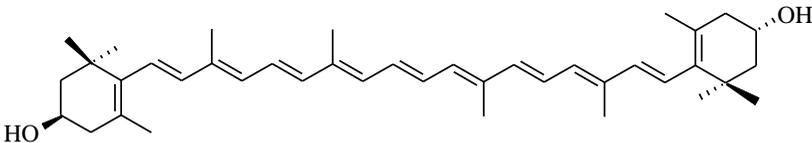
(continuação)



licopeno



luteína



zeaxantina

Fonte: Rodríguez-Amaya, Kimura e Amaya-Farfan (2008).

Atualmente outros efeitos promotores da saúde têm sido atribuídos aos carotenoides associadas às suas propriedades antioxidantes, especificamente, à capacidade de sequestrar o oxigênio singlete e interagir com os radicais livres (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

A polpa do pequi apresenta um alto teor de carotenoides. Segundo Lima et al. (2007), o teor total de carotenoides na polpa do pequi é de 72,5 µg/g, Ramos et al. (2001) encontraram 231,1 µg/g de carotenoides na polpa crua e 154,0 µg/g de carotenoides na polpa cozida. Ramos et al. (2001), encontraram em maiores quantidades β-caroteno, ζ-caroteno, criptoflavina, ζ-criptoxantina, anteraxantina, zeaxantina e mutatoxantina. Os principais carotenoides encontrados Azevedo-Meleiro e Rodríguez-Amaya (2004) na polpa do pequi foram violaxantina, luteína e zeaxantina.

2.5. ACIDEZ

A determinação da acidez é um fator importante para avaliação do estado de conservação do óleo. A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos. Pode variar de acordo com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação da gordura (MORETTO, 2002).

O índice de acidez (IA) é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. (IAL, 2008).

Segundo a ANVISA (2005) os valores de acidez acima de 4,0 mg KOH·g⁻¹ tornam o óleo impróprio para consumo humano.

2.6. UMIDADE

Um dos parâmetros de controle mais importantes para óleos, gorduras e sementes oleaginosas é a umidade, pois a estabilidade desses alimentos diminui com o aumento do teor de umidade (KAJISER; DUTTA; SAVAGE, 2000).

O método de Karl Fischer é uma técnica que determina traços de água em uma amostra utilizando titulação coulométrica. O processo de teste ocorre através da produção, em meio anidro, de iodo por um eletrodo que reage com a água da amostra até que o ponto final da reação é atingido. A titulação por Karl Fischer é um método rápido, específico e sensível (KOCH et al., 2007).

2.7 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

As plantas têm uma variedade de misturas de compostos bioativos, como lipídios, fotoquímicos, fragrâncias e pigmentos que são amplamente utilizados na indústria de alimentos, farmacêutica e de cosméticos. A extração de substâncias a partir de matrizes vegetais, com a finalidade de se obter um produto mais puro, específico e padronizado, é praticada desde o início da história (MAUL; WASICKY; BACCHI, 1986). Os métodos tradicionais de extração exigem muito tempo e grande quantidade de solventes e entre eles pode-se destacar o soxhlet. O soxhlet é uma técnica padrão e é utilizada para avaliar o desempenho outros métodos de extração sólido – líquido (LUQUE DE CASTRO; GARCÍA-AYUSO, 1998).

Nos últimos anos, têm sido desenvolvidas novas técnicas para extrair solutos de matrizes sólidas com a finalidade de diminuir o tempo de extração, reduzir o consumo de solvente, aumentar o rendimento da extração e melhorar a qualidade do extrato, entre eles, pode-se destacar: a extração assistida por ultrassom (VINATORU, 2001), extração assistida por micro-ondas (KAUFMANN; CHRISTEN, 2002) e extração com fluido supercrítico (BRUNNER, 1994).

2.7.1 Soxhlet

Extração soxhlet é uma técnica padrão e é o principal método usado como referência para comparação com outros métodos. No soxhlet a amostra é colocada em contato com certa quantidade de solvente várias vezes, facilitando a transferência do óleo da matriz para o solvente (WU et al., 2011). O material extraído permanece em contato com o solvente em ebulição durante todo o tempo, o que pode ocasionar reações químicas indesejáveis. O processo de extração não é seletivo, basicamente a temperatura de extração e a natureza do solvente determinam o poder de dissolução (MELECCHI, 2005).

As principais vantagens do soxhlet são: a amostra é repetidamente colocada em contato com o solvente, ajudando desse modo a deslocar o equilíbrio de transferência, não é necessária a filtração e é uma metodologia muito simples, que precisa de pouca formação especializada. As principais desvantagens da extração soxhlet, em comparação com as outras técnicas convencionais são, o longo tempo necessário para a extração e a grande quantidade de solvente utilizada. As amostras são extraídas no ponto de ebulição do solvente podendo ocorrer a decomposição térmica de alguns componentes. Devido à grande quantidade de solvente utilizada, a evaporação do solvente depois da extração é obrigatória (LUQUE DE CASTRO; GARCÍA-AYUSO, 1998).

2.7.3 Ultrassom

O ultrassom utiliza a energia das ondas sonoras que são produzidas com uma frequência superior à da capacidade auditiva humana. Essas ondas se propagam com frequências de 20 a 100 kHz e criam uma variação na pressão do líquido empregado no processo, gerando cavitação e microfluxos no líquido, causando mudanças físicas e químicas permanentes, como ruptura dos sólidos e instabilidade na interface de sistemas líquido-líquido e líquido-gás (LUQUE-GARCÍA; LUQUE DE CASTRO, 2003).

A extração de compostos orgânicos por ultrassom é atribuída ao fenômeno chamado cavitação acústica. Se a intensidade do ultrassom é suficiente, o ciclo de expansão pode criar cavidades ou microbolhas no líquido. Uma vez formada, estas bolhas irão absorver a energia das ondas sonoras e crescer durante os ciclos de expansão e compressão. O aumento da pressão e da temperatura causada pela compressão leva ao colapso das bolhas, o que faz com que a onda de choque passe através do solvente, aumentando a transferência de massa no interior do sistema (YANG; ZHANG, 2008).

As principais desvantagens da extração assistida por ultrassom são a falta de renovação do solvente durante o processo e a etapa de filtração obrigatória após a extração, que envolve um tempo mais longo para o processo global (LUQUE DE CASTRO; GARCÍA-AYUSO, 1998). O uso de extração assistida por ultrassom é aconselhável para compostos termolábeis que são alterados em condições de trabalho soxhlet (JENKINS; WALSH, 1994).

A extração por ultrassom pode até apresentar eficiência semelhante ao soxhlet em alguns casos, mas a extração soxhlet proporciona melhor reprodutibilidade (LUQUE DE CASTRO; GARCÍA-AYUSO, 1998).

2.8 EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

Nos últimos anos surgiu na indústria de alimentos uma tendência com maior preocupação sobre a qualidade e segurança dos produtos alimentares, o aumento da preferência por produtos naturais e uma legislação mais rigorosa relacionada ao nível residual de solvente (AHANGARI; SARGOLZAEI, 2012). Extração com fluido supercrítico ganhou maior atenção em relação às técnicas tradicionais, como a destilação de vapor e de extração com solvente, para a obtenção de óleos comestíveis e essenciais, pela utilização de solventes não-tóxicos e voláteis, extratos sem degradação térmica e contaminação solvente (PAPAMICHAIL; LOULI; MAGOULAS, 2000).

Atualmente, extração supercrítica é utilizada como uma técnica alternativa para a extração de espécies bioativas de produtos naturais, por causa do baixo tempo necessário para extração, menor quantidade de solventes orgânicos, produção de extratos limpos e ambientalmente benéficos (HUANG et al., 2011).

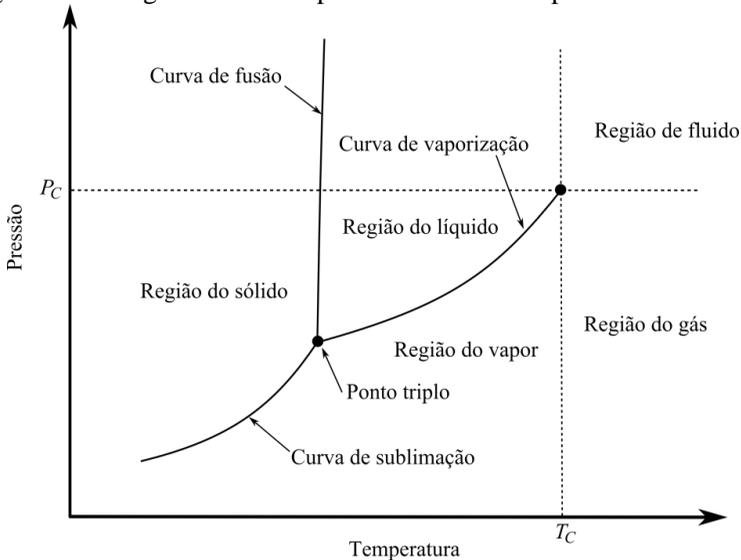
Entre as várias aplicações da extração com fluido supercrítico, pode-se destacar: descafeinação de café e chá, extração de aromas, extração de antioxidantes e outras substâncias ativas de várias partes das

plantas, extração de corantes naturais, desodorização de óleos e gorduras e remoção de pesticidas (BRUNNER, 2005; REVERCHON; DE MARCO, 2006).

2.8.1 Fluido supercrítico

Uma substância está no estado supercrítico quando sua temperatura e pressão são simultaneamente maiores do que os valores críticos. Um fluido supercrítico existe em uma única fase fluida, cujas características estão entre aquelas de gases e líquido (BRUNNER, 1994). A Figura 10 ilustra um diagrama de fases.

Figura 10 – Diagrama de fases para uma substância pura.



Fonte: Smith, Van Ness e Abbott (2005).

Nesse diagrama é possível distinguir três fases de uma substância pura. Neste esquema simplificado, as regiões de fases simples são separadas pelas curvas de equilíbrio sólido-líquido, curva de equilíbrio sólido-vapor e curva de equilíbrio líquido-vapor. Na interseção das três curvas se encontra o ponto triplo, ponto em que as três fases coexistem. No final da curva de equilíbrio líquido-vapor, tem-se o ponto crítico onde as fases gasosa e líquida se misturam para formar uma fase homogênea: o fluido supercrítico (GUEDES, 2006).

2.8.2 Propriedades de fluidos supercríticos

As propriedades dos fluidos supercríticos são intermediárias entre as do estado líquido e gasoso (Tabela 3). O fluido supercrítico tem uma baixa viscosidade e alta difusividade, mas uma massa específica elevada. Esta combinação de características permite que os fluidos supercríticos tenham boas condições de ser utilizados em processos de extração de solutos a partir de matrizes sólidas (BRUNNER, 1994).

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas de líquidos, gases e fluidos supercríticos.

Propriedade	Líquido	Fluido Supercrítico	Gás
Massa específica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1000	200 – 800	1
Viscosidade ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	0,5 – 1,0	0,05 – 0,1	0,01
Difusividade ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	10^{-5}	$10^{-4} - 10^{-3}$	0,1

Fonte: Mchugh e Krukoni (1994).

O poder de solvatação de um fluido supercrítico é dependente da sua massa específica que pode ser ajustada pela variação de pressão ou temperatura. Próximo ao ponto crítico, uma pequena elevação de pressão aumenta consideravelmente a massa específica do fluido. Este efeito diminui quando nos afastamos dos valores de pressão e temperatura críticos, por isso o poder de solvatação de um fluido supercrítico pode ser controlado mais facilmente do que o de um solvente líquido (SIHVONEN et al., 1999; RAVENTÓS; DUARTE; ALARCÓN, 2002). Além disso, devido a maior difusividade, menor viscosidade e menor tensão superficial os fluidos supercríticos apresentam elevada taxa de transferência de massa dos solutos, se adequando assim para técnicas de separação e extração (SIHVONEN et al., 1999; RAVENTÓS; DUARTE; ALARCÓN, 2002).

2.8.3 Solventes utilizados na extração supercrítica

Vários compostos têm sido estudados como solventes em extração supercrítica como, por exemplo, hidrocarbonetos tais como pentano, hexano e butano, óxido nitroso, hexafluoreto de enxofre e hidrocarbonetos fluorados (REVERCHON; DE MARCO, 2006). A Tabela 4 apresenta as propriedades críticas para alguns solventes. Entre os vários fluidos supercríticos utilizados para a extração, o CO_2 supercrítico é o

mais amplamente estudado, uma vez que não é tóxico, é não inflamável e permite a operação de extração supercrítica a temperaturas próximas a ambiente (HUANG et al., 2011).

Tabela 4 – Propriedades críticas para alguns solventes.

Solvente	T _C (°C)	P _C (MPa)	ρ _c (g·cm ⁻³)
Amônia	132,5	11,35	0,24
Benzeno	289,0	4,89	0,30
n-Butano	152,0	3,80	0,23
Dióxido de carbono	31,1	7,38	0,45
Clorotrifluorometano	28,8	3,95	0,58
Diclorodifluorometano	111,7	3,99	0,56
Etano	32,2	4,89	0,20
Etanol	243,4	6,38	0,28
Etileno	9,3	5,04	0,22
Isopropanol	235,3	4,76	0,27
Metanol	240,5	7,99	0,27
Óxido nitroso	36,5	7,23	0,46
n-Propano	96,8	4,26	0,22
Propileno	91,9	4,62	0,23
Tolueno	318,6	4,11	0,29
Água	374,2	22,12	0,34

Fonte: Laitinen (2000).

Embora na extração supercrítica, o CO₂ seja o solvente mais estudado, para a extração de óleos vegetais existem alguns trabalhos que comparam a extração utilizando o CO₂ supercrítico e propano subcrítico. Esses trabalhos sugerem o uso do fluido propano para extrair óleos vegetais devido a este possuir um alto poder de extração. Entre eles pode-se destacar:

Illés et al. (2000) estudaram a extração de óleo de sementes de coentro com dióxido de carbono e propano como solventes, para o CO₂ utilizaram pressões de 20 e 30 MPa e temperatura de 35 °C e para o propano de 5, 8 e 10 MPa a 25 °C e verificaram que o poder de solvatação do propano foi muito maior do que o CO₂.

Freitas et al. (2008) estudaram a extração de óleo de semente de uva com dióxido de carbono em pressões variando de 6 a 25,4 MPa e temperatura de 30, 45 e 60 °C e propano sob pressão de 10 MPa e temperaturas de 30 e 45 °C e concluíram que, o propano apresenta maior

poder de solvatação, apresenta melhores resultados de rendimento com menor tempo de extração.

Hamdan et al. (2008) estudaram a extração de óleo de semente de cardamono com CO₂ supercrítico a temperaturas de 35 a 55 °C e pressões de 10 a 30 MPa, com CO₂ subcrítico a 25 °C e pressões de 8 e 10 MPa e propano subcrítico a 25 °C e pressões de 2 a 5 MPa e observaram que o poder de solvatação do propano é muito mais alto que do CO₂.

Corso et al. (2010) estudaram a extração de semente de gergelim com CO₂ a temperaturas de 40 a 60 °C e pressões de 19 a 25 MPa e com propano a temperaturas de 30 a 60 °C e pressões de 8 a 12 MPa. Concluíram que o propano comprimido é um solvente adequado para a extração do óleo de sésamo, em função de menores tempos e pressões utilizadas em comparação com a extração com CO₂.

Nimet et al. (2011) estudaram a extração de semente de girassol com CO₂ a temperaturas de 40 a 60 °C e pressões de 19 a 25 MPa e com propano em temperaturas de 30 a 60 °C e pressões de 8 a 12 MPa. Observaram que em todas as condições investigadas o propano líquido apresenta elevados rendimentos na extração de óleo de girassol, e utiliza baixa pressão.

Pederssetti et al. (2011) estudaram a extração de semente de canola com CO₂ a temperaturas de 40 a 60 °C e pressões de 20 a 25 MPa e com propano a temperaturas de 30 a 60 °C e pressões de 8 a 12 MPa. Concluíram que o propano comprimido é um solvente adequado para a extração do óleo de canola, devido aos tempos mais curtos e baixas pressões necessárias para a extração em relação ao dióxido de carbono.

Em todos os estudos citados são relatados um alto poder de solvatação o propano para óleos vegetais, isso ocorre por que os esses óleos são formados em sua maior parte por triacilglicerídeos que apresentam uma alta solubilidade em propano (LANZA et al., 2005).

Como a extração de óleos vegetais não pode ser feita a altas temperaturas, o propano é usado em condições subcríticas (pressão acima da crítica e temperaturas abaixo da crítica) por causa da sua alta temperatura crítica ($T_C = 96,8$ °C) ser muito elevada.

2.8.4 Uso de solventes modificadores

O propano subcrítico possui capacidade limitada em dissolver moléculas polares. Essa característica pode ser modificada pela adição de compostos miscíveis e polares ao sistema, denominados solventes modificadores (DÍAZ-REINOSO et al., 2006).

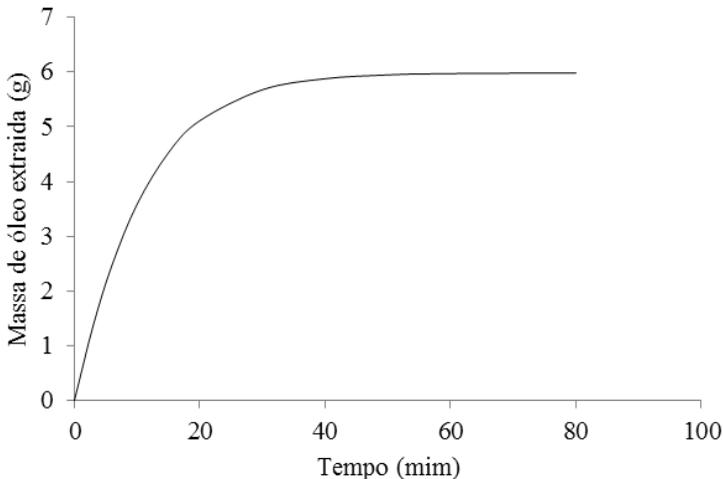
Vários estudos têm demonstrado que o aumento da solubilidade do soluto resulta principalmente de fortes interações entre o soluto e o solvente modificador e a variação da massa específica da fase fluida causada pela sua adição, por isso a importância de se selecionar um solvente modificador apropriado para determinado soluto (RAVENTÓS; DUARTE; ALARCÓN, 2002).

Podem ser utilizados vários solventes orgânicos para atuarem como modificadores na extração supercrítica, porém, o mais utilizado é o etanol, pois atende as exigências legais para o uso de solventes orgânicos em insumos para a indústria de alimentos (MICHIELIN, 2009).

2.8.5 Curva de extração

A curva do processo de extração pode ser obtida pela plotagem da quantidade de extrato em relação ao tempo de extração ou de consumo de solvente. O gráfico da quantidade de extrato acumulado durante o curso da extração terá a forma da curva representada na Figura 11. A primeira parte da curva forma uma linha reta, o que corresponde a uma taxa de extração constante. Na segunda parte, a taxa de extração decresce à medida que o valor de rendimento limitante, que é a quantidade total de substâncias extraíveis no substrato, se aproxima (BRUNNER, 2005).

Figura 11 – Representação da curva de extração.



Segundo Ferreira e Meireles (2002), pode-se dividir a curva de extração em 3 etapas:

- 1) Etapa de taxa constante de extração (CER – Constant extraction rate), onde a superfície externa das partículas está completamente coberta de óleo e há o predomínio da transferência de massa devido à convecção na fase fluida;
- 2) Etapa de taxa de extração decrescente (FER – Falling extraction rate), onde a velocidade do processo é determinada pelos efeitos convectivos na fase fluida e difusionais na fase sólida;
- 3) Etapa difusional ou etapa de taxa de extração nula (DCP - Diffusion-controlled period), onde a taxa de transferência de massa é controlada principalmente pelo fenômeno difusivo no sólido (remoção do soluto da parte interna da partícula sólida)

Pode-se calcular experimentalmente a solubilidade de um soluto pelo método dinâmico a partir da inclinação da etapa de taxa constante de extração. Para a obtenção da solubilidade em processos de extração em leito fixo a vazão de solvente deve ser baixa de tal forma que permita a saturação do solvente com o soluto de interesse e o equilíbrio entre as fases seja alcançado (BRUNNER, 1994).

2.9. MODELAGEM MATEMÁTICA

Vários modelos estão disponíveis na literatura para descrever as curvas de extração; porém, não existe um que se adeque a todos os sistemas. O motivo para isso é que as curvas de extração dependem muito do substrato. Na sequência será apresentada uma descrição dos modelos matemáticos utilizados nesse trabalho.

2.9.1 Modelo de Crank (1975)

Trata a extração supercrítica como um fenômeno de transferência de calor onde cada partícula é considerada uma esfera quente em um meio uniforme (REVERCHON, 1997). Aplicando a segunda lei de Fick para difusão o balanço de massa na superfície interna da partícula pode ser resolvido analiticamente obtendo-se a equação (1).

$$m_{ext} = m_0 \left[1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2} \right) \right] \quad (1)$$

Onde: m_{ext} = massa de extrato (g); m_0 = massa inicial de soluto (g); t = tempo (min); D = coeficiente de difusão, um parâmetro ajustável do modelo (m^2/min); r = raio da partícula sólida (m); n = número inteiro.

2.9.2 Modelo de Sovová (1994)

O modelo de Sovová (1994) considera que a extração ocorre em três etapas: na primeira etapa o soluto está facilmente acessível em todas as partículas do leito de extração. Esse soluto está exposto ao solvente devido à quebra de paredes celulares ocorridas durante o processo de moagem da matéria-prima. Na segunda etapa o soluto começa escassear; e na terceira etapa temos apenas o soluto de difícil acesso.

Este modelo descreve uma condição com fluxo de solventes axialmente com velocidade superficial através de um leito de material vegetal moído, em um extrator cilíndrico. A temperatura e pressão são consideradas constantes.

A solução analítica do modelo Sovová é dada por três equações diferentes correspondentes ao mecanismo que controlar a transferência de massa.

para $0 \leq t \leq t_{CER}$:

$$m_{ext} = m_F S_b t [1 - \exp(-Z)] \quad (2)$$

para $t_{CER} \leq t \leq t_{FER}$:

$$m_{ext} = m_F S_b t [t - t_{CER} \exp(Z_m(t) - Z)] \quad (3)$$

para $t \geq t_{CER}$:

$$m_{ext} = m_S \left\{ q_0 - \frac{S_b}{W} \ln \left[1 + \left(\exp \left(\frac{W q_0}{S_b} \right) - 1 \right) \exp \left(\left(\frac{W m_F}{m_S} \right) (t_{CER} - t) r \right) \right] \right\} \quad (4)$$

$$Zm(t) = \frac{ZS_b}{W_{q_0}} \ln \left\{ \frac{1}{1-r} \left[\exp \left[\left(\frac{W_{m_F}}{m_S} \right) (t - t_{CER}) \right] - r \right] \right\} \quad (5)$$

$$Z = \frac{K_F a m_S \rho_F}{m_F \rho_{bed}} \quad (6)$$

$$W = \frac{m_S k_S a}{m_F (1 - \varepsilon)} \quad (7)$$

$$t_{CER} = \frac{(1-r)m_S q_0}{S_b Z m_F} \quad (8)$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_S}{W m_F} \ln \left[r + (1-r) \exp \left(\frac{W q_0}{S_b} \right) \right] \quad (9)$$

Onde: m_F é a taxa de fluxo de massa do solvente, S_b é a solubilidade do óleo no solvente (g óleo/g de solvente), t é o tempo de extração, q_0 é a concentração inicial do óleo na matriz sólida (g óleo/g de sólido), m_s é a massa sólida numa base livre de óleo, q_{bed} é a massa específica do leito, q_F é a massa específica do solvente, $K_F a$ é o coeficiente de transferência de massa do solvente (min^{-1}), e ε é a porosidade do leito, $k_S a$ é o coeficiente de transferência de massa da fase sólida (min^{-1}), r é a fração de óleo de fácil acesso, t_{CER} é o tempo de extração do óleo a partir do interior das partículas (min) e t_{FER} é o tempo de final da extração de soluto facilmente acessível (min). Z , Y e r são parâmetros adimensionais de modelo Sovová.

2.9.3 Modelo de Martínez et al. (2003)

Considera o extrato como um pseudocomponente (uma mistura de substâncias ou grupos de componentes com estrutura química semelhante). O modelo é baseado no balanço de massa no leito de extração e despreza o acúmulo e a dispersão na fase fluida por estes fenômenos não apresentarem influência significativa no processo quando comparado ao efeito de convecção (KITZBERGER et al., 2009; BENELLI, 2010). Quando o soluto é considerado como um pseudocomponente, a

massa de soluto pode ser descrita conforme a Equação (10). O modelo possui dois parâmetros ajustáveis: “ t_m ” que é o instante em que a taxa de extração alcança seu valor de máximo e “ b ” cujo significado físico ainda não é bem definido.

$$m_{ext}(h = H, t) = \frac{m_0}{\exp(\phi t_m)} \left\{ \frac{1 + \exp(\phi t_m)}{1 + \exp[b(t_m - t)]} - 1 \right\} \quad (10)$$

Sendo: $m_0 = x_0 m_t$

Onde: m_{ext} é a massa de extrato (g), m_0 é massa inicial total de soluto no leito de extração (g), x_0 é a razão mássica inicial de soluto extraível, m_t é a massa total de sólido na coluna de extração, t é o tempo de extração (s), b e t_m são parâmetros ajustáveis do modelo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na obtenção do óleo de pequi (*Caryocar coriaceum*), na determinação dos parâmetros de processo para a operação de extração subcrítica juntamente com os procedimentos de análise.

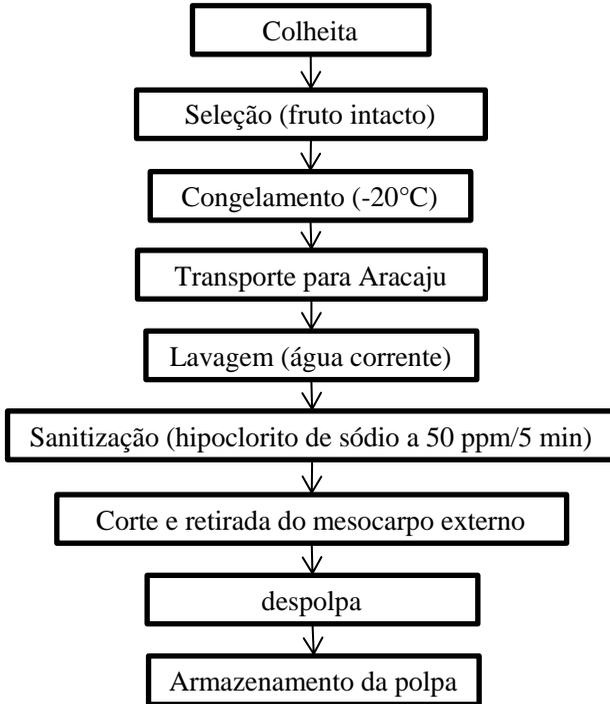
3.1. COLETA E DESPOLPA DOS FRUTOS

Os frutos de pequi foram coletados no período de safra (dezembro de 2010 e janeiro de 2012) na Chapada do Araripe, nos municípios do Crato, coordenadas geográficas de 7°18'10" de latitude sul e 39°33'5" de longitude oeste de Greenwich, e de Barbalha com coordenadas geográficas de 7°27'33" de latitude sul e 39°20'6" de longitude oeste de Greenwich, Estado do Ceará – Brasil (Figura 2).

Foram selecionados frutos ao acaso, intactos no solo para garantir que estavam maduros a partir de árvores adultas. Os frutos de pequi foram congelados e transportados para o NUESC/UNIT, em Aracaju, lavados em água corrente, imersos por 5 minutos em solução de hipoclorito de sódio a 50 ppm e depois descascados. Em seguida foram despolpados manualmente com faca de aço inoxidável, cortados em lascas, acondicionados em sacos de polietileno e congelados em freezer a temperaturas em torno de a – 18 °C.

A Figura 12 apresenta um fluxograma com as etapas antes do armazenamento da polpa.

Figura 12 – Fluxograma com tratamento dado ao fruto até o armazenamento da polpa.



3.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE E DE SUBSTÂNCIAS VOLÁTEIS DA POLPA DE PEQUI

Antes de proceder a preparação da amostra foi realizada a determinação do teor de umidade e de substâncias voláteis da polpa de pequi *in natura*. O procedimento consiste em secar as amostras em estufa à 105 °C até massa constante (AOAC, 2005).

Foram aquecidos cápsulas de alumínio em estufa (Orion® 520 FANEM – São Paulo – Brasil) a 105 °C durante 1 hora, colocadas em dessecador até temperatura ambiente e logo após medidas as suas massas. Essa operação foi repetida até massa constante. Depois as cápsulas foram colocadas em balança analítica (GEHAKA, modelo AG-200) e adicionou-se aos mesmos aproximadamente 5 gramas da amostra. Os cadinhos com as amostras foram então colocados em estufa a 105 °C

durante 3 horas, resfriados em dessecador e então pesados. Esse procedimento foi repetido até massa constante. O teor de umidade e voláteis (TU) foi então calculado através da equação (11).

$$TU = 100 \times \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \quad (11)$$

Onde m_i é a massa inicial da amostra (g) e m_f é a massa final da amostra (g).

A determinação de umidade e substâncias voláteis da polpa de pequi foi realizada em triplicata e o resultado expresso como média \pm desvio padrão.

3.3. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Para reduzir o teor de água foi realizada a secagem da polpa de pequi em estufa com circulação de ar da marca Nova Ética, modelo 400/4N, com uma temperatura de 40 °C durante 19 horas (AQUINO et al., 2009).

Após a secagem, as sementes foram trituradas em liquidificador doméstico e depois as partículas foram classificadas quanto ao tamanho por peneiramento. Foram utilizadas amostras com granulometria -8/+32 Mesh. Após esse procedimento as amostras foram novamente submetidas à análise de umidade conforme descrito no item 3.2.

As amostras foram acondicionadas em potes encobertos com papel alumínio e mantidas sob congelamento (- 0 °C) para análises posteriores.

3.4. PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO

3.4.1 Extração com propano subcrítico

A extração do óleo com propano subcrítico foi realizada no laboratório do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais - NUESC da Universidade Tiradentes – UNIT em Aracaju.

A extração foi realizada em um módulo experimental constituído de um reservatório para o solvente, uma bomba seringa marca Isco, modelo 500D e dois banhos termostáticos. Um da Julabo, modelo F32 utilizado para manter a temperatura constante na camisa da bomba de

seringa e outro da Quimis, modelo Q214-M2 para manter a temperatura do extrator conforme a Figura 13.

O extrator foi carregado manualmente, com a ajuda de um funil, com aproximadamente 15 gramas da polpa de pequi. Antes de entrar na bomba, o solvente era resfriado a 7 °C. Uma vez resfriado e na fase líquida, o solvente era bombeado e introduzido no sistema, entrando na célula de extração. O monitoramento da pressão foi feito através do indicador de pressão (marca Novus, modelo N1500) conectado ao transdutor absoluto de pressão (marca Smar, modelo A5).

Figura 13 – Aparato experimental utilizado. (1 e 4) – banhos termostáticos; (2) – bomba de alta pressão; (3) – bomba para solvente modificador; (5) – extrator; (6) - válvula agulha; (7) - fita de aquecimento.



Após 30 minutos (tempo para estabilização do sistema) uma válvula micrométrica (HIP, modelo 1511 AF2) colocada na saída do extrator é cuidadosamente aberta ocorrendo o escoamento da mistura solvente/soluto. A vazão utilizada foi de 2 mL·min⁻¹ em cada experimento. Na saída do extrator, devido à despressurização, ocorria a separação do óleo do solvente. Foram feitas 10 coletas em tubos separados e previamente pesados em balança analítica (Marca Sartorius, modelo CP2245). A primeira e a segunda coleta foram realizadas com intervalo de 3 minutos, a terceira com intervalo de 4 minutos, a quarta e a quinta com intervalo de 5 minutos, da sexta a nona com intervalo de 10 minutos e a décima com intervalo de 20 minutos totalizando 80 minutos de extração, que, de acordo com testes realizados previamente, seria tempo suficiente para a retirada do óleo contido na polpa de pequi. Desta forma foram obtidos os dados da quantidade de óleo extraído com o tempo que foi utilizado para obter a curva de extração.

Depois de cada coleta o recipiente contendo a amostra de óleo foi levado a um dessecador para evitar a adsorção de água pelo produto. Em seguida, o tubo foi pesado e a massa de óleo obtida pela diferença de massa de cada tubo após e antes da coleta.

Nas extrações onde foi utilizado o solvente modificador os frascos foram colocados em estufa acoplada a uma bomba de vácuo a 40 °C até evaporar todo o solvente e depois eram armazenados em ambiente inerte e protegidos de luz.

O rendimento (X_0) de cada extração foi calculado pela razão entre a massa total de óleo extraída pela massa de amostra utilizada calculado segundo a equação (12).

$$X_0 = 100 \times \frac{m_{ext}}{m_i} \quad (12)$$

Onde: m_{ext} é a massa de óleo extraído (g) e m_i a massa da mostra adicionada no extrator (g).

3.4.2 Planejamento experimental

Para a verificação da influência da pressão e da temperatura no rendimento global da extração com propano puro foi usado um planejamento experimental completo com 2 níveis e 2 variáveis (2^2) com triplicata no ponto central conforme os níveis apresentados na Tabela 5. A variável resposta analisada no planejamento experimental foi o rendimento global (X_0).

A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando o software STATISTICA® 8.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK 74104, EUA) onde foram avaliados os efeitos das variáveis independentes sobre a variável resposta no processo de extração, considerando 95% de nível de confiança para todas as variáveis.

Tabela 5 – Condições operacionais utilizadas na extração supercrítica.

Variáveis	-1	0	+1
Pressão	5 MPa	10 MPa	15 MPa
Temperatura	30 °C	45 °C	60 °C

Por meio desta metodologia foi possível obter um modelo matemático para a resposta usando como critérios a porcentagem de variação explicada pelo coeficiente de correlação R^2 e o Teste F na análise de

variância (ANOVA). A equação que representa o modelo linear em relação aos parâmetros é exemplificada pela equação (13).

$$X_0 = \beta_0 + \beta_1 \cdot P + \beta_2 \cdot T + \beta_{12} \cdot P \cdot T \quad (13)$$

Onde X_0 é o rendimento total (variável resposta), P a pressão e T a temperatura de cada experimento. O planejamento foi constituído por 5 condições experimentais, com triplicata no ponto central, conforme dados da Tabela 6.

Tabela 6 – Planejamento experimental 2^2

Experimento	Pressão	Temperatura
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

3.4.3 Extração com soxhlet e ultrassom

A extração em soxhlet foi realizada segundo o método 920.39C da AOAC (2005) utilizando hexano e etanol. Cerca de 5 gramas da polpa de pequi foram colocadas em cartucho de papel filtro e inseridos no extrator (Figura 14). Um balão de vidro com 150 mL do solvente foi conectado ao extrator e por meio de uma manta de aquecimento mantido na temperatura de ebulição do solvente durante 6 horas.

As soluções foram, em seguida, concentradas por evaporação rotativa (Fisatom, mod. 802) a 40 °C, sob vácuo de 650 mmHg e rotação de 50 rpm e os traços de solvente em óleo residual foram removidos por secagem com nitrogênio. Os extratos secos foram pesados em balança analítica (Ohaus, mod. AS200) e o rendimento (X_0) foi calculado com base na equação (14). Os experimentos foram realizados em triplicata.

$$X_0 = 100 \times \frac{m_{ext}}{m_i} \quad (14)$$

Onde: m_{ext} é a massa de óleo extraído (g) e m_i a massa da amostra utilizada (g).

Para a extração com ultrassom, 5 gramas da amostra foram medidas em balança analítica (AY220, SHIMADZU do Brasil Ltda., São Paulo/SP, Brasil) e colocadas em um balão de 250 mL onde foram adicionados 150 mL do solvente. O balão foi adaptado a um condensador de bolas conectado a um banho refrigerado (MQBMP-01, Microquímica Ind. Com. Repr. Ltda., Palhoça/SC, Brasil) e mergulhado em um banho de ultrassom (USC-700/55 kHz, Unique Ind. e Com. de Produtos Eletrônicos Ltda., Indaiatuba/SP, Brasil) durante 30 minutos (Figura 14). Após a extração, foi feita a filtração e o filtrado submetido ao processo de evaporação em rota-evaporador (Fisatom, modelo 802) a 40 °C, sob vácuo de 650 mmHg e rotação de 50 rpm e os traços de solvente em óleo residual foram removidos por secagem com nitrogênio. Os extratos secos foram medidos em balança analítica (Ohaus, modelo AS200) e o rendimento (X_D) foi calculado com base na equação (14). Os experimentos foram realizados em triplicata.

Figura 14 – Extração com ultrassom (A) e extração com soxhlet (B).



(A)



(B)

3.5. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO EXTRAÍDO

3.5.1 Índice de acidez

A determinação da acidez baseou-se no método (Cd 3d-63) AOCS (2004). Para a determinação da acidez, foram medidas 2,0 g de cada amostra, em frasco Erlenmeyer e então dissolvidos com 25,0 mL de solução previamente neutralizada de etanol, sendo adicionadas duas gotas de indicador fenolftaleína 1%. As amostras foram tituladas com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol/L, até o aparecimento da cor rósea persistente por 30 segundos.

O cálculo do índice de acidez (IA) foi efetuado pela equação (15).

$$IA = \frac{V \cdot f \cdot 5,61}{m} \quad (15)$$

Onde V é o volume da solução de NaOH em mL gasto na titulação, f é o fator de correção da solução de NaOH e m é a massa em gramas da amostra.

3.5.2 Determinação do teor de umidade do óleo de pequi

A determinação do teor de umidade por Karl Fischer baseou-se no método (Ca 2e-84) da AOCS (2004), através do uso do equipamento Coulômetro 870 KF Metrohm Pensalab®.

3.5.3 Determinação do teor de compostos fenólicos total

A determinação do teor de compostos fenólicos total presente no óleo de pequi foi realizada pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu (ROSSI; SINGLETON, 1965; PESCHEL et al., 2006). A reação com o reagente de Folin-Ciocalteu baseia-se no princípio que em meio alcalino os compostos fenólicos presentes na amostra reduzem a mistura dos ácidos fosfotungstícos e fosfomolibdicos, do reagente de Folin, em óxidos de tungstênio e molibdênio de cor azul, tornando possível realizar leituras de absorvância na faixa visível do espectro a 765 nm.

Para análise dos resultados é necessário preparar uma curva padrão de ácido gálico, com o objetivo de representar a absorvância da

amostra frente à concentração da curva padrão. Desta forma, dissolve-se cerca de 5,0 g de ácido gálico (Nuclear, CAQ Ind. e Com. Ltda., Brasil), pesados em balança analítica (AY220, Shimadzu do Brasil Ltda., São Paulo/SP, Brasil), com precisão ao décimo de miligrama, em H₂O destilada de modo a obter uma solução de concentração 5g/L (50 ppm) de ácido gálico. A partir desta solução estoque, são diluídas alíquotas em balões volumétricos de 100 mL para a obtenção de soluções de concentrações finais de 0, 50, 100, 150, 200, 250, 350 e 500 mg/L.

A reação de oxidação foi realizada em balões volumétricos de 10 mL, sendo transferido para estes 10 µL de cada uma das diluições, aos quais foram adicionados 2 mL de água destilada e 0,5 mL do reativo de Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich, USA). Após 30 segundos e antes de 8 minutos após a adição do reativo, foi adicionado 1,5 mL de solução aquosa de carbonato de sódio (Nuclear, CAQ Ind. e Com. Ltda., Brasil) a 20 % (m/v). Os balões foram completados com água destilada até a marca de 10 mL, agitados e deixados em repouso ao abrigo da luz a temperatura ambiente por 2 horas para que a reação ocorresse. A absorvância de cada uma das soluções foi medida a 765 nm em espectrofotômetro (8500II-UV/VIS, Techcomp Ltda., Kowloon, Hong Kong) e o branco realizado com todos os reagentes, substituindo-se a amostra por água destilada. A curva padrão de ácido gálico é apresentada através do gráfico de absorvância (ABS) versus concentração de ácido gálico (mg/L), no Apêndice A.

Cada uma das amostras testadas foi diluída em etanol P.A. (Merck S.A., Brasil) na concentração final de 1,67 mg/L, seguindo-se o mesmo procedimento de reação de oxidação descrito para a curva padrão. O branco foi realizado com todos os reagentes, substituindo-se a amostra por água destilada. Os valores de absorvância obtidos para cada um dos extratos foram correlacionados com a curva padrão de ácido gálico e o teor de compostos fenólicos total (TFT) foi determinado através da Equação (16). A análise foi realizada em triplicata e o resultado expresso em mg EAG/g de extrato, como média ± desvio padrão.

$$TFT = \frac{[EAG \cdot 1000]}{D_{\text{óleo}}} \quad (16)$$

onde *EAG*: Equivalente em ácido gálico obtido através da curva padrão (mg EAG/L), *D*: diluição das amostras (mg_{óleo}/L).

3.5.4 Metilação

Os metil ésteres de ácidos graxos foram obtidos seguindo o protocolo de O'Fallon et al. (2007), adaptado:

Em um tubo de ensaio adicionar 40 μ L de óleo;

Adicionar 0,7 mL de solução KOH 10M;

Adicionar 5,3 mL de Metanol;

Agitar em Vortex por 5 segundos;

Incubar a 55° C em banho Maria por 90 minutos com agitação em Vortex a cada 20 minutos;

Resfriar a temperatura ambiente;

Adicionar 580 μ L de solução ácido sulfúrico 12 M;

Misturar por inversão;

Incubar novamente em banho Maria a 55° C por 90 minutos com agitação por 5 s a cada 20 minutos;

Resfriar e adicionar 3mL de hexano e Agitar;

Centrifugar por 5 minutos em tubo de ensaio e transferir a camada superior para um frasco de cromatografia, inertizar com nitrogênio e armazenar a -20° C até analise.

3.5.4 Perfil de ácidos graxos

Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram identificados por meio de cromatógrafo a gás Shimadzu 2010, com um detector com ionização em chama FID e com uma coluna capilar HP 88 da marca agilent (100m \times 0,25mm \times 0,20 μ m). As condições foram: injeção split, razão de 1:5; temperatura da coluna: 130°C por 2 min, programada até 240°C numa razão de 5 °C/min permanecendo nesta temperatura por 16 minutos; gás de arraste: hélio, numa vazão de 1,0 mL/min; temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 260 °C. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os respectivos padrões externos de ácidos graxos.

3.6. MODELAGEM MATEMÁTICA

3.6.1. Determinação da solubilidade

A determinação da solubilidade é importante para a aplicação do modelo de transferência de massa de Sovová (1994). A determinação foi feita pelo método dinâmico de extração onde a solubilidade é calculada

como sendo o coeficiente angular da curva de extração na etapa constante de extração (CER) através do ajuste da reta tangente feita no software Microsoft Excel®.

3.6.2. Determinação do diâmetro médio de partículas

A determinação do diâmetro médio de partículas foi efetuada através do agitador mecânico e de uma série de peneiras Tyler de aberturas 8, 12, 16, 20, 24, 28 e 32 mesh, sendo esta a sequência de peneiras do topo para o fundo do sistema. As peneiras foram limpas e pesadas em balança semianalítica. 100g da amostra foram inseridas e agitadas durante 30 minutos. As peneiras foram então retiradas, pesadas e por diferença de massa em relação à peneira vazia, determinou-se a massa retida em cada uma delas. O diâmetro médio de partículas foi calculado conforme as equações (17) e (18) (GOMIDE, 1980).

$$\overline{d_s} = \sqrt{\frac{\sum_1^n \frac{\Delta \ell_i}{d_i}}{\sum_1^n \frac{\Delta \ell_i}{d_i^3}}} \quad (17)$$

$$\Delta \ell_i = \frac{m_i}{M} \quad (18)$$

Onde:

$\overline{d_s}$ é o diâmetro médio superficial das partículas (mm);

m_i = massa de amostra retida na peneira i (g);

M = massa total de amostra (g);

d_i = diâmetro médio das partículas retidas na peneira i (mm);

n = número total de frações.

3.6.3. Determinação da massa específica aparente do leito (ρ_a)

A massa específica aparente do leito de partículas (ρ_a) foi calculada pela razão entre a massa de amostra medida em balança analítica (AY220, SHIMADZU do Brasil Ltda., São Paulo/SP, Brasil) e o volume do leito obtido através das medidas de altura e diâmetro do extrator com o uso de um paquímetro, com precisão de 0,02 mm.

3.6.4. Determinação da massa específica real das partículas (ρ_r)

A massa específica real das partículas (ρ_r) foi determinada com o uso da técnica de picnometria em gás Hélio com uso do equipamento Accu Pyc II 1340 da Micromeritics localizado no LATESC.

3.6.5. Determinação da porosidade do leito

O leito fixo de partículas foi formado por 15 g de polpa de pequi triturada. A porosidade (ε) foi calculada usando a massa específica real das partículas e a massa específica aparente do leito, conforme a equação (19).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (19)$$

3.6.6. Determinação da massa específica do solvente (ρ)

Para a avaliação do efeito da influência da pressão e temperatura na variação do rendimento global e na aplicação do modelo de Sovová (1994) é necessário o valor da massa específica do solvente (ρ), no caso, o propano. Como não existem dados sobre a massa específica do propano nas condições estudadas, os valores foram obtidos usando a equação HBT proposta por Hankinson e Thomson (1979) e estendida para líquidos comprimidos por Thomson, Brobst e Hankinson (1982). Essa equação pode ser encontrada em Reid, Prausnitz e Poling (2004).

3.6.7. Modelos matemáticos

Para a modelagem das curvas de extração (massa de extrato acumulada versus tempo de extração) do óleo de pequi foram utilizados três modelos. Um modelo baseado na analogia à transferência de calor: o modelo de difusão, proposto por Crank (1975) e apresentado por Reverchon (1997), e, dois modelos baseados na equação de balanço de massa diferencial: o modelo de Sovová (1994) e o modelo de Martínez et al. (2003).

As equações dos modelos utilizados foram solucionadas com a ajuda do software *Mass Transfer*, desenvolvido por Correia, Michielin e Ferreira (2006) no Laboratório LATESC/EQA/UFSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios realizados com a finalidade de caracterizar a polpa de pequi utilizada como matéria-prima neste estudo. Além de se definir os parâmetros de processo da extração subcrítica como quantidade de amostra a ser utilizada para a formação do leito de extração, massa específica do sólido e porosidade do leito.

4.1.1 Teor de umidade da polpa

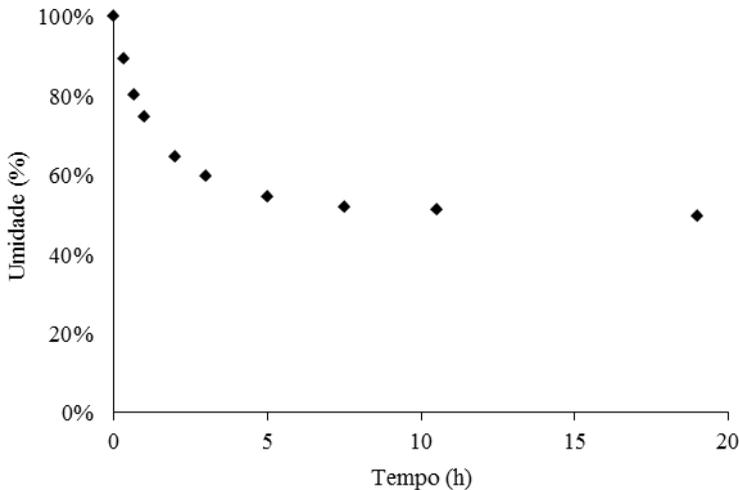
O valor encontrado foi $53,37 \pm 0,71\%$, próximo ao valor médio observado por Oliveira et al. (2010), 55,6%, para a espécie *Caryocar coriaceum*. Os valores observados por Santos et al. (2012), Ribeiro et al. (2012), 54,60%, e Aquino et al. (2009), 51,71%, para a espécie *Caryocar brasiliensis* estão próximos do valor obtido neste estudo, porém, esse valor está bem acima do valor encontrado por Lima et al. (2007) de 41,5%. Segundo esses autores, a variação no nível de umidade de polpa pequi pode estar relacionada a fatores climáticos e às variedades diferentes daqueles frutos encontrados em cada área.

4.1.2 Curva de secagem

A água presente na amostra pode afetar de o rendimento da extração, devendo-se remover a água para evitar interações indesejáveis com a matriz vegetal. Amostras com teor de umidade alto normalmente levam a baixos rendimentos de extração, já que a água passa a competir com o solvente na extração de algumas substâncias (POURMORTAZAVI; HAJIMIRSADEGUI, 2007)

A Figura 15 mostra a curva de secagem da polpa de pequi realizada durante 19 horas, a uma temperatura de 40 °C em estufa com circulação de ar. A secagem é um processo utilizado antes da extração de óleos em grãos e frutos para facilitar o contato entre o solvente e o óleo aumentando o rendimento da extração (AQUINO et al., 2009).

Figura 15 – Curva de secagem da polpa de pequi realizada durante 19 horas, a uma temperatura de 40 °C.



Após o tempo de secagem a polpa de pequi foi novamente submetida à análise de umidade, verificando um teor de $4,73 \pm 0,07\%$ de umidade.

4.1.3 Caracterização da partícula e do leito de partículas formado para a extração com propano subcrítico.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para o diâmetro médio de partícula calculado de acordo com as Equações (17) e (18); a massa específica aparente e real do sólido, de acordo com os itens 3.6.3 e 3.6.4 respectivamente; e a porosidade do leito, calculada conforme a equação (19).

Tabela 7 – Características da partícula e do leito das partículas de polpa de pequi formado para a extração com propano subcrítico.

Diâmetro médio das partícula (mm)	Massa específica aparente ρ_a (g/cm ³)	Massa específica real ρ_r (g/cm ³)	Porosidade do leito (ϵ)
$0,622 \pm 0,12$	0,478	1,082	0,558

A aparência da polpa seca e triturada pode ser observada na Figura 16.

Figura 16 – Aparência da polpa de pequi seca e triturada.



Para formar o leito foram utilizados 15 gramas de amostra. Essa quantidade de material produz um leito de 9,08 cm e como o raio do extrator é de 1,05 cm o volume de amostra foi calculado obtendo-se o valor de $31,45 \text{ cm}^3$. Os valores acima foram utilizados para calcular a massa específica aparente do sólido.

4.2 EXTRAÇÕES DO ÓLEO DE PEQUI UTILIZANDO PROPANO SUBCRÍTICO

O óleo da polpa de pequi foi extraído com o solvente propano no estado subcrítico, ou seja, sob alta pressão, mas em temperaturas entre 20 e 60 °C. Foram realizados testes preliminares utilizando dióxido de carbono (CO_2) supercrítico (Apêndice B - Figura 28) e com propano subcrítico (Apêndice B – Figura 29) para avaliar o tempo de extração que demonstrou que o uso de CO_2 não foi viável, pois o rendimento foi extremamente baixo (Apêndice B - Figura 28).

4.2.1 Rendimento das extrações com propano puro

Segundo Martínez et al. (2003), o rendimento global da extração para o processo de extração em leito fixo de partícula e método dinâmico de extração, é definido como a quantidade de extrato presente na matriz sólida possível de ser extraído pelo solvente nas condições estabelecidas de temperatura e pressão. A Tabela 8 apresenta os resultados do rendimento das extrações da polpa de pequi com propano. O rendimento foi definido como 100 vezes a massa de extrato obtido pela massa de amostra adicionada no extrator.

Tabela 8 – Rendimento das extrações de óleo de pequi realizadas com propano puro.

Extração	T (°C)	P (MPa)	ρ (g·cm ⁻³)	X ₀ (m/m)
1	30	5	0,497	39,81
2	30	15	0,521	39,36
3	45	10	0,490	41,26 ⁽¹⁾
4	60	5	0,446	41,65
5	60	15	0,484	43,69

⁽¹⁾Média dos três pontos centrais.

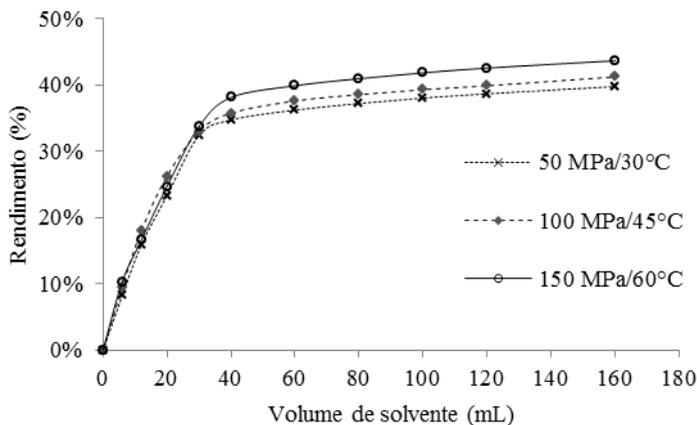
A Figura 17 apresenta a aparência da torta obtida após a extração do óleo da polpa de pequi com propano pressurizado.

Figura 17 – Torta obtida após a extração do óleo da polpa de pequi com propano pressurizado.



Pode ser observado pela análise dos dados da Tabela 8 que a temperatura apresenta efeito positivo sobre o rendimento. Esse efeito pode ser mais bem avaliado observando-se as extrações 1, 3 e 5, onde a densidade apresenta os valores mais próximos, a curva de extração para estas extrações são apresentadas na Figura 18. Esse fenômeno pode ser explicado por que com o aumento da temperatura ocorre um aumento da pressão de vapor dos extratos, um aumento na difusividade e diminuição da viscosidade do solvente. O comportamento das curvas é semelhante no início da extração onde o solvente está saturado com o extrato. Logo depois as curvas começam a se separar com a extração na temperatura mais alta apresentando maior facilidade de remoção do óleo.

Figura 18 – Curvas de extração do óleo da polpa de pequi com propano subcrítico em condições de densidade com valores próximos.



Analisando o efeito da pressão a temperatura constante, percebe-se que esse efeito é muito fraco, praticamente inexistente na temperatura de 30 °C e provocando um pequeno aumento de rendimento a 60 °C. Efeitos análogos a estes foram observados por Corso et al. (2010) na extração do óleo de sementes de gergelim empregando propano pressurizado.

A análise de variância (ANOVA - Tabela 9) foi utilizada para verificar se o modelo de regressão linear dos dados experimentais da resposta rendimento, Equação (20), apresenta significância estatística, ao nível de 95% de confiança. Foram calculados os parâmetros estatísticos teste de Fisher, ou teste F, e o coeficiente de determinação (R^2).

$$X_0 = \mathbf{0,4118} + 0,0038 \cdot P + \mathbf{0,0154} \cdot T + 0,0062 \cdot P \cdot T \quad (20)$$

Tabela 9 – Análise de variância (ANOVA) do modelo linear para o rendimento global da extração do óleo de pequi com propano subcrítico.

	SQ ⁽¹⁾	GL ⁽²⁾	MQ ⁽³⁾	F _{calculado}
Regressão	0,001170	3	0,00039	15,175
Resíduo	0,000077	3	0,0000257	-
Falta de ajuste	0,000003	1	0,000003	0,0811
Erro Puro	0,000074	2	0,000037	-
Total	0,001247	6	0,000208	-
R ²	0,938	-	-	-

⁽¹⁾ SQ = soma dos quadrados; ⁽²⁾ GL = graus de liberdade; ⁽³⁾ MQ = média dos quadrados.

Pela análise da Tabela 9, verifica-se que o modelo é estatisticamente significativo a 95% de confiança, pois, apresenta o valor do F calculado para a regressão (15,17) maior que o F tabelado ($F_{\text{tabelado } 95\%,3,3} = 9,28$). O modelo também pode ser considerado preditivo, pois, apresenta um valor de F calculado para falta de ajuste (0,0811) menor que o valor do F tabelado ($F_{\text{tabelado } 95\%,1,2} = 18,51$). O coeficiente de determinação do modelo R² (0,938) sugere que a regressão explica 93,8% do total de variação. Isso indica que há uma boa concordância entre os valores previstos pelo modelo e os observados experimentalmente, com erros abaixo de 1%.

A Figura 19 apresenta a superfície de resposta construída utilizando o modelo linear que mostra a influência da pressão e da temperatura sobre o rendimento total da extração com propano subcrítico onde a região mais escura representa a região de maior rendimento. A Tabela 10 apresenta os valores experimentais e os valores modelados e a diferença percentual entre os valores.

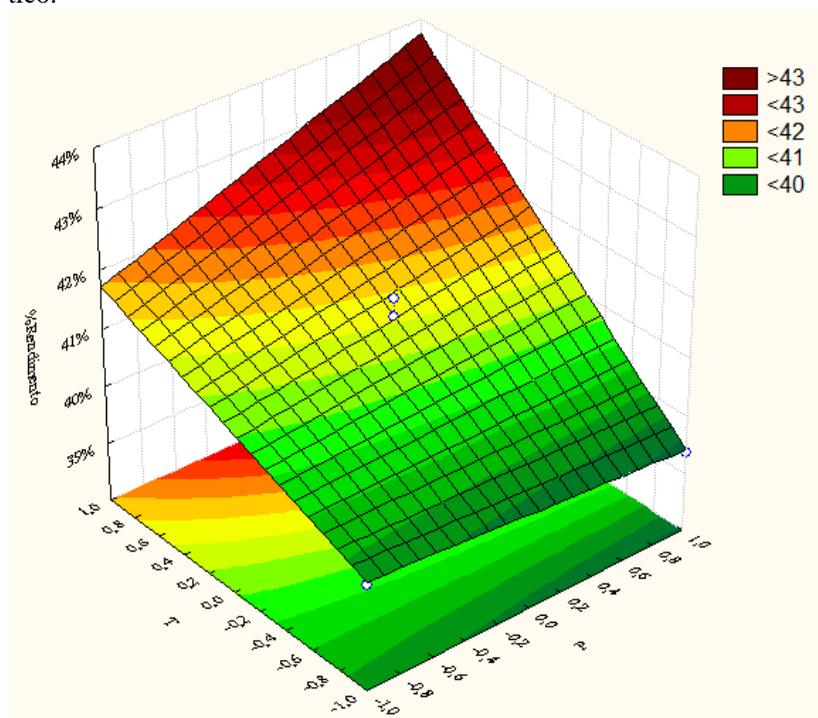
Tabela 10 – Diferença entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo.

Níveis		Valores experimentais	Valores modelados	% erro
-1	-1	0,3981	0,3987	0,15
1	-1	0,3936	0,3942	0,15
-1	1	0,4165	0,4170	0,12
1	1	0,4369	0,4374	0,11
0	0	0,4126 ⁽¹⁾	0,4118	0,19

⁽¹⁾ Valor médio dos três pontos centrais.

A análise da superfície mostra que os maiores rendimentos ocorreram com pressões de 15 MPa e temperatura de 60 °C, obtendo-se um rendimento acima de 43%. Verifica-se também que há um aumento no valor do rendimento quando ocorre um aumento na temperatura e na pressão. Resultados semelhantes podem ser observados nos trabalhos realizado por Pederssetti et al. (2011) ao estudarem a extração do óleo de canola com propano pressurizado e por Corso et al. (2010) ao estudarem a extração de óleo de semente de gergelim.

Figura 19 – Superfície de resposta da influência da pressão e da temperatura no rendimento da extração do óleo de pequi com propano subcrítico.



Os efeitos observados, embora possa existir alguma diferença estatística, são muito fracos, o que sugere que, na prática pode-se extrair o óleo da polpa de pequi com bons rendimentos nas condições mais amenas de pressão e temperatura e, portanto, com um menor custo de opção.

4.2.2 Extrações com solventes modificadores

Foram realizadas extrações com etanol e acetato de etila (AE) como solventes modificadores nas concentrações de 10 e 25% para avaliar o rendimento da extração. Os valores de rendimento dessas extrações bem como a análise estatística pelo Teste de Tukey estão expostos na Tabela 11.

Os valores obtidos como resultados da extração do óleo de pequi com o uso de etanol como solvente modificador mostra que o rendimento total aumenta de 41,26% para 42,58% com 10% de etanol e para 44,99% com 25% de etanol. O aumento no rendimento, embora não estatisticamente significativo para a extração com 10% de etanol, deve-se ao fato do etanol aumentar a solubilização de compostos polares. Na Figura 20 é apresentada a comparação das curvas de extração para o propano puro e as extrações realizadas com etanol.

Tabela 11 – Rendimento global obtido para extração de óleo de polpa de pequi em função de diferentes concentrações de solvente modificador na condição de 10 MPa e 45 °C.

Extração	Solvente adicionado /proporção	T (°C)	P (MPa)	X ₀ ⁽²⁾ (m/m)
3	-	45 °C	10	41,26 ^b ± 0,60
6	etanol/10%	45 °C	10	42,58 ^b ± 1,98
7	etanol/25%	45 °C	10	44,99 ^a ± 0,80
8	AE ⁽¹⁾ /10%	45 °C	10	42,00 ^b ± 0,78
9	AE ⁽¹⁾ /25%	45 °C	10	43,29 ^{ab} ± 0,33

⁽¹⁾ Acetato de etila.

⁽²⁾ Letras iguais indicam que não há diferença significativa ($p < 0,05$).

Nas extrações feitas com acetato de etila (Figura 21) como solvente modificador não apresenta uma diferença significativa no rendimento total final, porém, verifica-se uma solubilidade maior no início do processo com a proporção menor de acetato. Os rendimentos totais obtidos com acetato foram de 42,0% na proporção de 10% e 43,29% na proporção de 25%.

A análise dos dados da Tabela 11 também mostra que, ao nível de 95% de confiança, apenas a extração com 25% de etanol apresenta diferença significativa quando comparada com a extração efetuada com propano puro.

Figura 20 – Curvas cinéticas da extração do óleo de pequi em 10 MPa de pressão e temperatura de 45 °C com utilização de etanol como solvente modificador.

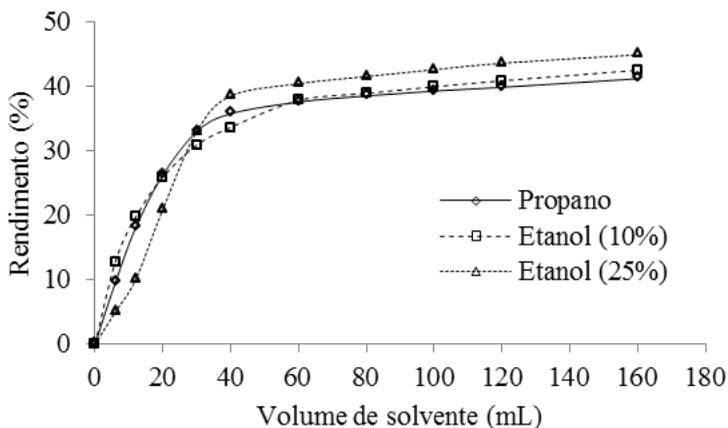
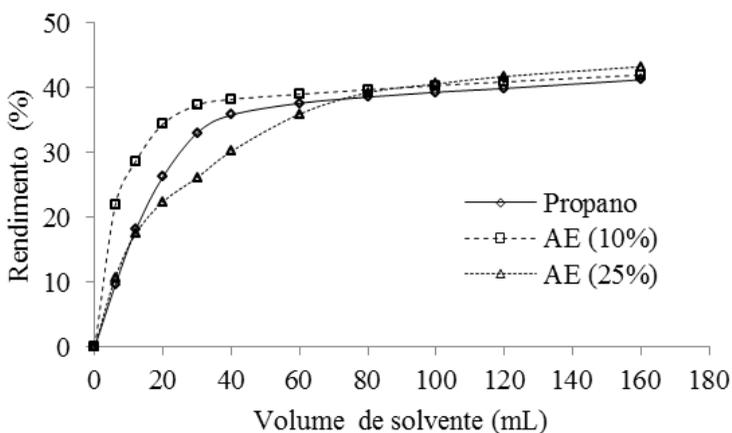


Figura 21 – Curvas cinéticas da extração do óleo de pequi em 10 MPa de pressão e temperatura de 45 °C com utilização de acetato de etila como solvente modificador.



4.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI COM USO DE SOLVENTES LÍQUIDOS (SOXHLET E ULTRASSOM)

Nesta etapa do trabalho encontra-se uma análise comparativa para o rendimento do óleo de pequi, obtida para os três métodos de extração estudados: extração por propano pressurizado, ultrassom e por soxhlet.

Os resultados de rendimento, obtidos para as extrações realizadas com soxhlet e ultrassom e a análise estatística pelo Teste de Tukey encontram-se apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Rendimento das extrações do óleo da polpa de pequi realizadas com soxhlet e ultrassom.

Extração	Solvente	X ₀ ⁽¹⁾ (m/m)
3	Propano	41,26 ^c ± 0,60
10	Hexano (soxhlet)	49,58 ^b ± 0,16
11	Etanol (soxhlet)	52,78 ^a ± 1,75
12	Hexano (ultrassom)	38,22 ^c ± 0,31
13	Etanol (ultrassom)	31,21 ^d ± 1,77

⁽¹⁾ Letras iguais indicam que não há diferença significativa ($p < 0,05$).

Os resultados apresentados na Tabela 12 indicam que os melhores rendimentos foram obtidos com a extração em soxhlet, utilizando etanol (52,78%) e hexano (49,58%) como solvente. O óleo obtido com o etanol como solvente apresentava uma coloração amarela mais escura e um pouco de material sólido.

Embora na extração soxhlet os rendimentos de extração utilizam-se etanol e hexano (52,78% e 49,58%, respectivamente) sejam maiores que na extração com propano, deve-se levar em conta que a quantidade de solvente líquido utilizada nessas extrações é muito maior que na extração realizada com propano.

Ao se comparar os métodos de extração, para um mesmo solvente, observa-se que a extração em soxhlet apresenta maiores rendimentos em relação ao ultrassom. Esse comportamento pode ser atribuído à temperatura de operação, o reciclo do solvente e as interações entre o solvente e matriz vegetal, característicos da extração em soxhlet (ANDRADE, 2011).

Pelos resultados do Teste de Tukey, os rendimentos obtidos com a utilização de propano e ultrassom com hexano não diferiram ao nível de 5 % de significância.

4.4 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO

Na Tabela 13 são apresentados os resultados das análises de índice de acidez, teor de umidade e teor de fenólicos totais obtidos para diferentes técnicas de extração e solventes utilizados.

Tabela 13 – Índice de acidez, umidade e teor de fenólicos totais do óleo extraído da polpa de pequi para diferentes extrações.

Extração	IA (mg KOH·g ⁻¹)	Umidade ⁽¹⁾	TFT ⁽¹⁾ (mgEAG/g extrato)
1	2,29 ^{bc} ± 1,17	0,37 ^{ab} ± 0,05	15,04 ^{abc} ± 1,72
2	1,84 ^c ± 0,42	0,35 ^{ab} ± 0,03	14,61 ^{abc} ± 3,19
3	2,84 ^{bc} ± 0,79	0,19 ^{de} ± 0,02	17,03 ^{ab} ± 1,95
4	3,06 ^{abc} ± 0,64	0,28 ^{bdce} ± 0,04	11,92 ^{bc} ± 2,25
5	2,19 ^{bc} ± 0,45	0,33 ^{abc} ± 0,05	14,76 ^{abc} ± 2,01
6	4,55 ^{ab} ± 0,74	0,16 ^e ± 0,00	17,88 ^{ab} ± 1,28
7	4,12 ^{abc} ± 0,87	0,20 ^{cde} ± 0,00	16,46 ^{ab} ± 4,55
8	5,90 ^a ± 0,57	0,42 ^a ± 0,07	16,03 ^{ab} ± 5,32
9	4,00 ^{abc} ± 0,95	0,15 ^e ± 0,02	11,49 ^{bc} ± 4,10
10	2,82 ^{bc} ± 0,45	0,36 ^{ab} ± 0,10	18,98 ^{ab} ± 2,95
11	3,99 ^{abc} ± 0,20	0,32 ^{abcd} ± 0,05	16,10 ^{ab} ± 3,19
12	2,09 ^{bc} ± 0,29	0,44 ^a ± 0,02	14,19 ^{abc} ± 3,19
13	3,56 ^{abc} ± 0,16	0,26 ^{bcde} ± 0,02	22,56 ^a ± 3,21

⁽¹⁾ Letras iguais indicam que não há diferença significativa ($p < 0,05$).

4.4.1 Acidez do óleo de pequi extraído

Pela análise da Tabela 13, observa-se que a maior acidez foi constatada na extração realizada com propano e 10% de acetato de etila (5,90 mg KOH·g⁻¹). Os dados da tabela mostram que todas as extrações com propano puro tiveram valor baixo de acidez. Entre essas o maior valor foi verificado para o óleo da extração 4 realizada a 15 MPa e 30 °C (3,06 mg KOH·g⁻¹). É importante ressaltar que os valores de acidez acima de 4,0 mg KOH·g⁻¹ tornam o óleo impróprio para consumo humano (ANVISA, 2005). Todas as extrações com propano e solvente modificador ficaram com nível de acidez acima de 4 mg KOH·g⁻¹. As extrações com solvente líquido apresentaram valor baixo de acidez sendo que o maior valor entre elas foi obtido com a técnica soxhlet utilizando o solvente etanol (3,99 mg KOH·g⁻¹).

Ribeiro et al. (2012) estudaram a influência do método de extração e do tempo de armazenamento sobre as propriedades físico-químicas e o teor de carotenoides do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) e encontraram valores variando de 1,44 mg KOH·g⁻¹ a 5,44 mg KOH·g⁻¹. Santos et al. (2010) encontraram o valor 3,23 mg KOH·g⁻¹.

4.4.2 Umidade do óleo de pequi extraído

Na Tabela 13 são apresentados os valores de umidade obtidos pelo método titulométrico de Karl Fisher para diferentes técnicas de extração e solventes. O maior valor foi obtido nas extrações com propano e 10% de acetato de etila como solvente modificador (0,42%) e com ultrassom e o solvente hexano (0,44%).

Na literatura foram encontrados os valores de 1% (SANTOS et al., 2010) e 0,68% (DEUS, 2008). O método utilizado por esses dois autores determina água e outras substâncias voláteis, pois aquece a amostra durante 1 hora a 105 °C para depois medi-la, repetindo esses passos até massa constante, isso pode justificar os valores maiores de umidade encontrados por esses autores quando comparados aos encontrados nesse trabalho.

4.4.3 Teor de compostos fenólicos totais (TFT)

Os valores encontrados para o teor de compostos fenólicos totais do óleo da polpa de pequi obtidos por extração em soxhlet, ultrassom e propano subcrítico são apresentados na Tabela 13.

A quantidade de compostos fenólicos obtida nos extratos por propano subcrítico não apresentou tendência com a temperatura e a pressão. A condição que apresentou maior quantidade de fenólicos foi 10 MPa e 45 °C (17,03 mgEAG/g) a qual se mostrou estatisticamente diferente pelo teste de Tukey a 5% de significância. Nos extratos com propano subcrítico a quantidade de compostos fenólicos variou de 14,61 a 17,03 mg EAG/g. Pelo teste de Tukey o emprego de diferentes concentrações de solvente modificador não teve influência sobre o conteúdo de compostos fenólicos quando comparados às extrações com propano puro. Também não existe diferença estatística das extrações realizadas com soxhlet e com ultrassom.

Lima et al. (2007) estudando composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi observaram quantidade de TFT de 209,0 mgEAG/100g que equivale a 2,09 mgEAG/g,

valor bem menor que os obtidos nesse estudo. Barreto, Benassi e Mercadante (2009) obtiveram um teor de 4623,4 mgEAG/100g que equivale a 46,2 mgEAG/1g, valor maior que o observado nesse estudo. No trabalho realizado por Barreto, Benassi e Mercadante (2009) foi realizada uma comparação com vários outros frutos regionais e constatou-se que o teor de fenólicos totais no pequi é bem superior.

4.4.4 Perfil de ácidos graxos

O teor de ácidos graxos saturados e insaturados das amostras de óleos de pequi obtidos sob diferentes condições de temperatura e pressão com o solvente propano pressurizado, bem como o óleo extraído sob condições convencionais com hexano e etanol estão mostrados na Tabela 14. O perfil de ácidos graxos é muito similar em todas as extrações. Isso corre devido à alta capacidade de dissolução de triacilglicerídeos do propano. Observa-se pela análise desta tabela que existe uma predominância do ácido oleico. O extrato que teve o maior percentual deste ácido graxo foi o obtido com ultrassom e solvente hexano (60,56%), porém não foram verificadas diferenças significativas no teor deste ácido graxo nas outras extrações indicando que o teor é praticamente o mesmo independente do método utilizado.

Entre os poli-insaturados foram observados o linoleico, com teores variando entre 2,10 e 2,84% e o linolênico com teores entre 0,31 e 0,50%. Os ácidos graxos insaturados correspondem a 63,34% do total de ácidos graxos presentes no óleo da polpa de pequi o que o coloca como uma opção atraente para o mercado de alimentos funcionais. O baixo teor de ácidos graxos poli-insaturados é um fator positivo do ponto de vista da estabilidade do óleo, uma vez que esses ácidos graxos, devido a sua quantidade de duplas ligações, favorecem a oxidação dos lipídios (ANTONIASSI, 2001).

Quanto aos saturados, os principais ácidos graxos encontrados nos óleos obtidos nos diferentes tratamentos foi o palmítico (33,64-35,44%). Os ácidos graxos mirístico e araquídico apresentaram quantidades em traços (inferiores a 0,30%).

Resultados semelhantes foram encontrados por Lima et al. (2007), que extraíram o óleo da polpa e da amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*) utilizando uma sequência de solventes, por Deus (2008) que extraiu o óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*) por soxhlet e por Quirino (2009) que extraiu o óleo da polpa de pequi (*Caryocar coriaceum*) em sistema soxhlet, por técnica contínua, usando hexano.

A ingestão de ácidos graxos monoinsaturados promove um bom perfil lipídico sérico, melhora os níveis de pressão arterial e regula a sensibilidade à insulina e controle glicêmico (GILLINGHAM; HARRIS-JANZ; JONES, 2011).

Os métodos de extração do óleo da polpa de pequi utilizados nesse estudo não afetaram a qualidade dos ácidos graxos. Os compostos de ácidos graxos analisados tiveram resultados muito próximos, indicando que independente do método de extração o óleo da polpa de pequi não ocorre alteração no perfil de ácidos graxos.

Outros trabalhos que estudaram o perfil de ácidos graxos do óleo extraído de polpa de frutas com altos teores de ácido oleico e palmítico. Nascimento et al. (2008) encontraram, na polpa de açaí (*Euterpe oleracea*) 52,0% de ácido oleico e 26,18% de ácido palmítico, resultados um pouco inferiores aos obtidos nesse estudo mas com predominância dos ácidos palmítico e oleico. (2004) estudaram o perfil de ácidos graxos de vinte e quatro variedades de abacate e teores para o ácido oleico variando entre 37,9% e 65,2% e para o ácido palmítico valores entre 14,5% e 35,2%, sendo que para algumas variedades como a Winslowson os valores encontrados estão bem próximos aos obtidos para o pequi.

Tabela 14 – Composição em ácidos graxos em amostras de pequi submetidas a diferentes métodos de extração.

	C14:0 (mirístico)	C16:0 (palmítico)	C18:0 (esteárico)	C20:0 (araquídico)	C16:1 (palmitoleico)	C18:1 (oleico)	C18:2 (linoleico)	C18:3 (linolênico)
1	0,07	35,34	1,83	0,12	0,55	58,98	2,38	0,34
2	0,06	35,44	1,93	0,11	0,55	58,73	2,41	0,35
3	0,07	34,95	1,74	0,26	0,63	58,73	2,84	0,35
4	0,07	34,43	1,88	0,30	0,52	59,29	2,72	0,35
5	0,07	34,67	1,76	0,28	0,55	59,00	2,84	0,35
7	0,06	34,79	1,69	0,13	0,58	59,50	2,51	0,31
10	0,10	33,87	1,71	0,19	0,73	60,39	2,22	0,44
11	0,09	33,9	1,45	0,23	0,77	60,20	2,44	0,47
12	0,08	33,64	1,48	0,23	0,70	60,56	2,40	0,45
13	0,10	34,32	1,47	0,08	0,70	60,32	2,10	0,50

1: propano (5 MPa e 30 °C); 2: propano (15 MPa e 30 °C); 3: propano (10 MPa e 45 °C); 4: propano (5 MPa e 60 °C); 5: propano (15 MPa e 60 °C); 7: propano (10 MPa e 45 °C com 25% de etanol); 10: soxhlet hexano; 11: soxhlet etanol; 12: ultrassom hexano; 13: ultrassom etanol.

4.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO

A cinética da extração do óleo de pequi com propano subcrítico foi investigada por modelagem das curvas de extração, utilizando os três modelos descritos anteriormente.

4.5.1 Avaliação dos Modelos Testados

As variáveis do processo tempo total de extração (T_{Final}), massa específica do sólido (ρ_r), porosidade do leito (ϵ), altura do leito (H_b) e raio do extrator (r), que são necessárias para aplicação dos modelos, estão expostas na Tabela 15. O valor da solubilidade utilizada para modelagem das curvas de extração foi calculado para cada condição de extração dividindo-se a taxa de extração na parte linear (inicial) da curva de extração pela vazão de solvente em g/min. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 19 do apêndice C.

Tabela 15 – Variáveis do processo necessárias para aplicação dos modelos.

T_{Final} (min.)	ρ_r (g·cm ⁻³)	ϵ	H_b (cm)	r (cm)
80	1,082	0,5582	9,08	1,05

Os parâmetros ajustados para o modelo de Sovová estão listados na Tabela 16 e os parâmetros ajustáveis para os modelos Martínez et al. (2003) (b e t_m) e modelo de Crank (1975) (D) na Tabela 17.

Tabela 16 – Parâmetros ajustados para o modelo de Sovová.

Extração	M_{CER} (g·min ⁻¹)	Y_{CER} (g/g)	t_{CER} (min)	X_k (g/g)	k_{ya} (min ⁻¹)	k_{xa} (min ⁻¹)
1	0,3993	0,3790	8,5680	0,1045	0,1461	0,0355
2	0,4004	0,3792	7,5673	0,1549	0,1399	0,0362
3	0,3700	0,3571	9,3464	0,0578	0,1787	0,0303
4	0,4032	0,3933	8,7926	0,0679	0,1836	0,0332
5	0,4169	0,3926	7,9545	0,1760	0,1739	0,0316

1: propano (5 MPa e 30 °C); 2: propano (15 MPa e 30 °C); 3: propano (10 MPa e 45 °C); 4: propano (5 MPa e 60 °C); 5: propano (15 MPa e 60 °C).

Analisando a Tabela 16, observa-se que os valores do coeficiente de transferência de massa na fase sólida (K_{xa}) foram inferiores aos valores do coeficiente de transferência de massa da fase fluida (K_{ya}). Isso evidencia a maior influência do processo convectivo na extração do óleo de pequi.

Tabela 17 – Parâmetros ajustáveis para os modelos de Martínez e Crank.

Extração	b (min^{-1})	t_m (min)	D ($\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)
1	0,107	-12,08	$5,02 \cdot 10^{-10}$
2	0,097	-26,25	$5,06 \cdot 10^{-10}$
3	0,107	-9,94	$4,9 \cdot 10^{-10}$
4	0,097	-41,36	$5,3 \cdot 10^{-10}$
5	0,097	-18,93	$4,8 \cdot 10^{-10}$

1: propano (5 MPa e 30 °C); 2: propano (15 MPa e 30 °C); 3: propano (10 MPa e 45 °C); 4: propano (5 MPa e 60 °C); 5: propano (15 MPa e 60 °C).

Observa-se nos dados da Tabela 17 que os valores do parâmetro t_m se apresentam negativos. Esse parâmetro indica o momento onde a taxa de extração é máxima, os valores negativos indicam que a taxa de extração é decrescente desde o momento inicial do processo ($t = 0$) (MARTÍNEZ et al., 2003).

A Tabela 18 apresenta os erros médios entre os dados experimentais e os produzidos pelos modelos.

Tabela 18 – Erros quadráticos médios entre os dados experimentais e modelados das curvas de extração do óleo de pequi.

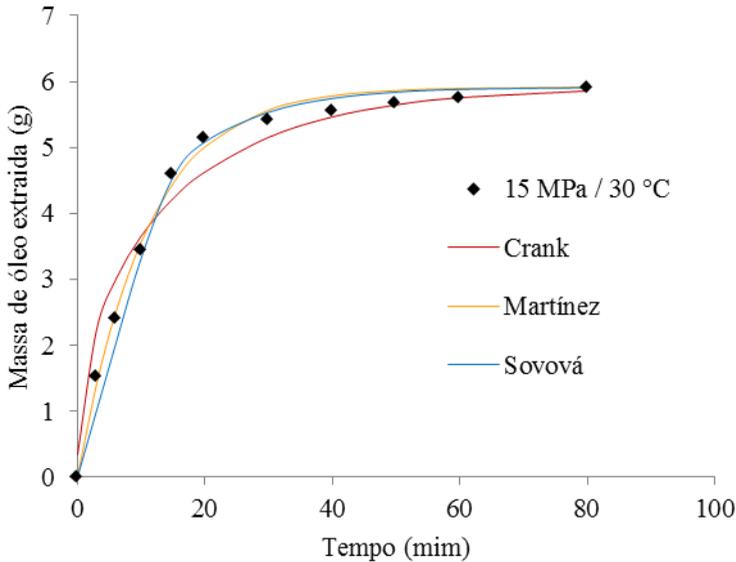
Extração	SOVOVÁ	MARTÍNEZ	CRANK
1	0,0697	0,0403	0,2321
2	0,0649	0,0216	0,1506
3	0,0977	0,0319	0,2537
4	0,1614	0,0584	0,1568
5	0,0798	0,0336	0,2374

1: propano (5 MPa e 30 °C); 2: propano (15 MPa e 30 °C); 3: propano (10 MPa e 45 °C); 4: propano (5 MPa e 60 °C); 5: propano (15 MPa e 60 °C).

A extração 2, realizada a 15 MPa e 30 °C, é a que apresenta os menores erros médios entre os dados experimentais e os produzidos pelos modelos. Na Figura 22 é feita a comparação dos dados experimentais e modelados para o experimento realizado a 30 °C e 15 MPa. Os resulta-

dos mostraram que o modelo proposto por Martínez et al. (2003) foi o que melhor se ajustou à extração do óleo de pequi, fato que pode ser confirmado pela análise dos dados da Tabela 18 onde o modelo citado é o que apresenta o menor valor para o erro quadrado médio.

Figura 22 – Modelagem da curva de extração do óleo da polpa de pequi a realizada a pressão de 15 MPa e temperatura de 30 °C.



O modelo proposto por Martínez et al. (2003) se adequa bem a todas as fases da extração, mesmo para diferentes condições de temperatura, provavelmente porque esse modelo não leva em consideração o parâmetro solubilidade (dependente da temperatura) para a modelagem da curva. Esse modelo contém dois parâmetros ajustáveis, que produz um melhor ajuste aos dados, em comparação com o modelo de Crank (1975) que usa apenas um parâmetro ajustável.

O modelo de Crank (1975) apresentou os maiores desvios entre os dados experimentais e modelados, provavelmente por considerar que o processo de extração é controlado unicamente pela difusão, desconsiderando o mecanismo de transferência de massa por convecção.

Analisando a variação dos erros médios quadrados desses dois modelos (Sovová e Martínez et al.) entre os experimento 1 e 2, onde a pressão se mantém constante (5 MPa) e a temperatura aumenta percebe-se uma diminuição desses valores, fato que se repete ao se analisar a

variação dos erros quadrados médios nos experimentos 4 e 5. Comportamento semelhante é observado por Kitzberger (2009) que considera que esse fenômeno ocorre devido ao aumento da contribuição da pressão de vapor do soluto sobre a redução da massa específica de solvente.

Nas Figuras 23 a 26 são apresentadas as curvas modeladas para as outras condições utilizadas para obtenção do óleo de pequi com propano puro.

Figura 23 – Modelagem da curva de extração do óleo da polpa de pequi a realizada a pressão de 5 MPa e temperatura de 30 °C.

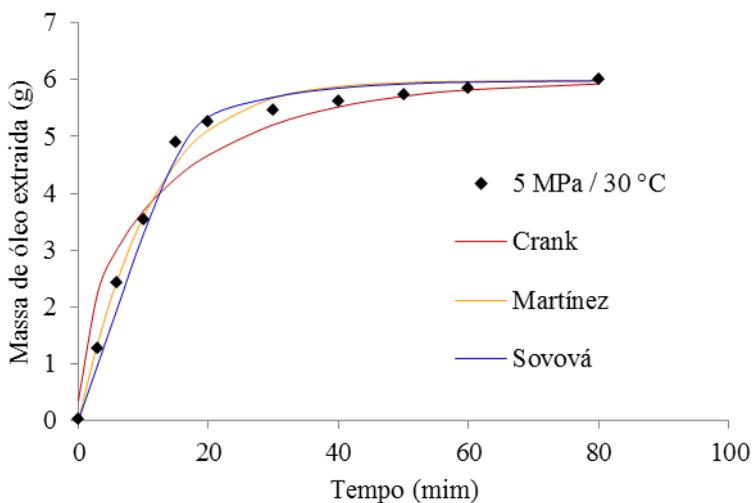


Figura 24 – Modelagem da curva de extração do óleo da polpa de pequi a realizada a pressão de 10 MPa e temperatura de 45 °C.

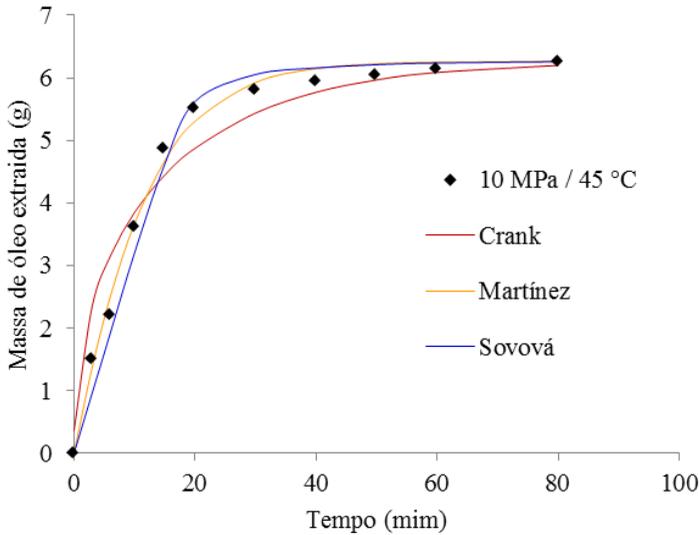


Figura 25 – Modelagem da curva de extração do óleo da polpa de pequi a realizada a pressão de 5 MPa e temperatura de 60 °C.

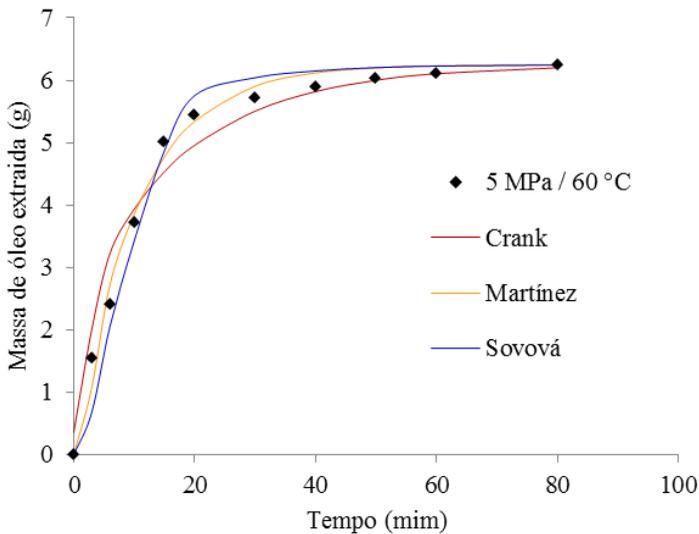
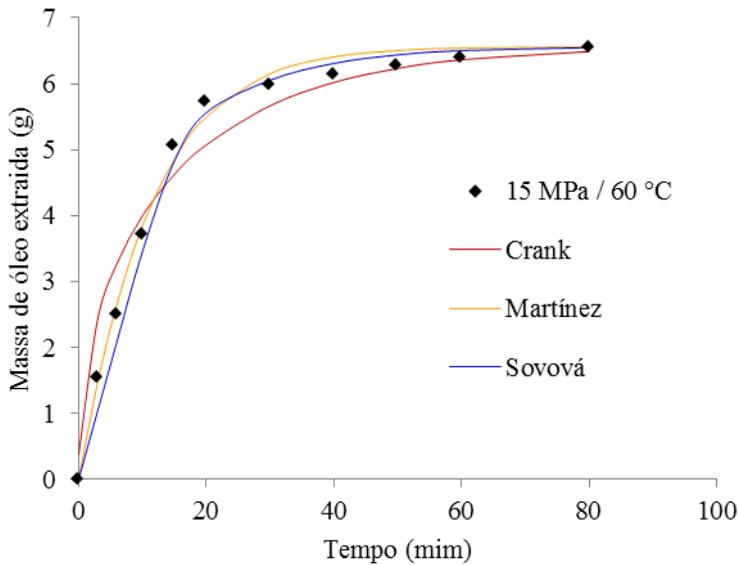


Figura 26 – Modelagem da curva de extração do óleo da polpa de pequi a realizada a pressão de 15 MPa e temperatura de 60 °C.



5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho para a extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar coriaceum*) por diferentes técnicas e condições de processo permitiram concluir que:

As extrações com propano pressurizado apresentam um bom resultado quanto ao rendimento do óleo extraído, tempo e condições mais brandas (temperatura e pressão) para a extração do óleo da polpa de pequi. Obtém-se um maior rendimento (43,69%) na condição de maior temperatura (60 °C) e maior pressão (15 MPa). Apenas a variável temperatura teve um efeito estatisticamente significativo positivo no rendimento total, porem, esse efeito é muito fraco.

O emprego de 10 e 25% de etanol bem como de 25% de acetato de etila como solvente modificador ocasionou aumento estatisticamente significativo do rendimento de processo apenas na extração realizada adição de 25% de etanol quando comparada a mesma condição operacional realizada com propano puro.

O rendimento da extração com hexano (soxhlet) foi maior que os obtidos nas extrações com ultrassom e com solvente pressurizado. O solvente que obteve melhor rendimento foi o etanol no soxhlet e o hexano na técnica de ultrassom.

Os óleos extraídos a baixa pressão apresentaram maior acidez que os extraídos com propano pressurizado. Não existe diferença significativa no teor de fenólicos totais obtidos pelos diferentes métodos e solventes utilizados.

Os ácidos graxos encontrados em maior quantidade foram o palmítico e o oleico. Os métodos de extração do óleo da polpa de pequi utilizados nesse estudo não afetaram o perfil de ácidos graxos. O óleo da polpa de pequi pode ser classificado como óleo comestível especial, pois apresenta em sua composição ácidos graxos monoinsaturados e poli-insaturados recomendados para prevenção de doenças cardiovasculares.

O modelo que obteve o melhor ajuste aos dados experimentais, dentre os modelos avaliados foi o modelo de Martínez et al. (2003), seguido pelo de Sovová. O modelo de Crank (1975) não apresentou um ajuste satisfatório.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Análise do perfil de compostos fenólicos dos extratos por CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência);

Análise da quantidade e do perfil de carotenoides presentes nos extratos.

Utilizar outros métodos para avaliar o potencial antioxidante do óleo de pequi.

Avaliar a quantidade, composição e a atividade antioxidante do óleo de pequi em função do nível de maturação do fruto.

REFERÊNCIAS

AHANGARI, B.; SARGOLZAEI, J. Extraction of Pomegranate Seed Oil Using Subcritical Propane and Supercritical Carbon Dioxide. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**. v. 46, n. 3, p. 258–265, 2012.

ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; RIBEIRO, J. F. **Cerrado: Espécies vegetais úteis. Planaltina**. 1ª. Planaltina: Editora Embrapa-CPAC, 1998. 464 p.

ANDRADE, K. S. **Avaliação das técnicas de extração e do potencial antioxidante dos extratos obtidos a partir de casca e de borra de café (coffea arabica L.)**. Florianópolis: UFSC, 2011. 132 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.

ANDREO, D.; JORGE, N. antioxidantes naturais: técnicas de extração. **B.CEPPA**. v. 24, n. 2, p. 319-336, 2003.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação de estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**. v. 19, n. 2, p. 353-380, 2001.

ANVISA, A. N. D. V. S.-. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Dispõe sobre o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, Setembro/2005.

AOAC. Official Methods of Analysis of the AOAC International Maryland, 2005.

AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society Washington, 2004.

AOCS. **Official method Ce 1-62: fatty acid composition by gas chromatography**. [S.l.]: [s.n.].

AQUINO, L. P. et al. Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) na qualidade do óleo extraído. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 29, n. 2, p. 354-357, 2009.

AQUINO, L. P. et al. Influência do prétratamento da polpa de pequi (*Caryocar Brasiliense* Camb.) no rendimento do extrato lipídico. **Alim. Nutr.** v. 20, n. 2, p. 289-294, 2009.

ARAÚJO, F. D. A review of caryocarbrasiliense (*Caryocaraceae*): an economically valuable species of the central Brazilian Cerrados. **Economic Botany**. Bronx, v. 49, p. 40-48, 1995.

AZEVEDO-MELEIRO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Confirmation of the identity of the carotenoids of tropical fruits by HPLC-DAD and HPLC-MS. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 17, p. 385-396, 2004.

BARRETO, G. P. M.; BENASSI, M. T.; MERCADANTE, A. Z. Bioactive Compounds from Several Tropical Fruits and Correlation by Multivariate Analysis to Free Radical Scavenger Activity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 20, n. 10, p. 1856-1861, 2009.

BOTTERWECK, A. A. et al. Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the Netherlands Cohort Study. **Food Chem Toxicol**. v. 38, n. 7, p. 599-605, 2000.

BOYD, R. N.; MORRISON, R. T. **Química Orgânica**. 4. [S.l.]: Fundação Calouste Gulbenkian, 1995. 1639 p.

BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutrition significance. **Nutrition Reviews**. New York, v. 56, n. 11, p. 317-333, 1998.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Applications to Separation processes**. 1ª. [S.l.]: ed. Darmstadt, v. 4, 1994.

BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**. v. 67, n. 1-2, p. 21-33, 2005.

CASTRO, H. F. D. et al. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**. v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.

CORREIA, J.; MICHIELIN, E. M. Z.; FERREIRA, S. R. S. **Estudo de modelos de transferência de massa para processos de extração supercrítica**. Iniciação Científica PIBIC- CNPQ, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CORSO, M. P. et al. Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide v. 52, p. 56–61, 2010.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford: Claredon Press, 1975. 85 p.

CROFT, K. D. The chemistry and biological effects of flavonoids and phenoli acids. **Annals of the New York Academy of Science**. v. 854, p. 435-442, 1998.

DEUS, T. N. D. **Extração e Caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) para uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água**. Goiânia: [s.n.], 2008. 75 p. Dissertação de Mestrado Multidisciplinar, da Universidade Católica de Goiás, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ecologia e Produção Sustentável.

DÍAZ-REINOSO, B. et al. Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity n. 54, p. 2441–2469, 2006.

FACIOLI, N. L.; GONÇALVES, L. A. G. Modificação por via enzimática da composição triglicéridica do óleo de pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.). **Quim.Nova**. v. 21, n. 1, p. 16-19, 1998.

FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil.. **Journal of Food Engineering**. v. 54, n. 4, p. 263-269, 2002.

FREITAS, L. D. S. et al. Extraction of Grape Seed Oil Using Compressed Carbon Dioxide and Propane: Extraction Yields and Characterization of Free Glycerol Compounds v. 56, p. 2558–2564, 2008.

GAÑÁN, N.; BRIGNOLE, E. A. Fractionation of essential oils with biocidal activity using supercritical CO₂—Experiments and modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 58, n. 1, p. 58–67, 2011.

GARCIA, C. C. et al. Thermal stability studies of some cerrado plant oils v. 87, n. 3, p. pp 645-648, 2007.

GILLINGHAM, L. ; HARRIS-JANZ, S.; JONES, P. J. H. Dietary Monounsaturated Fatty Acids Are Protective Against Metabolic Syndrome and Cardiovascular Disease Risk Factors. **Lipids**. v. 46, n. 3, p. 209-228, 2011.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: separações mecânicas**. SÃO PAULO: R. Gomide, v. 3, 1980. 293 p.

GUEDES, A. M. M. **Estudo da extração de óleo de polpa de tucumã po CO₂ supercrítico**. Belém: [s.n.], 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - UFPA, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

HAMDAN, S. et al. Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane v. 44, p. 25–30, 2008.

HANKINSON, R. W.; THOMSON, G. H. A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures v. 25, p. 653-663, 1979.

HOFFMANN, G. **The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and Their High Fat Products**. London: Academic Press, 1989. 384 p.

HUANG, Z. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of Baizhu: Experiments and modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 58, n. 1, p. 31–39, 2011.

IAL. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: [s.n.], v. 1, 2008. 1020 p.

ILLÉS, V. et al. Extraction of coriander seed oil by CO₂ and propane at super- and subcritical conditions v. 17, p. 177-186, 2000.

JARDINI, F. A. et al. Compostos fenólicos da polpa e sementes de Romã (punica gra-natum, l.): atividade antioxidante e Protetora em células mdck. **Alim. Nutr.** v. 21, n. 4, p. 509-517, 2010.

JENKINS, T. F.; WALSH, M. E. Instability of tetryl to soxhlet extraction. **Journal of Chromatography.** v. 662, n. 1, p. 178-184, 1994.

KAIJSER, A.; DUTTA, P.; SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. **Food Chemistry.** v. 71, p. 67-70, 2000.

KAUFMANN, B.; CHRISTEN, P. Recent extraction techniques for natural products: Microwaveassisted extraction and pressurized solvent extraction. **Phytochem. Anal.** v. 13, p. 105-113, 2002.

KITZBERGER, C. S. G. et al. Supercritical fluid extraction of shiitake oil: Curve modeling and extract composition. **Journal of Food Engineering.** v. 90, n. 1, p. 35-43, 2009.

KOCH, M. et al. Reliability and Improvements of Water Titration by the Karl Fischer Technique. **In:15° INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HIGH VOLTAGE ENGINEERING.** Ljubljana, p. 27-31, 2007.

LAITINEN, A. **Supercritical fluid extraction of organic compounds from solids and aqueous solutions.** Espoo: [s.n.], 2000. 84 p. Dissertation for the degree of Doctor of Technology - Department of Chemical Technology - Helsinki University of Technology.

LANÇAS, F. M. EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO: QUO VADIS? **Revista Analytica.** v. 2, p. 30-37, 2002.

LANZA, M. et al. Phase behavior of castor oil in compressed propane and n-butane. **Journal of Supercritical Fluids.** v. 34, p. 215–221, 2005.

LIMA, D. et al. Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (Caryocar brasiliense, Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura.** Jaboticabal, v. 29, n. 3, p. 695-698, 2007.

LORENZI, H.; MATOS, F. . J. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas.** Nova Odessa: Editora Plantarum, 2000.

LUQUE DE CASTRO, D.; GARCÍA-AYUSO, L. E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. **Analytica Chimica Acta**. v. 369, n. 1-2, p. 1-10, 1998.

LUQUE-GARCÍA, J. L.; LUQUE DE CASTRO, D. Ultrasound: a powerful tool for leaching. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**. v. 22, n. 1, p. 41-47, 2003.

MARTIN, C. A. et al. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista de Nutrição**. v. 19, n. 6, p. 761-770, 2006.

MARTÍNEZ, J. et al. Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide. **Industrial and Engineering Chemical Research**. v. 42, n. 5, p. 1057-1063, 2003.

MATOS, F. J. A. **Plantas medicinais: guia de seleção e emprego de plantas usadas em fitoterapia no Nordeste do Brasil**. Fortaleza: Imprensa Universitária, v. 3, 2007. 394 p.

MAUL, A. A. Fluidos supercríticos: situação atual e futuro da extração supercrítica. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**. v. 2, n. 11, p. 42-46, 1999.

MAUL, A. A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M. Extração pro fluido supercrítico. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. São Paulo, v. , p. 185-200, 1986.

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice**. 2. Boston: Butterworth-Heinemam, 1994.

MELECCHI, M. I. S. **Caracterização química de extratos de Hibiscus tiliaceus L: Estudo comparativo de métodos de extração**. Porto Alegre: UFRGS, 2005. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MELO, E. D. A. et al. Capacidade antioxidante de hortaliças usualmente consumidas. **Ciênc. Tecnol. Aliment**. v. 26, n. 3, p. 639-644, 2006.

MEZZOMO, N. **Óleo de amêndoa de pêssego: avaliação da técnica de extração, da qualidade dos extratos e parâmetros para ampliação de escala.** Florianópolis: UFSC, 2008. 152 p. Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da UFSC para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

MICHIELIN, E. M. Z. **Obtenção de extrato de erva baleeira (*Cordia Verbenacea* d.c.) por diferentes técnicas: medida da atividade biológica, modelagem matemática e determinação do equilíbrio de fases.** Florianópolis: [s.n.], 2009. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos - UFSC.

MORETTO, E. **Introdução a ciência de alimentos.** Florianópolis: UFSC, v. 1, 2002. 255 p.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos.** 1. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

NASCIMENTO, R. J. S. et al. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açaí extraído com enzimas e com hexano. **Rev. Bras. Frutic.** v. 30, n. 2, p. 498-502, 2008.

NDIAYE, P. M. et al. Phase behavior of olive and soybean oils in compressed propane and n-butane. **Brazilian Journal of Chemical Engineering.** v. 23, n. 3, p. 405 - 415, 2006.

NIMET, G. et al. Extraction of sunflower (*Heliantus annuus* L.) oil with supercritical CO₂ and subcritical propane: Experimental and modeling v. 168, p. 262–268, 2011.

O'FALLON, J. V. et al. A direct method for fatty acid methyl ester synthesis: Application to wet meat tissues, oils, and feedstuffs. **Journal of Animal Science.** v. 85, p. 1511-1521, 2007.

OLIVEIRA, M. E. B. et al. **Aspectos agrônômicos e de qualidade do pequi.** Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2008. 32 p. (Documentos, n.113).

OLIVEIRA, M. E. B. et al. Características químicas e físico-químicas de pequis da chapada do araripe, ceará1. **Revista Brasileira de Fruticultura.** v. 32, n. 1, p. 114-125, 2010.

PAPAMICHAIL, I.; LOULI, V.; MAGOULAS, K. Supercritical fluid extraction of celery seed oil. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 18, p. 213–226, 2000.

PEDERSSETTI, M. M. et al. Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide v. 102, p. 189-196, 2011.

PESCHEL, W. et al. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. **Food Chemistry**. v. 97, p. 137-50, 2006.

PIANOVSKI, A. R. et al. Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliensis*) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 44, n. 2, p. 249-259, 2008.

POURMORTAZAVI, S. M.; HAJIMIRSADEGUI, S. H. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. **Jornal Chromatogr**. v. 1163, p. 2-24, 2007.

QUIRINO, G. D. S. **Atividade cicatrizante e gastroprotetora de *Caryocar coriaceum* Wittm.** Crato: [s.n.], 2009. 120 p. p. Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Bioprospecção Molecular da Universidade Regional do Cariri – URCA.

RAMALHO, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**. v. 5, n. 1, p. 2-15, 2012.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos , gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**. v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RAMOS, M. I. L. et al. Efeito do cozimento convencional sobre os carotenoides próvitamínicos “A” da polpa do piqui (*Caryocar brasiliense* Camb.). **B.CEPPA**. Curitiba, v. 19, n. 1, p. 23-32, 2001.

- RAVENTÓS, M.; DUARTE, S.; ALARCÓN, R. Application and possibilities of supercritical CO₂ extraction in food processing industry: an overview. **Food Science and Technology International**. v. 8, n. 5, p. 269-284, 2002.
- REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**. v. 27, p. 60-67, 2007.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. 5^a. New York: McGraw Hill Book Co, 768 p., 2004.
- 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.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 38, n. 2, p. 146-166, 2006.
- RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2. São Paulo: Edgard Blücher, 2007. 196 p.
- RIBEIRO, M. C. et al. Influence of the extraction method and storage time on the physicochemical properties and carotenoid levels of pequi (Caryocar brasiliense Camb.) oil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 32, n. 2, p. 386-392, 2012.
- RIBEIRO, R. F. **Pequi: o rei do cerrado**. Belo Horizonte: REDE CERRADO, 2000. 62 p.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes brasileiras de carotenoides : Tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos**. Brasília: MMA/SBF, 2008. 100 p.
- ROSSI, J. A. J.; SINGLETON, V. L. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. **American Journal Enol. Vitic**. v. 16, p. 144-58, 1965.
- SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P. **Cerrado: ambiente e flora**. Planatina: EMBRAPA-CPAC, 1998. 556 p.

SANTOS, A. F. D. et al. Avaliação físico-química de óleo bruto de polpa de pequi. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**. v. 1, n. 2, p. 111-115, 2010.

SANTOS, P. et al. Avaliação físico-química e sensorial do pequi (*Caryocar Brasiliensis* Camb.) submetido à desidratação. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. v. 12, n. 2, p. 115-123, 2012.

SIHVONEN, M. et al. Advances in supercritical carbon dioxide Technologies. **Trends in Food Science & Technology**. v. 10, p. 217-222, 1999.

SILVA, D. B. et al. Avaliação do Potencial de Produção do “Pequizeiro-Anão” sob condições naturais na região sul do Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 23, n. 3, p. 1-5, 2001.

SILVA, E. C. **Desenvolvimento de emulsões cosméticas utilizando o óleo do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.)**. São Paulo: FCF-USP, 1994. 120 p. Dissertação de Mestrado.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**. v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica para Engenharia Química**. 7. São Paulo: McGRAW-HILL, 2005.

SOUSA, C. M. D. M. et al. FENÓIS TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE CINCO PLANTAS MEDICINAIS. **Quim. Nova**. v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂: I. Modelling of extraction curves v. 49, n. 3, p. 409-414, 1994.

SPECHER, H. Biochemistry of essential fatty acids. **Progress in Lipid Research**. v. 20, p. 217-225, 1981.

TANGO, J. S.; CARVALHO, C. R. L.; SOARES, N. B. Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo. **Rev. Bras. Frutic.** v. 26, n. 1, p. 17-23, 2004.

THOMSON, G. H.; BROBST, K. R.; HANKINSON, R. W. A improved correlation for density of compressed liquids and liquids mixtures v. 28, p. 671-676, 1982.

VINATORU, M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 8, p. 303-313, 2001.

WILSON, R. E.; KEITH, P. C.; HAYLETT, R. E. LIQUID PROPANE Use in Dewaxing, Deasphalting, and Refining Heavy Oils v. 28, n. 9, p. 1065 -1078, 1936.

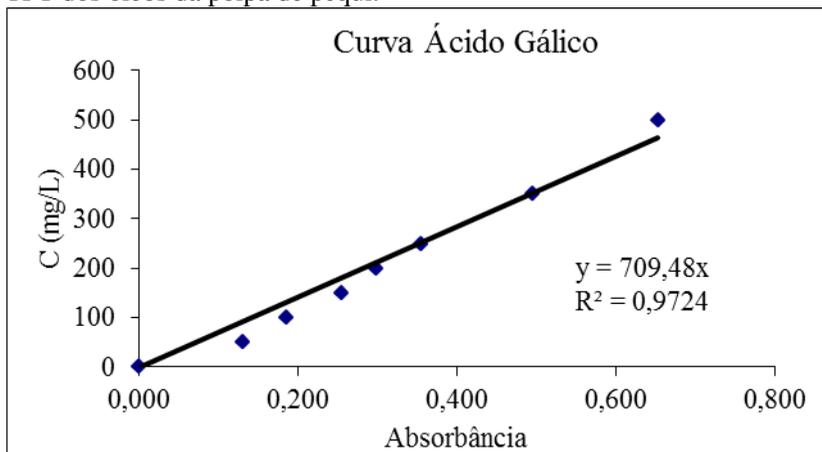
WU, H. et al. Essential oil extracted from peach (*Prunus persica*) kernel and its physicochemical and antioxidant properties. **LWT - Food Science and Technology**. v. 44, p. 2032e2039, 2011.

YANG, Y.; ZHANG, F. Ultrasound-assisted extraction of rutin and quercetin from *Euonymus alatus*. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 15, n. 4, p. 308–313, 2008.

ZHENG, W.; WANG, S. Y. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. **Journal Agricultural Food Chemistry**. v. 49, p. 5165-5170, 2001.

APÊNDICE A – Curvas de calibração.

Figura 27 – Curva de calibração do ácido gálico utilizada no cálculo de TFT dos óleos da polpa de pequi.



APÊNDICE B – Extração prévia realizada com CO₂ supercrítico

Figura 28 – Curva de extração prévia realizada com CO₂ supercrítico a 60 °C e pressão e 20 MPa.

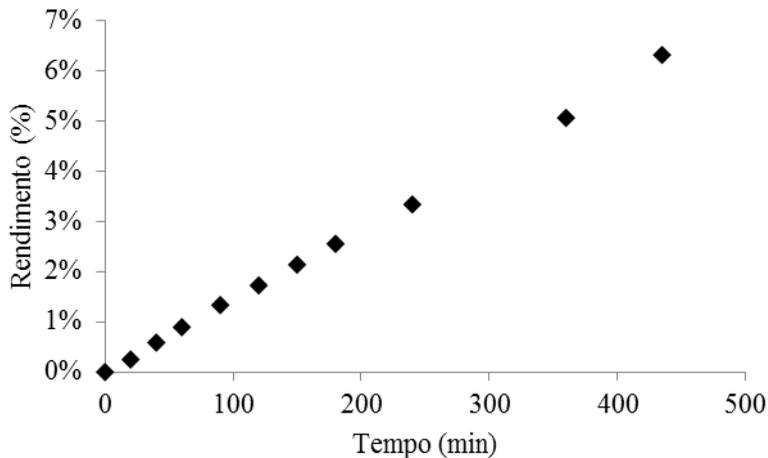
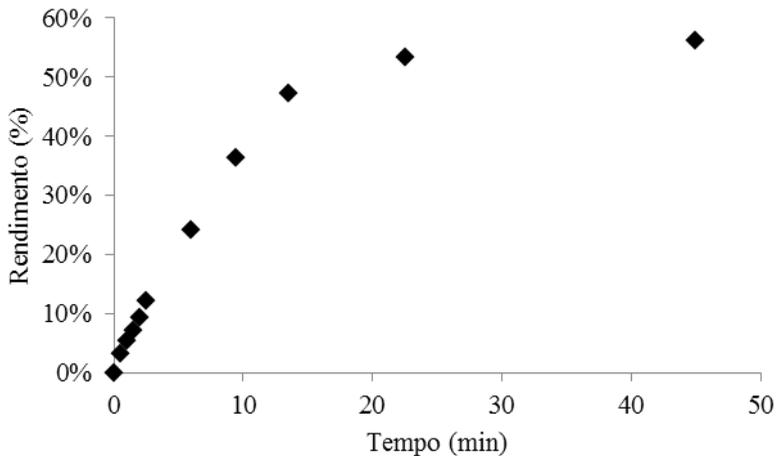


Figura 29 – Curva de extração prévia realizada com propano subcrítico a 45 °C e pressão e 5 MPa.



APÊNDICE C – Solubilidade do óleo de pequi em propano para cada condição estudada.

O valor da solubilidade utilizada para modelagem das curvas de extração foi calculado para cada condição de extração dividindo-se a taxa de extração na parte linear (inicial) da curva de extração pela vazão de solvente em g/min.

Tabela 19 – Solubilidade do óleo de pequi no propano subcrítico.

Extração	Solubilidade (g de óleo/ g de propano)
1	0,391
2	0,466
3	0,470
4	0,488
5	0,472