

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

GABRIELA BORTOLI JAHN

**EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ E OBTENÇÃO
DE FRAÇÕES ENRIQUECIDAS EM γ -ORIZANOL**

**Florianópolis
2004**

GABRIELA BORTOLI JAHN

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ E OBTENÇÃO DE
FRAÇÕES ENRIQUECIDAS EM γ -ORIZANOL

Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos
Para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos
Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Pós-graduação em Engenharia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Ing. Haiko Hense

Florianópolis 2004

"É preciso pensar para acertar, calar para resistir e agir para vencer!"

(Renato Kehl)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por nos dar a vida e nos iluminar em todos os passos.

Ao Prof. Haiko Hense pela dedicação na orientação, possibilitando a defesa desse trabalho.

A Profª Sandra Regina Salvador Ferreira pelas valiosas contribuições.

Aos meus pais Curt e Anit, aos manos: Ângela, Dani, Tiago e a minha sobrinha: Camila pelo amor, pelo carinho e pelo apoio que sempre me deram. Essa conquista é dedicada principalmente a vocês, com muito orgulho. Valeu por tudo!

A minha segunda família: Violeta, Morgana e Bruna, pelo carinho, apoio e amizade. Vocês são grandes companheiras!

A todos os colegas do LATESC: Cláudia, Cíntia, Luanda, Alexandre, Aziza, Douglas, Fábio, Dani, Tati, Gabi Neves, Eliane, Clarice, Rose, Rodrigo e Fernanda pela colaboração, amizade e parceria nesses dois anos de convivência.

A colega Fernanda, que além da dedicada amizade, sempre me deu muita força.

Ao Marçal, que mesmo longe, sempre me incentivou para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Óleos e Gorduras da UNICAMP pela realização das análises cromatográficas.

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

A todos os que de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho, fica a minha gratidão e o meu muito obrigada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
NOMENCLATURA.....	vi
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	3
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1.1. ARROZ.....	4
1.1.1 Arroz parboilizado.....	6
1.2. FARELO DE ARROZ.....	7
1.2.1. Óleo de farelo de arroz.....	7
1.3. ANTIOXIDANTES.....	8
1.4. γ - ORIZANOL.....	10
1.5. EXTRAÇÃO SUPERCÍTRICA.....	13
1.6. FLUÍDO SUPERCÍTRICO.....	14
1.6.1. Dióxido de carbono como solvente.....	17
1.7. SOLUBILIDADE.....	18
1.8. CURVAS DE EXTRAÇÃO.....	19
1.9. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	20
1.9.1. Modelagem da curva de extração.....	20
1.9.2. Considerações para aplicação do modelo.....	22
1.10. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	23
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
2.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
2.1.1. Unidade de Extração.....	24
2.1.1.1. Equipamento 1.....	24
2.1.1.2. Equipamento 2.....	26
2.1.2. Matéria-prima.....	28

2.2	.METODOLOGIA EXPERIMENTAL	28
	2.2.1.ETAPA 1: Experimentos em um único estágio (sem separadores)	29
	2.2.2.ETAPA 2: Experimentos com dois estágios	30
2.3.	CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULAS	31
	2.3.1.Microscopia Eletrônica de Varredura	31
	2.3.2.Densidade Real e Densidade Aparente	31
	2.3.3.Porosidade do Leito	33
2.4.	ANÁLISE DOS EXTRATOS	34
2.5.	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO SOLVENTE	35
2.6.	ANÁLISE DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO	35
2.7.	DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE	36
2.8	.PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	37
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
3.1	EXTRAÇÕES REALIZADAS	38
	3.1.1.ETAPA 1- Experimentos realizados em um único estágio (sem separadores)	38
	3.1.1.1.Efeito das condições de operação	40
	3.1.1.2.Teor de γ -orizanol	42
	3.1.2.ETAPA 2- Experimentos realizados com dois separadores em série	47
3.2.	RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	49
3.3.	MODELAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO	52
	3.3.1.Determinação das variáveis do modelo	53
	3.3.2. Simulação das curvas de extração	54
4.	CONCLUSÕES.....	59
5.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
7.	ANEXOS	68
7.1.	ANEXO A – CROMATOGRAMAS OBTIDOS DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ.....	68
7.2.	ANEXO B – RESULTADOS DAS CURVAS AJUSTADAS PELO SAS.....	73
	7.2.1.ANEXO B1 - Experimento realizado a 100bar, 30°C	73
	7.2.2.ANEXO B2- Experimento realizado a 100bar e 50°C	76
	7.2.3.ANEXO B3 - Experimento realizado a 200bar e 30°C	79
	7.2.4.ANEXO B4 - Experimento realizado a 200bar, 50°C	82

7.2.5.	<i>ANEXO B5 - Experimento realizado a 300bar, 30°C</i>	85
7.2.6.	<i>ANEXO B6 - Experimento realizado a 300bar, 40°C</i>	88
7.2.7.	<i>ANEXO B7 - Experimento realizado a 300bar, 50°C</i>	91
7.3.	ANEXO C - EQUAÇÕES INTERMEDIÁRIAS PARA A APLICAÇÃO DO MODELO DESCRITO POR SOVOVÁ	94
7.4.	ANEXO D – MODELAGEM DA CURVA DE EXTRAÇÃO	97
7.4.1.	<i>ANEXO D1 - Curva modelada para o experimento realizado nas condições de 200bar, 30°C</i>	97
7.4.2.	<i>ANEXO D2 - Curva modelada para o experimento realizado nas condições de 200bar, 50°Cn</i>	99
7.4.3.	<i>ANEXO D3 - Curva modelada para o experimento realizado nas condições de 300bar, 30°Cn</i>	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Divisão do arroz em casca, farelo e grão	5
Figura 2: Compostos que constituem o γ - Orizanol	12
Figura 3: Diagrama de fases para o CO ₂ puro	14
Figura 4: Foto da unidade de extração 1	25
Figura 5: Esquema da unidade de extração 1	26
Figura 6: Foto da unidade 2 de extração supercrítica.....	27
Figura 7: Esquema da unidade de extração.	27
Figura 8: Micrografias do farelo de arroz parboilizado, aumento de 100vezes (a) e aumento de 30 vezes (b).....	32
Figura 9: Curva de extração a 300bar e 40°C.....	39
Figura 10: Curva de extração a temperatura constante (30°C).....	41
Figura 11: Curva de extração a pressão constante (300bar).....	42
Figura 12: Cromatogramas da composição do γ -orizanol obtido por ROGERS et al.(1993) (A) e do γ -orizanol utilizado como padrão fornecido por Tsuno Rice Fine Chemical Co. (B).....	44
Figura 13: Curva utilizada como padrão	45
Figura 14: Cromatograma do extrato obtido a P = 300bar e T = 50°C.....	45
Figura 15: Efeito da temperatura e da pressão no rendimento do γ - orizanol presente no óleo	47
Figura 16: Gráfico dos valores preditos versus obtidos experimentalmente.....	50
Figura 17: Superfície de resposta (a) e visualização das linhas de contorno (b) obtidas para o planejamento fatorial 3 ²	51
Figura 18: Ajuste da curva de extração obtida a pressão de 200bar , temperatura de 40°C e vazão de 1g/min.....	53

Figura 19: Dados experimentais e curvas geradas pelo modelo: 300bar, 40C e 5g/min.....	54
Figura 20: Curva de extração obtida a 50°C, 300bar e 5g/min	55
Figura 21: Curva de extração obtida a 50°C, 100bar e 5g/min.	57
Figura 22: Cromatograma obtido a 100bar e 30°C	68
Figura 23: Cromatograma obtido a 100bar e 50°C	69
Figura 24: Cromatograma obtido a 200bar e 30°C	70
Figura 25: Cromatograma obtido a 200bar e 40°C	70
Figura 26: Cromatograma obtido a 200bar e 50°C	71
Figura 27: Cromatograma obtido a 300bar e 30°C	71
Figura 28: Cromatograma obtido a 300bar e 40°C	72
Figura 29: Cromatograma obtido a 300bar e 50°C	72
Figura 30: Gráfico de dispersão: 100bar e 30°C	74
Figura 31: Gráfico de ajuste: 100bar e 30°C	75
Figura 32: Gráfico de dispersão: 100bar e 50°C	77
Figura 33: Gráfico de ajuste: 100bar e 50°C	78
Figura 34: Gráfico de dispersão: 200bar e 30°C	80
Figura 35: Gráfico de ajuste: 200bar e 30°C	81
Figura 36: Gráfico de dispersão: 200bar e 50°C	83
Figura 37: Gráfico de ajuste: 200bar e 50°C	84
Figura 38: Gráfico de dispersão: 300bar e 30°C	86
Figura 39: Gráfico de ajuste: 300bar, 30°C	87
Figura 40: Gráfico de dispersão: 300bar e 40°C	89
Figura 41: Gráfico de ajuste: 300bar, 40°C	90
Figura 42: Gráfico de dispersão: 300bar e 50°C	92
Figura 43: Gráfico de ajuste: 300bar, 50°C	93
Figura 44: Dados experimentais e curva gerada pelo modelo: 200bar, 30°C e 5g/min.....	99

Figura 45: Dados experimentais e curva gerada pelo modelo: 200bar, 50°C e 5g/min101

Figura 46: Dados experimentais e curva gerada pelo modelo: 300bar, 30°C e 5g/min 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 : Participação Estadual da Produção de Arroz Safras 1999/2000, 2000/2001 e 2001/2002.....	5
Tabela 2 : Composição centesimal do farelo de arroz.....	6
Tabela 3 : Solubilidade do γ - Orizanol.....	11
Tabela 4 : Propriedades físico-químicas.....	15
Tabela 5: Combinação das condições de extração e separação	16
Tabela 6 : Condições de temperatura e pressão dos experimentos realizados em um único estágio (sem separadores).....	30
Tabela 7 : Condições de temperatura e pressão dos experimentos realizados com dois separadores.	30
Tabela 8:. Caracterização do leito de sólidos	34
Tabela 9: Variáveis codificadas e reais utilizadas no planejamento fatorial 3^2 com os respectivos valores da variável resposta.....	37
Tabela 10: Condições de operação para os rendimentos do óleo de farelo de arroz obtidos nos experimentos realizados em um único estágio.	40
Tabela 11: Porcentagem do γ - orizanol presente no óleo do farelo de arroz.....	46
Tabela 12: Valores da literatura para o teor de γ -orizanol obtidos nos óleos bruto, degomado, neutro e borra de neutralização.....	46
Tabela 13: Condições de operação e concentração de γ - orizanol nos experimentos realizados com dois separadores em série.	48
Tabela 14: Variáveis codificadas e reais utilizadas no planejamento fatorial 3^2 com os respectivos valores da variável resposta.....	49
Tabela 15: Resultados da análise de variância dos resultados obtidos no planejamento fatorial 3^2	49

Tabela 16: Condições de operação para a modelagem das curvas de extração.....	52
Tabela 17: Parâmetros para aplicação do modelo de transferência de massa de SOVOVÁ.....	58

NOMENCLATURA

- CER – índice referente à etapa de taxa constante de extração;
- FER – índice referente à etapa de taxa decrescente de extração;
- M_{CER} – taxa de extração na etapa CER, kg/s;
- d_a – densidade aparente, g/cm³;
- d_r – densidade real, g/cm³;
- m_{extr} – massa de extrato obtida pelo modelo relativa a N, Kg_{extrato}/Kg_{sólido};
- P- massa de soluto de fácil acesso, kg;
- h – coordenada axial do extrator, m;
- N- massa de sólido inerte, Kg;
- J (X,Y) – taxa de transferência de massa, kg/m³ s;
- k- parâmetro do modelo de Lack;
- K- massa de soluto de difícil acesso, kg;
- k_{Y_a} – coeficiente de transferência de massa da fase fluida, s⁻¹;
- k_{X_a} – coeficiente de transferência de massa na fase sólida, s⁻¹;
- O - massa de soluto extraível, kg;
- P- pressão, bar;
- r_o – concentração adimensional da fase sólida considerando o teor inicial de soluto;
- t – tempo, s;
- t_{CER} – duração da etapa CER, s;
- t_{FER} – período de taxa decrescente de extração, s;
- Q_{CO_2} – vazão de solvente, kg/s;

U – velocidade superficial, m/s;

V - volume, mL;

X - razão mássica de soluto na fase sólida, g/g;

X_k – razão mássica de soluto de difícil acesso, g/g;

X_p – razão mássica de soluto de fácil acesso, g/g;

X_0 – razão mássica de soluto extraível, $\frac{\text{g}_{\text{solute extraível}}}{\text{g}_{\text{sólido inerte}}}$;

y – razão mássica de soluto na fase solvente;

Y – concentração normalizada na fase solvente;

Y^* - concentração de equilíbrio, $\text{kg}_{\text{extrato}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$;

Y_{CER} – concentração de soluto na fase solvente na etapa CER, $\text{kg}_{\text{extrato}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$;

Z – parâmetro do período de extração rápida;

Z_w – coordenada adimensional da posição entre extração rápida e lenta.

RESUMO

O óleo obtido do farelo de arroz contém altos níveis de tocoferóis, tocotrienóis e fitoesteróis. Estes componentes atuam como antioxidantes naturais, dando ao óleo uma maior resistência à oxidação e deterioração. No entanto, enquanto muitos óleos contêm níveis variáveis destes antioxidantes, o óleo de farelo de arroz apresenta uma maior estabilidade devido a presença de um antioxidante ausente em outros óleos: γ -oryzanol, que é definido como uma mistura de vários compostos, principalmente ésteres do ácido ferúlico com esterol ou álcoois triterpênicos. Destacam-se o cicloartenil ferulato, 24 metileno cicloartenil ferulato, campesteril ferulato, β sitosteril ferulato e cicloartanil ferulato. O γ -oryzanol apresenta propriedade antioxidante e hipocolesterolêmica, sendo utilizado industrialmente em alimentos, cosméticos e como agente farmacêutico. A extração supercrítica (ESC) é uma tecnologia nova e em pleno desenvolvimento que vem se destacando continuamente em relação a outras técnicas de extração. Este trabalho tem como objetivo obter frações de óleo de farelo de arroz enriquecidas em γ -orizanol utilizando CO₂ supercrítico, as condições de operação (T e P) empregadas variaram de 30 à 50°C e 100 à 300 bar. Primeiramente foi estabelecida a melhor condição de extração para se obter óleo de farelo de arroz com maior porcentagem em γ -orizanol. Numa segunda etapa experimentos foram realizados com dois separadores em série, variando as condições de operação no primeiro separador (100bar e 30°C, 150bar e 30°C) e mantida constante no segundo separador (25bar e 30°C). A melhor condição de extração para obtenção do óleo ocorreu a 300bar e 40°C. A temperatura de 30°C e pressão de 100bar empregada no primeiro separador possibilitou a obtenção da maior concentração de γ -orizanol. As análises do teor de γ -orizanol foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência. O modelo de SOVOVÁ (1994) foi empregado para descrever os aspectos cinéticos do processo de extração do óleo de farelo de arroz.

Palavras – chaves: Extração Supercrítica, óleo do farelo de arroz, γ - orizanol.

ABSTRACT

The oil obtained from rice bran presents high levels of tocopherols, tocotrienols and phytosterols. These components act as natural antioxidants, giving the oil a better resistance to oxidation and deterioration. However, while many oils contain changeable levels of these antioxidants, the rice bran oil exhibits greater stability due to the presence of an antioxidant not found in other oils: γ -oryzanol, defined as a mixture of various compounds, specially esters of ferulic acid with sterol or triterpene alcohols. Are distinguished the cicloartenyl ferulate, 24 cicloartenyl methylene ferulate, campesteryl ferulate, sitosteryl ferulate and cicloartanyl ferulate. γ -oryzanol has an important antioxidant and hypocholesterolemic activity being used industrially in foods, cosmetics and as pharmaceutical agent. The supercritical extraction (ESC) is a new technology and in full development that comes continuously if detaching in relation to others extraction techniques. The objective of the present investigation was to obtain fractions of rice bran oil enriched in γ -oryzanol using supercritical CO₂, the operational conditions (T and P) used varied of 30 to 50°C and 100 to 300bar. First the best condition of extraction was established to get oil from rice bran with higher percentage in γ -oryzanol. In a second phase, experiments were performed using two separators in series, varying the operational conditions of the first separator (100bar e 30°C, 150bar e 30°C) and maintaining the conditions of the second one constant (25bar e 30°C). The best condition of extraction for attainment of the oil occurred to 300bar and 40°C. The temperature of 30°C and pressure of 100bar employed in the first separator made possible the attainment of the higher concentration of γ - orizanol. The analyses of the content of γ - orizanol had been carried through by liquid chromatography of high efficiency. The SOVOVÁ (1994) model was used to better describe the kinectics aspects of the extraction process of the rice bran oil.

Keywords: supercritical extraction, oil of rice bran, γ - oryzanol.

INTRODUÇÃO

As pesquisas por novas fontes de componentes antioxidantes de baixo custo estão se intensificando a cada dia e atraindo o interesse das indústrias e consumidores. O estudo do processo de extração supercrítica do óleo do farelo de arroz surgiu, principalmente, devido às propriedades antioxidantes de alguns dos seus componentes e como uma alternativa para propiciar um destino mais adequado a este resíduo industrial.

Estudos também têm mostrado uma preocupação crescente em prolongar a vida útil dos alimentos, mantendo suas características naturais através da utilização de compostos não tóxicos para preservação da qualidade.

O processo de extração com fluidos supercríticos, principalmente dióxido de carbono supercrítico, e o crescente interesse por esta “tecnologia natural” está associado às vantagens do processo, que resultam em produtos de elevada qualidade sem que ocorra a eliminação de resíduos e a alteração das propriedades das matérias primas.

O óleo obtido do farelo de arroz contém altos níveis de tocoferóis, tocotrienóis e fitoesteróis. Estes componentes atuam como antioxidantes naturais dando ao óleo uma maior resistência à oxidação e à deterioração. No entanto, muitos outros óleos também contêm níveis variáveis destes antioxidantes, mas o óleo do farelo de arroz apresenta uma maior estabilidade, devido à presença de um antioxidante ausente em outros óleos: γ - orizanol (SCAVARIELLO et al, 1998).

Nas últimas décadas, em especial a partir de 1970, os processos de extração usando fluidos pressurizados, como solvente, têm recebido uma atenção especial e ocupam uma parcela cada vez maior no mercado. A necessidade de obtenção de produtos com alta qualidade vem aumentando o interesse industrial e científico no emprego desta técnica. A maioria das indústrias usa o dióxido de carbono como solvente subcrítico e supercrítico, devido às suas propriedades termodinâmicas, por não ser tóxico, não ser inflamável, ter um baixo custo e um ponto de ebulição baixo - o que facilita a separação após a extração.

As perspectivas do emprego da extração supercrítica no Brasil são grandes e o processo de implantação está diretamente relacionado aos resultados das pesquisas em andamento no país e no exterior, à escolha adequada de matérias-primas, à viabilidade

econômica e à disseminação dos conhecimentos existentes sobre esta operação unitária no meio industrial (SUTTER et al, 1994).

A obtenção de γ - oryzanol, tocoferóis e tocotrienóis a partir do óleo de farelo de arroz através da extração supercrítica com dióxido de carbono, um solvente inócuo para compostos reativos (antioxidantes), é considerada um processo de tecnologia limpa sendo uma alternativa para a utilização de antioxidantes naturais em substituição aos antioxidantes sintéticos.

Nos últimos anos, a preferência por antioxidantes naturais tem se acentuado, tanto pelo consumidor, como pelo produtor de alimentos, principalmente devido à preocupação com a toxidez dos antioxidantes sintéticos.

Nas áreas onde a qualidade do produto final é fator dominante, dentre elas podemos citar a de alimentos, a farmacêutica e a de química fina, as operações de extração que utilizam solventes pressurizados (subcrítico e supercrítico) vêm crescendo nos últimos tempos (STUART et al, 1994).

O processo de extração supercrítica permite a obtenção de produtos de alto valor agregado, a partir de fontes naturais, geralmente termossensíveis, para a fabricação de medicamentos, cosméticos e produtos alimentícios.

O Brasil tem atualmente uma baixa produção de óleo do farelo de arroz, apesar de ser um dos maiores produtores mundiais de arroz, portanto o aproveitamento do γ - oryzanol, além de propiciar os benefícios inerentes às diversas aplicações do produto, aumenta o valor agregado do óleo.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo principal estudar o emprego do processo de Extração Supercrítica para obtenção de frações de óleo do farelo de arroz enriquecidas em γ - oryzanol.

OBJETIVOS

A tecnologia de extração supercrítica do óleo de farelo de arroz, empregando dióxido de carbono como solvente, visa observar os seguintes aspectos do processo:

- Elaborar e aplicar um planejamento experimental para determinação das condições ideais de temperatura e pressão compatíveis com o equipamento disponível no LATESC.
- Avaliar o rendimento das extrações do farelo de arroz obtidas utilizando solvente a alta pressão.
- Determinar o teor total de óleo extraível em função das condições de temperatura e pressão.
- Realizar extrações na melhor condição de operação encontrada e fracionar o extrato utilizando dois separadores em série.
- Através da Cromatografia líquida de alta eficiência quantificar o teor de γ - orizanol nos extratos
- Aplicar o modelo de transferência de massa descrito por SOVOVÁ (1994) para representar as curvas de extração.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Arroz

O arroz, cujo nome científico é *Oriza sativa*, pertence à família das gramíneas e contém aproximadamente 6 – 8 % de seu peso em farelo. Este contém 15 a 20 % de lipídios e é a parte do arroz mais rica em gordura, 5 – 8 % proteína, 40 – 50% carboidratos solúveis e 5 – 8 % fibra (MORETTO & FETT, 1998).

O arroz representa alimento de primeira necessidade para mais da metade da população humana, sendo um alimento energético de vital importância, gerando força e energia para o corpo humano desempenhar todas as suas funções. Recomendado na dieta de convalescentes de quase todas as doenças, o arroz contém aproximadamente 12% de água e, em menor quantidade, celulose, matéria graxa, cloreto de potássio, magnésio, manganês, sais de cálcio, sais de potássio, enxofre, óxido de ferro, cloro, ácido fosfórico e demais vitaminas.

O arroz fica abaixo do trigo e do milho, outros importantes cereais, em valor nutritivo. A sua quantidade limitada de proteínas, de substâncias minerais e gordurosas e algumas vitaminas, é compensada, no entanto, pela fácil digestão - a sua assimilação pelo organismo não ultrapassa uma hora - e pela possibilidade de variadas combinações com outros alimentos, que acabam preenchendo as necessidades nutritivas do ser humano.

Vale ressaltar, ainda, um aspecto extremamente positivo uma vez que o consumidor, quase sem exceção, tem se preocupado em ter uma alimentação mais saudável: durante o processamento do arroz polido retira-se o germe, diminuindo significativamente o teor de gordura e também a possibilidade de oxidação, aumentando significativamente sua vida útil de prateleira.

O Brasil ocupa lugar de destaque, sendo o maior produtor americano de arroz. Na escala mundial, está entre os dez primeiros, apesar de representar tão somente 2% no cômputo do total.

Para avaliarmos o processamento do arroz e suas implicações é normal e suficiente dividi-lo em casca, farelo e grão, como indicado na Figura 1. As cascas podem ser utilizadas como combustível, proteção de solos, abrasivos; o farelo pode ser usado na produção de óleo comestível e para ração animal. O grão é a parte consumida como alimento.

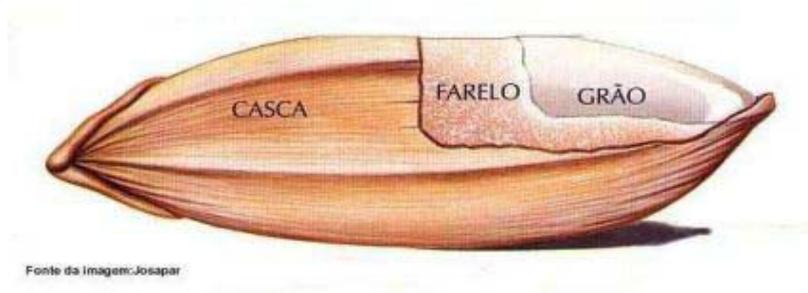


Figura 1: Divisão do arroz em casca, farelo e grão.

Na Tabela 1, que apresenta a participação de cada Estado na produção de arroz nas safras 1999/2000, 2000/2001 e 2001/2002, pode-se observar que o estado de Santa Catarina ocupa o terceiro lugar.

Tabela 1: Participação de cada Estado na Produção de Arroz Safras 1999/2000, 2000/2001 e 2001/2002

UF	2001/02		2000/01		1999/00	
	CLASS PRODUÇÃO	PARTIC (em mil ton) (%)	CLASS PRODUÇÃO	PARTIC (em mil ton) (%)	CLASS PRODUÇÃO	PARTIC (em mil ton) (%)
RS	1°	5.352,10 48,50	1°	5.190,50 50,00	1°	5.087,90 44,50
MT	2°	1.203,90 10,90	2°	1.267,40 12,20	2°	1.890,80 16,60
SC	3°	933,90 8,50	3°	881,70 8,50	3°	804,00 7,00
MA	4°	682,80 6,20	4°	661,10 6,40	4°	717,30 6,30
PA	5°	555,30 5,00	5°	458,40 4,40	5°	453,90 4,00
TO	6°	502,20 4,60	6°	363,40 3,50	6°	392,00 3,40
PI	7°	234,00 2,10	10°	180,60 1,70	9°	251,80 2,20
MS	8°	219,30 2,00	7°	209,40 2,00	10°	251,40 2,20
GO	9°	216,00 2,00	8°	207,30 2,00	8°	284,10 2,50
MG	10°	205,60 1,90	9°	192,10 1,80	7°	290,70 2,50
Demais		927,20 8,40		774,10 7,50		999,20 8,70
BRASIL		11.032,30		10.386,00		11.423,10

Fonte: COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO

1.1.1 Arroz parboilizado

No Brasil, a tecnologia de parboilização foi introduzida na década de 1950. O arroz parboilizado era conhecido como arroz Malekizado e, também, como: amarelão, amarelo e macerado. A palavra parboilizado teve origem na adaptação do termo inglês parboiled, proveniente da aglutinação de partial e boiled, ou seja, "parcialmente fervido" (ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE ARROZ PARBOILIZADO, 2003).

Parboilização é um processo hidrotérmico no qual o amido do arroz é mudado de uma forma cristalina para uma forma amorfa. A água e o calor são os dois elementos principais no processo, portanto, a qualidade, quantidade e temperatura da água e quantidade de calor são parâmetros essenciais para a obtenção de um produto de alta qualidade (FONTANA, 1986).

Atualmente, o Brasil possui uma tecnologia de parboilização bem avançada, onde 25% do total de arroz produzido é parboilizado (ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE ARROZ PARBOILIZADO, 2003).

1.2. Farelo de Arroz

Recentes investigações mostram que o farelo de arroz, considerado um subproduto do processamento do arroz, e o óleo extraído do mesmo têm propriedades hipocolesterolêmicas, diminuindo o nível de colesterol em animais e humanos (SCAVARIELLO et al, 1998).

O farelo de arroz é considerado uma excelente fonte de vitaminas, altamente nutritivo, rico em lipídios, sais minerais e outros nutrientes. É um subproduto resultante do beneficiamento do arroz que pode conter de 12 a 25% de óleo, dependendo da qualidade do farelo e grau de polimento do grão, sendo a parte do arroz mais rica em gordura (MORETTO & FETT, 1998). A Tabela 2 apresenta a composição centesimal do farelo de arroz parboilizado e polido.

Tabela 2 : Composição centesimal do farelo de arroz

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

Fonte: Silva, 2001.

A maior dificuldade de aproveitamento do farelo de arroz sempre tem sido a forma de conservação, pois sua degradação é muito rápida, necessitando de estabilização imediatamente após sua produção.

O maior problema para industrialização de óleo oriundo do farelo de arroz é o seu alto potencial para formação de ácidos graxos livres, ou seja, hidrolização das gorduras pela ação das lipases, formando glicerol e ácidos graxos livres. Para fins comestíveis, os ácidos graxos livres se tornam um fator limitante no processo de extração (AZEREDO, 1992).

O farelo de arroz proveniente do beneficiamento do arroz parboilizado já está estabilizado termicamente pelo próprio processo, sendo, portanto, mais estável e contendo mais lipídios que o farelo resultante do beneficiamento do arroz polido.

O farelo de arroz é usado em misturas de cereais, multimisturas e vitaminas concentradas, por ser rico em niacina, tiamina, vitamina B₆, ferro, fósforo, magnésio e potássio. Também é muito usado como ração animal (PERRETTI et al, 2003).

1.2.1. Óleo de farelo de arroz

O óleo de farelo de arroz é produzido atualmente em níveis bem inferiores ao seu potencial, devido a uma série de dificuldades encontradas no processamento, ocasionadas principalmente pela presença de lipases que aumentam o teor de ácidos graxos livres após a extração do farelo, podendo alcançar 70% do peso do óleo, reduzindo o rendimento do óleo neutro e dificultando seu refinamento (SALUNKHE et al., 1991).

Investigações recentes têm demonstrado que a ingestão do óleo de farelo de arroz causa uma redução do colesterol sanguíneo e também do acúmulo de gorduras nas artérias. Tem sido estudado que essa redução deve-se não somente pela composição dos ácidos graxos presentes no óleo, mas também pela presença de outros componentes, merecendo destaque os tocotrienóis e o γ - orizanol encontrados na fração insaponificável do óleo, apontados como possíveis responsáveis por esses efeitos (ROGERS et al, 1993).

Devido à grande produção de arroz em muitos países, o óleo de farelo de arroz representa um grande potencial a ser explorado para produção de óleo comestível (MORETTO & FETT, 1998).

O interesse pelo óleo de farelo de arroz tem sido intensificado nos últimos anos devido a uma série de resultados nutricionais positivos, que estão associados não apenas à sua

composição triglicéridica adequada, mas principalmente à fração insaponificável do óleo, considerando-o como um ingrediente alimentício nutracêutico. O óleo de farelo de arroz contém mais lipídios insaponificáveis (3 a 5%) que outras fontes vegetais (ORTHOEFER, 1996; MCCASKILL & ZHANG, 1999). Essa fração possui um complexo único de componentes antioxidantes de ocorrência natural, os tocoferóis, tocotrienóis e orizanol, grupo de componentes que têm recebido muita atenção (LLOYD et al., 2000).

A matéria insaponificável do óleo de farelo de arroz é rica em esteróis, tocoferóis e tocotrienóis (ORTHOEFER, 1996; KATO et al., 1981), sendo que o principal componente presente é o γ - orizanol, relatado como uma substância com atividade antioxidante e hipocolesterolêmica, utilizado industrialmente em alimentos, cosméticos e como agente farmacêutico (SCARAVIELLO, 2002).

O componente mais valioso do material insaponificável é o γ -orizanol, definido como uma mistura de ésteres de ácido ferúlico de esterol (campesterol, β - sitosterol e estigmasterol) e álcool triterpênico (cicloartanol, cicloartenol e 24- metilenocicloartanol) (THE MERCK, 1996) presente entre 1-2 % no óleo de farelo de arroz (TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO, 1995).

1.3. Antioxidantes

A deterioração do alimento com o tempo, em razão da sua natureza biológica, é inevitável. Durante a produção, o processamento, a distribuição e o armazenamento ocorrem várias reações de deterioração envolvendo microrganismos e processos químicos. Estes últimos são representados pela oxidação enzimática e não-enzimática de lipídios e de substâncias fenólicas, promovendo alterações indesejáveis de odor, na aparência, nas características físicas, no valor nutritivo e na formação de compostos tóxicos (ARAÚJO, 2001).

Os antioxidantes retardam ou previnem o processo de oxidação. Um bom antioxidante deve ser seguro, não conferir cor, odor ou “flavor” ao produto, ser eficaz em pequena concentração e de fácil incorporação, resistir ao processamento, ser estável no produto acabado e disponível a um baixo custo (SHAHIDI & WANASUNDARA, 1992).

A alta suscetibilidade à oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados de óleos e gorduras usados na alimentação humana ou ração animal requer a aplicação de antioxidantes, que podem ser classificados de um modo geral em sintéticos e naturais (ESQUÍVEL et al, 1999).

Durante a oxidação de ácidos graxos insaturados, via mecanismo de formação de radicais livres, os hidroperóxidos são os primeiros produtos formados, os quais se degradam, liberando novos radicais livres e promovendo a continuidade da oxidação do óleo e/ou gordura, além da formação de diferentes aldeídos voláteis. O efeito do antioxidante consiste na inativação dos radicais livres, na complexação de íons metálicos ou na redução dos hidroperóxidos para produtos incapazes de formar radicais livres e produtos de decomposição rançosos (ARAÚJO, 2001).

Dentre as substâncias aprovadas como antioxidantes para alimentos o BHA (Butil Hidroxianisol) e o BHT (Butil Hidroxitolueno) estão os de uso mais amplo em inúmeros produtos gordurosos, apresentando boa resistência a processos de forneamento, mais adequado à fritura. O TBHQ (Ter-butil hidroquinona) é efetivo na estabilização de óleos altamente insaturados e eficiente se submetido à fritura (SARMENTO, 2002).

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

A adição de 2-5% de óleo de farelo de arroz, processado especialmente para reter γ -orizanol, ao óleo de soja desodorizado aumenta a estabilidade do óleo, agindo como um sistema de multicomponentes de antioxidantes naturais (NABISCO, INC, 1996), enquanto que a adição de 0,1% do óleo de farelo de arroz com alto teor de γ -orizanol ao leite em pó diminui significativamente a oxidação (NANUA et al., 2000).

1.4. γ -Orizanol

O γ -orizanol foi inicialmente encontrado no óleo de farelo de arroz em 1954 (KANEKO & TSUCHIYA, 1954, citado por SEETHARAMAIAH & PRABHAKAR, 1986). Como foi isolado do óleo obtido a partir do arroz (*Oryza sativa*), e continha um grupo hidroxila, foi convenientemente chamado de orizanol.

Estudos posteriores revelaram que o orizanol não é um composto simples e sim a variedade de ésteres do ácido ferúlico chamados α -, β -, γ - orizanol. Destes, o γ - orizanol tem sido o mais bem caracterizado (GRAF, 1992).

O γ -orizanol é caracterizado como um pó branco ou levemente amarelo, cristalino, insípido, com pouco ou nenhum odor. Definido como uma mistura de ésteres do ácido ferúlico com esterol ou álcoois triterpênicos, apresenta ponto de fusão na faixa de 135-137°C, dependendo da composição exata dos seus álcoois triterpênicos (THE MERCK INDEX, 1996). Consiste principalmente de cicloartenil ferulato, 24 metileno-cicloartanil ferulato, campesteril ferulato, β - sitosteril ferulato e cicloartanil ferulato, cujas estruturas estão representadas na Figura 2 (EVERSHED et al., 1988), mas inclui também outros componentes menores como estigmastenil ferulato, estigmasteril ferulato, campestenil ferulato e sitostanil ferulato (XU & GODBER, 1999), pois dependendo da técnica cromatográfica utilizada, diferentes componentes têm sido identificados.

O conteúdo de γ -orizanol no óleo de farelo de arroz bruto está na faixa de 1,0 - 2,0% (SCARAVIELLO, 2002).

Componentes de γ -orizanol também foram isolados de grãos de milho, trigo e de cevada (SEITZ, 1989; NORTON, 1994; THE MERCK INDEX, 1996; MOREAU et al., 1996), porém o óleo de farelo de arroz é a fonte natural mais acessível para recuperação deste composto (DAS et al., 1998).

A atividade antioxidante do γ -orizanol pode ser atribuída principalmente ao ácido ferúlico. Este esterificado com esteróis de plantas, como é o caso do γ -orizanol, aumenta o potencial antioxidante provendo acesso molecular a componentes hidrofóbicos que são mais susceptíveis à destruição celular oxidativa (GRAF, 1992 citado por TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995), pois o potencial antioxidante aumenta com a extensão da

hidroxilação dos anéis aromáticos (SHARMA, 1976 citado por TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995).

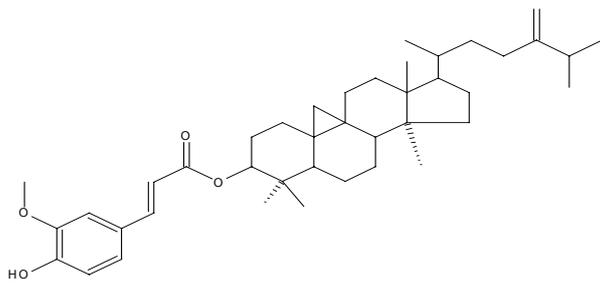
O γ -orizanol tem sido usado no Japão para conservar óleos, alimentos e bebidas na forma de uma mistura sinérgica com a vitamina E e, também, em fórmulas medicinais e cosméticas (TSUNO, 1995).

A solubilidade do γ -orizanol em metil cetona é aproximadamente 20% e é praticamente insolúvel em água. A Tabela 3 apresenta a solubilidade em diferentes solventes (TSUNO, 1995).

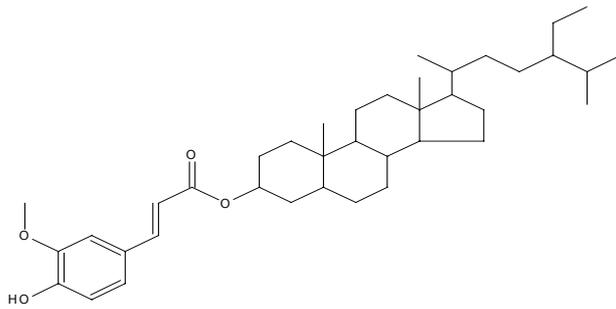
Tabela 3: Solubilidade do γ - Orizanol

Solvente	Solubilidade (20°C) (g/ L)
Água	0,1
Etanol	1,3
Metanol	1,4
n - Hexano	2,8
n - Heptano	4,0
Benzeno	40,0
Acetona	67,0
Clorofórmio	100,0
Metil etil cetona	200,0

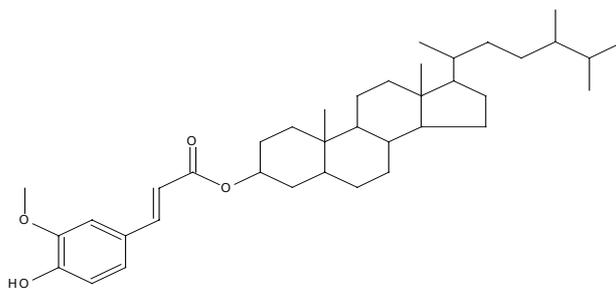
Fonte: Tsuno Co, 1995



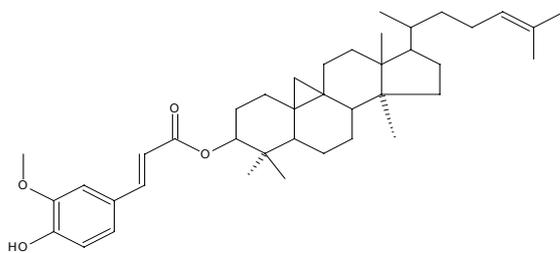
β-Sitosteril ferulato



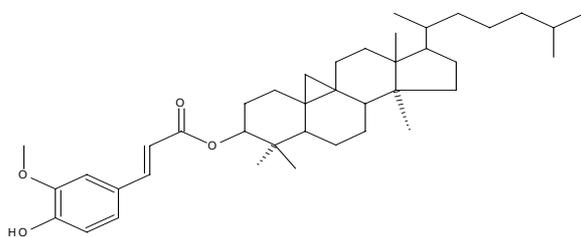
Campesteril ferulato



24 metileno cicloartanil



Cicloartenil ferulato



Cicloartanil ferulato

Figura 2: Compostos que constituem o γ - Orizanol

1.5. Extração Supercrítica

A técnica de extração supercrítica vem sendo utilizada com muito sucesso para a obtenção de produtos de grande interesse para os setores alimentício, químico e farmacêutico. É uma tecnologia que se destaca pela rapidez do seu processo de extração e baixo custo de solvente.

A extração com fluidos supercríticos em escala industrial teve seu início na Alemanha, no final da década de 70 (MOORE et al, 1994), com o processo de descafeinação do café. Isto foi resultado da evolução tecnológica, que exige um contínuo desenvolvimento dos processos de separação, muitas vezes provocando a substituição dos processos tradicionais. Os processos de extração supercrítica classificam-se neste ciclo evolutivo, destacando-se as seguintes características atuais muito importantes: considerada uma tecnologia limpa que não deixa resíduo, utiliza solventes não tóxicos, não altera as propriedades das matérias-primas e é utilizada para a extração de produtos de alta qualidade.

Os conceitos de eficiência e seletividade foram os propulsores para o crescente interesse da comunidade científica e do setor industrial em relação aos processos de extração supercrítica, ou seja, uma tecnologia alternativa que visa resolver problemas de separação. Como principal justificativa, indica-se as propriedades dos fluidos supercríticos (em condições supercríticas), que englobam as vantagens dos fluidos nos estado líquido e vapor, simultaneamente, quanto à solubilidade (BRENNECKE & ECKERT, 1989).

Porém, as vantagens apresentadas não significam que se tenha um domínio total desta tecnologia. Existem deficiências que devem ser analisadas com o objetivo de aprimorar e otimizar os processos. Dentre elas cita-se o investimento inicial e as condições de trabalho, ambos associados à pressão de operação do sistema (SUTTER, 1994).

O processo de extração supercrítica de matrizes sólidas consiste de duas etapas: (i) a extração e (ii) separação do extrato do solvente. Na extração, o solvente supercrítico atravessa um leito fixo de partículas sólidas, de maneira contínua, dissolvendo os componentes solúveis da matriz. O solvente é alimentado no extrator e distribuído uniformemente no interior do leito fixo.

A separação solvente/soluto é obtida pela redução de poder de solvatação do solvente, ou seja, por uma redução da pressão ou um aumento da temperatura (BRUNNER, 1994).

1.6. Fluido Supercrítico

Dependendo da temperatura e pressão em que uma substância se encontra, esta pode estar em três estados diferentes: gasoso, líquido ou sólido. Porém, quando essa substância se encontra com a pressão e temperatura acima do seu ponto crítico (P_c e T_c), ela se apresenta no estado supercrítico.

O estado supercrítico de uma substância é caracterizado se a temperatura e pressão em que se encontra são maiores que os seus valores críticos. Para cada substância existe uma pressão crítica (P_c) e uma temperatura crítica (T_c) onde coexistem líquido e vapor. Esse ponto de coexistência é denominado ponto crítico (P_c) com um volume crítico correspondente (V_c). Acima deste ponto crítico existe a região supercrítica. As variações das propriedades de estado acima do ponto crítico podem ser intensas, causando diferentes efeitos em solutos e reagentes (SANDLER, 1989).

A Figura 3 representa o diagrama Pressão x Temperatura, típico para substância pura (CO_2), e indica a região onde ocorrem grandes mudanças nas propriedades do solvente.

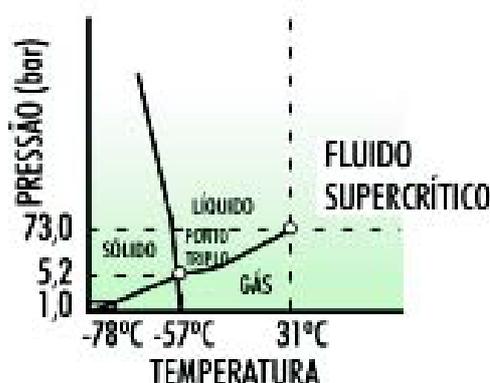


Figura 3: Diagrama de fases para o CO_2 puro (MAUL, 1999)

Na região crítica, a substância é um fluido em condições normais, exibe uma densidade característica do líquido e uma capacidade de solvatação elevada – que é dependente da pressão (MCHUGH & KRUKONIS, 1994).

Podemos observar através da Tabela 4 uma comparação dos valores das propriedades físico-químicas (MOORE et al 1994), onde a combinação das propriedades características do gás (difusividade e viscosidade) com as características do líquido (densidade) acarretam altas taxas de transferência de massa nos fluidos supercríticos. Dessa maneira, os fluidos

supercríticos forneceram um impulso à aplicação da tecnologia supercrítica em muitos segmentos da indústria (MCHUGH & KRUKONIS 1994).

Tabela 4: Propriedades físico-químicas

	Densidade (10³kg/ m³)	Difusividade (10⁴ cm²/ s)	Viscosidade (10³ kg/ m.s)
Gás	0,6 – 2 x 10 ⁻³	0,1 – 0,4	1 – 3x10 ⁻²
Líquido	0,6 - 1,6	0,2 – 2x10 ⁻⁵	0,2 – 3
Fluido Supercrítico	0,2 – 0,9	0,2 – 0,7x10 ⁻⁵	1 – 9x10 ⁻²

Fonte: Moore et al, 1994.

A operação de extração na indústria alimentícia é geralmente realizada através de processos convencionais empregando-se solventes líquidos ou extração a vapor. Tais processos apresentam problemas, tais como: custo energético e toxidez do solvente. Frente a estes fatores, pesquisas têm sido realizadas para a investigação de processos que utilizam gases pressurizados como solventes em operações de extração e/ou separação. O interesse por estes solventes advém de observações experimentais que comprovam o aumento no poder de solubilização de muitos gases, quando comprimidos a condições próximas ao ponto crítico (FRANÇA et al, 1991).

A aplicação de fluidos supercríticos baseia-se, essencialmente, na habilidade da variação da densidade do solvente na proximidade do ponto crítico, permitindo que pequenas variações da pressão e/ou temperatura tenham grande influência sobre seu poder de solvatação. Assim, essas variáveis apresentam-se com os dois parâmetros mais importantes na extração de uma dada substância (BRUNNER, 1994).

A viabilidade técnica e econômica dos processos de extração com FSC depende da identificação de um plano apropriado de processo e da seleção de parâmetros para as diferentes alternativas de extração. Na Tabela 5 pode-se observar as várias combinações das condições de operação (pressão e temperatura) do extrator e do separador que podem ser selecionadas para os processos de extração com FSC. Essas condições representam combinações de parâmetros de extração e separação da mistura soluto/solvente onde P₁ e T₁ são as condições de pressão e temperatura do extrator, P₂ e T₂ e P₃ e T₃ são as condições de pressão e temperatura de dois separadores em série, para a obtenção de extratos de diferentes composições (MUKHOPADHYAY, 2000)

Tabela 5: Combinação das condições de extração e separação (*)

Caso	Pressão	Temperatura
Caso 1	$P_1 > P_c > P_2$	$T_1 > T_c > T_2$
Caso 2	$P_1 > P_c > P_2 > P_3$	$T_1 \geq T_2 > T_c > T_3$
Caso 3	$P_1 > P_2 > P_c > P_3$	$T_1 \geq T_2 > T_c > T_3$
Caso 4	$P_1 = P_2 > P_c > P_3$	$T_1 < T_2 > T_c > T_3$
Caso 5	$P_1 > P_2 > P_c > P_3$	$T_1 \geq T_2 > T_3 > T_c$

* MUKHOPADHYAY, 2000

* T_c e P_c são as propriedades críticas dos fluidos

As combinações demonstradas na Tabela 5, em forma de casos, indicam que a extração com FSC é uma tecnologia que apresenta grande flexibilidade de condições de operação. Por exemplo, os casos 2, 3 e 5 são mais utilizados por apresentarem vantagens práticas, como a temperatura no primeiro separador encontrar-se entre a temperatura do extrator (T_1) e a temperatura crítica (T_c), enquanto que a temperatura do segundo separador pode ser maior ou menor que a temperatura crítica (T_c), favorecendo a coleta de frações de extrato em diferentes condições de operação.

Uma das grandes vantagens da extração com fluido supercrítico é permitir o processamento de matérias a baixas temperaturas, o que é especialmente adequado quando compostos termossensíveis estão presentes. Dessa forma, evita-se a degradação desses compostos, que é um problema duplamente prejudicial: os produtos degradados comprometem a qualidade do produto final e geram rejeitos industriais indesejáveis que precisam ser tratados antes de eliminados.

Existe uma grande variedade de aplicações possíveis de extração com gases pressurizados. Dentre as diversas aplicações, temos (FERREIRA, 1991):

- Produtos naturais e alimentos: descafeinação de café e chá; desodorização de óleos e gorduras; remoção de óleo de batata chips; óleos e gorduras vegetais de sementes.
- Processamento de hidrocarbonetos pesados: separação de frações do petróleo; liquefação do carvão.
- Regeneração: carvão ativado; adsorventes; catalisadores; filtros.
- Cromatografia com fluido supercrítico.

1.6.1. Dióxido de carbono como solvente

O dióxido de carbono é um solvente particularmente atrativo para aplicações em alimentos, já que atende aos critérios quanto à escolha do solvente, pois, entre outras características, é atóxico e não inflamável. Apresenta-se inerte sob condições subcríticas/supercríticas. Sua pressão crítica é moderada (o que diminui os custos de compressão) e seu ponto de ebulição é baixo, o que facilita a separação após a extração e permite o processamento à baixa temperatura, evitando degradações térmicas (STUART et al, 1994).

Através de uma gama de solventes que podem ser utilizados como fluidos supercríticos nas extrações supercríticas, alguns se encontram em condições razoáveis de aceitação, mas não são adotados no processo porque em muitos casos requerem manuseio especial, não sendo compatíveis com trabalho realizado no processo. O resultado é que o dióxido de carbono tornou-se popular pelo baixo custo, confiabilidade e segurança, não deixando traços no produto, nem tão pouco nas colunas e capilares dos equipamentos (SMITH, 1999).

Dentre os fluidos supercríticos utilizados na ESC, o CO₂ é o mais usado por ser de fácil manipulação, apresentar temperatura e pressão crítica de 31,2°C e 73,8 bar, respectivamente, ser um bom solvente e ser miscível com outros solventes, baixa toxicidade, inerte, não inflamável, não corrosivo, moderado custo e ainda ser disponível em alta pureza não representando risco ambiental. O dióxido de carbono, frente a essas características mencionadas, é um solvente atrativo para ser utilizado na maior parte dos processamentos da indústria de alimentos (ARAÚJO, 2001).

Com as restrições feitas ao uso da maioria dos solventes nos processos convencionais, os processos de extração com fluidos supercríticos usando CO₂ como solvente, destacam algumas características importantes: é uma tecnologia limpa – não deixa resíduos, utiliza-se de solventes atóxicos, não altera as propriedades das matérias-primas e resulta em produtos de melhor qualidade (SUTTER, 1994).

1.7. Solubilidade

A solubilidade é um parâmetro importante para o projeto do equipamento de extração, porque é essa propriedade que determina a quantidade máxima de soluto que pode ser solubilizada nas condições operacionais (AMORIM, 1999).

A solubilidade de compostos presentes em uma matéria-prima no fluido supercrítico é função da densidade do solvente e da pressão de vapor do soluto. Ao se percorrer uma isoterma de solubilidade, com o aumento de pressão a densidade do solvente aumenta, enquanto a pressão de vapor do soluto diminui. Por outro lado, se numa isobárica aumenta-se a temperatura, ocorre uma diminuição da densidade do solvente e um aumento da pressão de vapor do soluto. Os efeitos antagônicos destes parâmetros ocasionam uma inversão da curva de solubilidade, fenômeno conhecido com retrogradação ou condensação retrógrada. A inversão das curvas de solubilidade é resultado da predominância de um dos dois fatores (McHUNG & KRUKONIS,1986).

Em um processo de extração em leito fixo, durante a etapa inicial da curva de extração (etapa de taxa constante de extração- CER), pode-se determinar a solubilidade, que é um dado de equilíbrio. A solubilidade de um soluto em um fluido supercrítico pode ser obtida pelo método dinâmico através da inclinação da curva de extração. A vazão de solvente deve ser relativamente baixa e/ou o leito suficientemente longo para que, durante o tempo de contato entre soluto e solvente no extrator, o equilíbrio entre as fases seja alcançado (BRUNNER, 1994; FERREIRA et al.; 1999).

A solubilidade de um composto no solvente supercrítico é dependente da densidade do solvente, bem como da afinidade físico-química do soluto pelo solvente. Os compostos dissolvidos podem ser recuperados simplesmente pela diminuição da temperatura e/ou pressão, as quais reduzem a densidade do fluido. A densidade do fluido supercrítico é muito sensível a pequenas alterações de temperatura e/ou pressão na região do seu ponto crítico (ARAÚJO, 2001).

1.8. Curvas de Extração

Graficamente, o comportamento de uma extração é descrito por uma curva global de extração. Através do método dinâmico (onde o soluto é continuamente removido pelo fluido) é possível determinar as curvas de extração, que são obtidas através da relação entre a quantidade de massa de óleo extraída versus a massa de solvente consumido ou do tempo de extração, mantida constante a vazão do solvente (BRUNNER, 1994).

De acordo com BRUNNER, (1994), FERREIRA, (1999) e RODRIGUES et al.; (2000), a curva típica de extração é caracterizada por três fases distintas:

- Etapa de taxa constante de extração (CER), onde o predomínio da transferência de massa ocorre devido à convecção na fase fluida (retira-se o óleo exposto na superfície da partícula);
- Etapa de taxa decrescente de extração (FER), onde tanto os efeitos convectivos na fase fluida quanto os difusionais na fase sólida determinam a velocidade de extração (camada superficial de óleo na partícula começa apresentar falhas e por isso menor quantidade de óleo é solubilizada).
- Etapa de taxa de extração onde ocorre o predomínio do fenômeno difusivo no sólido (remoção do óleo que está na parte interna da partícula).

As curvas de extração são obtidas através da relação apresentada na equação 1:

$$m_{extr} = Q_{CO_2} \int_0^{t_{TOTAL}} y(t) dt \quad \text{Eq. 1}$$

Onde: m_{extr} é a massa de extrato obtida em Kg; Q_{CO_2} é a vazão de solvente em kg/s; t é o tempo em s; $y(t)$ é a concentração de soluto na fase solvente em kg.

A solubilidade é o coeficiente angular de uma reta ajustada aos pontos experimentais da curva de esgotamento no período de taxa constante de extração, para uma vazão de solvente tal que se possa atribuir à saturação do solvente pelo soluto (FERREIRA et al, 1999).

1.9. Modelagem Matemática

Os modelos matemáticos para sistemas com fluido supercrítico devem ter resolução simples e permitir a determinação das condições ótimas de operação.

SOVOVÁ (1994) apresentou uma modelagem para transferência de massa no processo de extração para óleos vegetais com dióxido de carbono supercrítico que assume a existência de dois períodos no processo de extração; no primeiro o óleo de fácil acesso é removido a uma taxa constante; e, no segundo período, a resistência interna à transferência de massa controla o processo, correspondendo à extração do óleo de difícil acesso, presente no interior da matriz sólida.

1.9.1. Modelagem da curva de extração

O modelo de transferência de massa empregado para descrição das curvas de extração obtidas em diferentes condições de extração foi apresentada por SOVOVÁ (1994), utilizando o modelo de Lack, 1985.

Para a modelagem do processo de extração é necessário o conhecimento de variáveis do processo, como solubilidade (Y^*), densidade do solvente, porosidade do leito, etc.

SOVOVÁ (1994) descreve um modelo baseado em balanços de massa considerando que o solvente escoar axialmente com velocidade superficial U através de um leito de seção transversal cilíndrica. Considera-se que na entrada do extrator o solvente está livre de soluto e a temperatura e pressão de operação são constantes. O tamanho das partículas e a distribuição do soluto no interior do sólido são considerados homogêneos e o soluto encontra-se nas células do sólido, protegido pela parede celular. Devido à moagem, algumas células apresentam sua parede celular rompida tornando parte do soluto exposto ao solvente. Para aplicação do modelo as condições de balanço de massa para fase sólida e fluida são respectivamente:

Fase Sólida:

$$-\rho_s(1-\varepsilon)\frac{\partial X}{\partial t} = J(X, Y) \quad \text{Eq. 2}$$

Fase Fluida:

$$-\rho_f \cdot U \frac{\partial Y}{\partial h} = J(X, Y) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde: X e Y são as razões mássicas de soluto nas fases sólida e fluida respectivamente; ρ_s e ρ_f são as densidades da fase sólida e fluida respectivamente ($\text{kg}_{\text{solvente}} / \text{m}^3$); ε é a porosidade do leito; t é o tempo (s); h é a coordenada axial (m), U é a velocidade superficial do solvente (m/s) e J(X,Y) é a taxa de transferência de massa ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$).

As condições iniciais e de contorno para a resolução das equações de balanço de massa são:

$$\begin{aligned} x(h, t = 0) &= x_0 \\ y(h = 0, t) &= 0 \\ y(h, t = 0) &= 0 \end{aligned} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde: x é a concentração na fase sólida; y é a concentração na fase solvente; h é a posição no leito de sólidos (m); t é o tempo de extração (s) e x_0 é a razão mássica inicial de soluto na fase sólida.

A força motriz para transferência de massa varia de acordo com os domínios dos diferentes mecanismos de transferência (convecção natural, forçada e difusão), presentes no processo de extração. Estes domínios são definidos através da determinação dos teores de óleo de fácil e de difícil acesso na matriz sólida (X_p e X_k respectivamente). Isso possibilita a obtenção de curvas de extração que descrevem as diferentes etapas do processo.

Com base nas equações intermediárias para a aplicação do modelo (anexo) este permite a descrição das curvas de extração para as três etapas do processo, apresentadas a seguir:

Para o período de taxa constante de extração (CER)- quando, $t < t_{\text{CER}}$

$$m_{\text{extr}} = Y^* [1 - \exp(-Z)] Q_{\text{co}_2} \cdot t \quad \text{Eq. 5}$$

Para o período de taxa decrescente de extração (FER)- quando, $t_{\text{CER}} \leq t < t_{\text{FER}}$

$$m_{\text{extr}} = Y^* [t - t_{\text{CER}} \cdot \exp(z_W - Z)] Q_{\text{co}_2} \quad \text{Eq. 6}$$

Para o período controlado pela difusão - quando $t \geq t_{FER}$

$$m_{extr} = N \left\langle X_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left\{ 1 + \left[\exp \left(\frac{WX_o}{Y^*} \right) - 1 \right] \exp \left[\left(\frac{W \cdot Q_{CO_2}}{N} \right) (t_{CER} - t) \right] \frac{X_K}{X_0} \right\} \right\rangle \quad \text{Eq. 7}$$

Onde: m_{extr} é a massa de extrato (kg), t_{CER} é a duração da etapa constante de extração (s), N é a massa de matéria-prima livre de soluto (kg), Y^* é a solubilidade (kg/kg), Q_{CO_2} é a vazão média do solvente (kg/s), t_{FER} é o período de taxa decrescente de extração (s), X_0 é a razão mássica inicial de soluto na fase sólida, X_K é a razão mássica de soluto no interior de células intactas.

1.9.2. Considerações para aplicação do modelo

Segundo MICHIELIN (2002), as considerações para a aplicação do modelo descrito por SOVOVÁ (1994), para a solução das equações diferenciais que descrevem o perfil de composição nas fases solvente e sólida são as seguintes:

- o escoamento é empistonado: o perfil de velocidade do solvente é completamente desenvolvido;
- a dispersão é axial;
- as propriedades do sistema como temperatura, pressão e velocidade do solvente são mantidas constantes durante a extração;
- o leito fixo é formado por partículas de mesmo tamanho e esféricas, onde o soluto é uniformemente distribuído;
- o soluto é um composto simples: para efeito de transferência de massa do sistema, considera-se soluto e solvente como uma mistura pseudo-binária;
- os gradientes de concentração radial são desprezados: modelo unidimensional de transferência de massa.

1.10. Planejamento Experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta muito útil, pois permite racionalizar um conjunto de experimentos, possibilitando analisar apenas a influência de cada uma das variáveis, como também a interação entre as mesmas. No planejamento experimental variamos todos os fatores ao mesmo tempo, de modo que possamos analisar as interações entre as variáveis. Quando as variáveis se influenciam mutuamente, o valor ideal de uma delas pode depender do valor da outra. Este é um fenômeno que ocorre com muita frequência, sendo raras as situações em que as duas variáveis atuam de forma independente.

As pesquisas que envolvem extração supercrítica, onde o processo e as análises mostram-se dispendiosas em termos de custo e tempo, a obtenção de resultados conclusivos com um número menor de experimentos é de fundamental importância.

Através do planejamento experimental é possível determinar os parâmetros do processo que apresentam influência sobre o mesmo, definindo os mais significativos e permitindo dispensar outros menos influentes. Por meio das respostas fornecidas por um planejamento experimental, e fazendo-se uso da metodologia de superfícies de resposta, pode-se obter um modelo empírico para a região investigada, bem como definir os valores ótimos para os parâmetros considerados de maior importância (MONTGOMERY, 1997).

Projetos fatoriais com mais de dois níveis podem ser usados em um planejamento experimental quando existirem fatores qualitativos com mais de dois níveis (exemplo 3^K , onde K representa o número de variáveis e 3 o número de níveis) e fatores quantitativos em que se suspeita haver efeitos não lineares.

Quando se tem como objetivo principal obter as condições ótimas do sistema, podem ser utilizadas técnicas que maximizem ou minimizem algum tipo de resposta. Uma técnica conveniente para isso é a metodologia de superfícies de resposta (RSM) (BARROS NETO et al, 1995).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Procedimento Experimental

2.1.1. Unidade de Extração

Para a obtenção do óleo de farelo de arroz foram utilizadas duas unidades de extração supercrítica do Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os dados de solubilidade foram realizados na unidade de extração supercrítica que opera com pressão máxima de 250bar e vazões na ordem de 0,5 g/min a 5 g/min (equipamento 1). Os valores de rendimento do óleo de farelo de arroz e as curvas de extração foram obtidos no segundo equipamento, com capacidade para operar com pressões de até 500 bar e altas vazões de solvente, entre 1,6 g/min e 41,6g/min (equipamento 2). A seguir é apresentada a descrição detalhada das unidades de extração de alta pressão empregadas neste estudo.

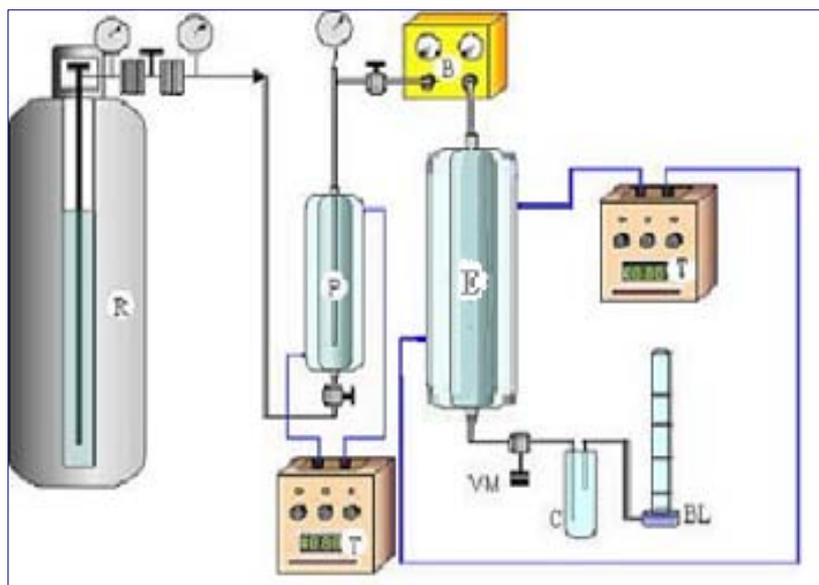
2.1.1.1 Equipamento 1

O equipamento constitui-se de um cilindro de CO₂ (reservatório) com vara pescadora que alimenta um tanque pulmão de aço inox de 200 cm³ (Suprilab, São Paulo), onde é conectada uma válvula de três vias (VTV) com o dispositivo de segurança. Este tanque é provido de uma camisa de PVC para o resfriamento através de um banho termostático (Microquímica, modelo MQBTZ99-20, Florianópolis) cuja temperatura programada para 1°C, garante o estado líquido do solvente antes do seu bombeamento. O pulmão ainda possui um manômetro para o controle da pressão com precisão de 0,5% (IOPE, 01221-40-2). Através de uma válvula globo (VG) é possível a passagem do solvente para bomba (Constametric, modelo 3200 P/F, EUA), que opera no modo de pressão constante fornecendo uma vazão de solvente adequada, normalmente entre 1 e 6 mL/min. A tubulação que liga a bomba ao extrator é mantida submersa em um banho termostático (Microquímica, modelo MQBTZ99-20, Florianópolis) programado para manter constante a temperatura de operação. Este banho também é responsável por manter

constante a temperatura do extrator. O extrator constitui-se de um cilindro de aço inoxidável encamisado de 40 cm de comprimento, 2,1 cm de diâmetro interno, volume de 138,5 mL e extremidades rosqueadas, onde é formado o leito fio de partículas. Na saída do extrator é conectada uma válvula micrométrica (VM) (Autoclave Engineer, modelo 30VRMM4812-316SS, EUA), onde ocorre a despressurização da mistura soluto/solvente, e sua conseqüente separação. Para garantir que os compostos extraídos da matriz vegetal não se acumulem na linha de extração, coloca-se uma fita de aquecimento ao redor da VM a fim de evitar o congelamento da mesma, devido à drástica redução da pressão (mudança de estado físico do solvente de fluido supercrítico para vapor). Após a válvula micrométrica o extrato obtido é coletado em frascos de vidro de cor âmbar. Conectado aos frascos coletores se encontra um bolhomêtro, onde são realizadas as medidas de vazão de solvente, mediante o deslocamento de coluna de líquido, conforme descrito por JOCHMANN, 2000. A Figura 4 mostra a foto do equipamento 1 e a Figura 5 o esquema referente à unidade de extração 1.



Figura 4: Foto da unidade de extração 1



R - Reservatório de solvente **E** - Extrator

B - Bomba ou compressor **BL** - Bolhômetro

T - Banho termostático **P** - Tanque pulmão

Figura 5 Esquema da unidade de extração 1

2.1.1.2 Equipamento 2

O equipamento é constituído de um cilindro de CO₂ com 99,9% de pureza (White Martins, Brasil) equipado com tubo pescador que alimenta diretamente a linha de extração. O cabeçote da bomba (M 111, Maximator) é resfriado através de um banho termostático (Thermo Haake K10, C10) programado para operar à temperatura de 0°C. Esse mesmo banho garante o estado líquido do solvente na linha de bombeamento da extração. A tubulação que liga a bomba ao extrator é mantida submersa em um banho termostático (Microquímica, modelo MQBTZ99-20, Florianópolis) programado para manter constante a temperatura de operação. Um terceiro banho (Thermo Haake B3, DC30), é responsável por manter a temperatura do extrator. O extrator constitui-se de um cilindro de aço inoxidável encamisado de 0,335 m de comprimento e 10,21 mm de raio interno com volume de 100

mL e extremidades rosqueadas. O extrator é diretamente conectado a um primeiro separador que contém um ciclone, facilitando o depósito do extrato. Na parte inferior do primeiro separador é conectada uma válvula (V) para coleta de amostra. Também faz parte do sistema um segundo separador com uma válvula (V) que possibilita a coleta de amostras em condições diferentes das do primeiro. O rotâmetro, medidor de vazão (ABB Automation Products 10 A61), está adequado para um faixa de fluxo de solvente entre 0,1 e 2,5Kg/h. A Figura 6 mostra a foto do equipamento 2 e a Figura 7 o esquema referente à unidade de extração 2.



Figura 6: Foto da unidade 2 de extração supercrítica

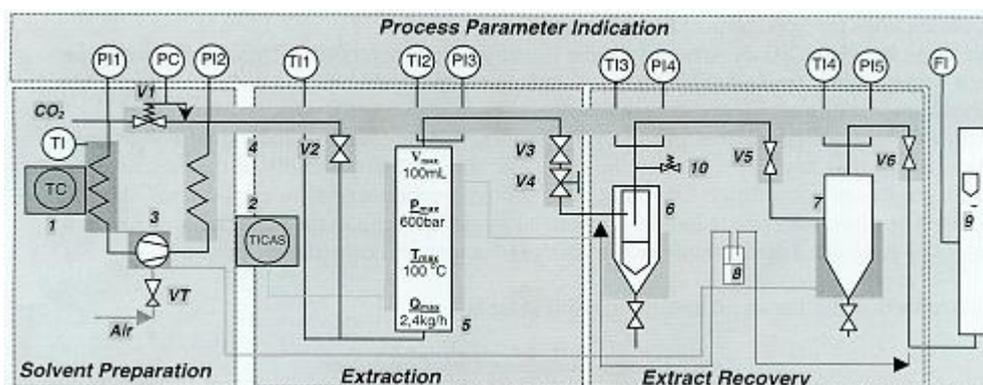


Figura 7: Esquema da unidade de extração.

- VT- Válvula de controle de frequência da bomba
- V1- Válvula reguladora de pressão
- V2- Válvula da entrada do extrator (Autoclave valve 10V2071 Maximator Cat No 3710.0104)
- V3- Válvula da saída do extrator (Sitec Shutoff 710.3010)
- V4- Microválvula (controla a velocidade de escoamento) (Sitec Microvalve 710.3012)
- V5- Válvula reguladora de pressão do ciclone (Regulation Valves SS – 3NR4)
- V6- Válvula reguladora de pressão do separador
- PI1 – Manômetro do cilindro (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)
- PI2 – Manômetro da bomba (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)
- PI3 – Manômetro do extrator (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)
- PI4 – Manômetro do ciclone (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)
- PI5 - Manômetro do separador (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)

2.1.2 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada nas extrações foi o farelo de arroz. Este farelo, resíduo do beneficiamento industrial para obtenção de arroz parboilizado, foi fornecido pela Empresa Campeiro Produtos Alimentícios Indústria e Comércio Ltda, localizada no município de Tubarão, Santa Catarina. As amostras de farelo de arroz parboilizado foram acondicionadas em sacos plásticos de 1Kg e armazenadas à -18°C em freezer (Brastemp, 250 L) sendo utilizado em todos os experimentos sem nenhum tratamento adicional.

2.2. Metodologia Experimental

Uma metodologia operacional bem elaborada visa à uniformidade das etapas que devem ser seguidas durante a extração, além de propiciar maior segurança ao processo, fundamental para operações à alta pressão.

2.2.1. ETAPA 1: Experimentos em um único estágio (sem separadores)

Nesta etapa do trabalho, o objetivo foi selecionar as melhores condições de operação (temperatura e pressão) para se obter óleo de farelo de arroz, tendo em vista, maior rendimento em óleo e maior porcentagem em γ -orizanol neste óleo.

O farelo de arroz foi utilizado nas extrações sem nenhum tratamento adicional/ ou separação de frações, era retirado do freezer, onde estava armazenado e eram pesados em balança eletrônica (modelo AS 200, OHAUS, precisão de $\pm 0,0001\text{g}$) aproximadamente 30g do farelo. Em seguida a matéria prima, farelo de arroz, foi acondicionada no extrator sendo as duas extremidades, abaixo e acima da matéria-prima preenchida com lã de vidro, para impedir o arraste de partículas sólidas para fora do extrator. As extremidades rosqueadas foram então vedadas com anel de teflon e fechadas, formando assim um leito fixo.

Antes de iniciar a extração os banhos termostáticos (três) eram previamente ligados, um com a temperatura de refrigeração (0°C) para manter o resfriamento do CO_2 pressurizado, garantindo assim seu fornecimento no estado líquido. A tubulação que liga a bomba ao extrator foi mantida submersa em um segundo banho termostático programado para manter constante a temperatura de operação. Outro banho era responsável por manter a temperatura do extrator. Depois de alcançadas as temperaturas de ambos os banhos e com o leito já empacotado, foi aberto o registro do cilindro de CO_2 e em seguida acionada a bomba. A válvula de controle de pressão (V_1) foi então ajustada para alcançar a pressão desejada. Estabelecidas as condições de operação iniciava-se a extração e o solvente, CO_2 , que passa pelo extrator, entra em contato com o farelo de arroz e arrasta o óleo acessível e disponível do mesmo. O solvente utilizado é quantificado com o auxílio de um rotâmetro (medidor de vazão).

As condições de operação dos experimentos realizados em um único estágio de separação estão apresentadas na Tabela 6.

As curvas de extração foram obtidas a partir da avaliação da quantidade de soluto extraído em função do tempo de extração ou da massa de solvente consumido.

Tabela 6: Condições de temperatura e pressão dos experimentos realizados em um único estágio (sem separadores).

Experimentos	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
1	100	30
2	200	30
3	300	30
4	100	40
5	200	40
6	300	40
7	100	50
8	200	50
9	300	50

2.2.2. ETAPA 2: Experimentos com dois estágios

A extração com dois separadores em série foi realizada conforme o procedimento da etapa 1, mas com o ajuste e monitoramento das condições nos dois separadores. As pressões nos separadores foram controladas por meio de válvulas e monitoradas por meio de manômetros instalados no equipamento. Conforme a Tabela 7 pode-se observar que foi variada somente a pressão nos separadores.

Tabela 7: Condições de temperatura e pressão dos experimentos realizados com dois separadores.

Experimento	Extração		Separador 1		Separador 2	
	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)
1	300	40	100	30	25	30
2	300	40	150	30	25	30

Depois de atingidas as condições de operação do sistema, foi necessário controlar a pressão nos dois separadores. Para isso, fez-se o controle manual das válvulas dos

separadores em série para se obter as pressões desejadas. Nesta etapa, foi necessário aguardar um certo tempo, já que as pressões nos separadores variaram um pouco até que o equilíbrio fosse alcançado. O controle foi realizado manualmente através da abertura e fechamento das válvulas concomitantemente. A vazão durante a extração foi ajustada para um valor médio de 0,3 Kg/min. Foram coletadas amostras dos dois separadores após 4 horas de extração.

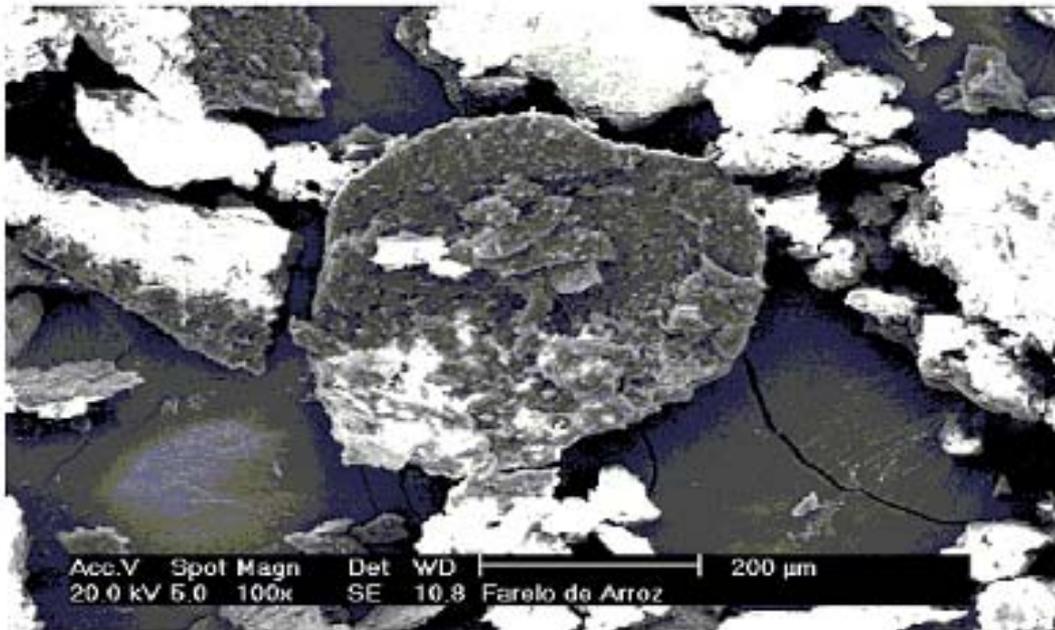
2.3. Caracterização Do Leito De Partículas

2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

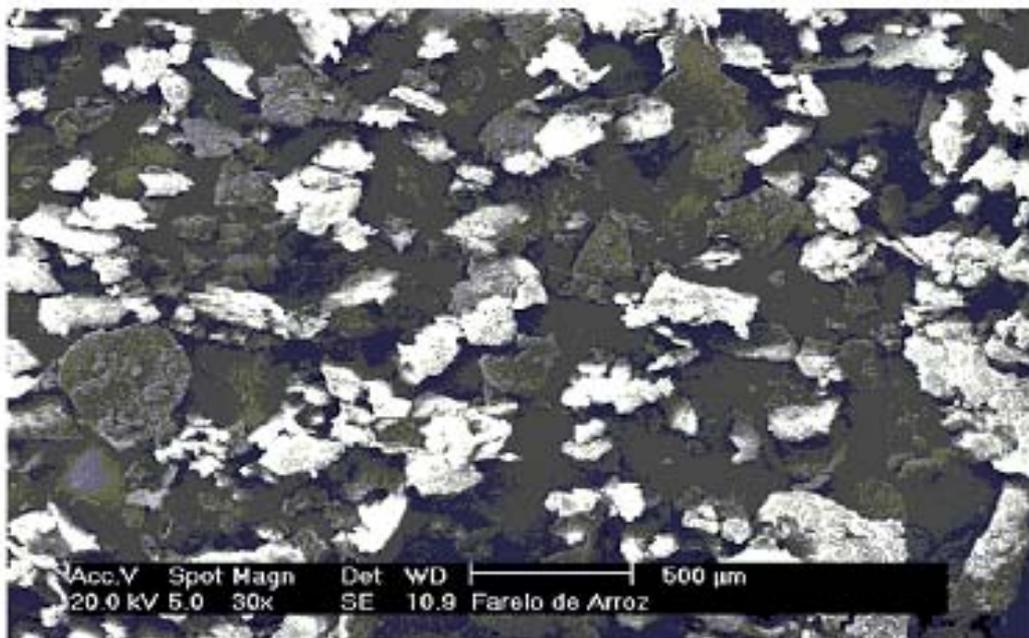
Uma amostra de farelo de arroz, conforme SARMENTO (2002), foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) quanto ao aspecto geométrico das partículas sólidas, utilizando a técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para utilização dessa técnica a amostra foi depositada em um suporte, sendo posteriormente recoberta com ouro em célula de vácuo. Após esse procedimento a amostra foi colocada no microscópio onde sofre a incidência de um feixe de elétrons de intensidade variada, fazendo com que a amostra tenha sua superfície micrografada.

As micrografias obtidas pelo microscópio foram então utilizadas para determinação do diâmetro de partícula. A microscopia eletrônica foi realizada no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, Florianópolis, com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura (PHILIPS, XL 30). O diâmetro das partículas da amostra de farelo de arroz parboilizado, foi determinado utilizando o Programa Computacional Size-Meter, desenvolvido no Laboratório de controle de Processos do Departamento de Engenharia Química da UFSC, Florianópolis. Utilizando-se as micrografias do farelo de arroz parboilizado, mede-se o comprimento e a espessura das partículas, e o programa fornece a média destas medidas sendo possível calcular a área média e, assim, obter o diâmetro médio das partículas.

As micrografias que estão apresentadas na Figura 8 (a) e (b) correspondem às amostras utilizadas por SARMENTO (2002), com aumento de 100 e 30 vezes. O farelo de arroz, matéria-prima do nosso estudo, foi proveniente da mesma indústria beneficiadora.



a



b

Figura 8: Micrografias do farelo de arroz parboilizado, aumento de 100vezes (a) e aumento de 30 vezes (b) (SARMENTO, 2002)

2.3.2. *Densidade Real e Densidade Aparente*

A densidade das partículas de farelo de arroz ou densidade real (d_r) segundo SARMENTO (2002), foi realizada na Central Analítica – Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, São Paulo utilizando-se o princípio de Arquimedes de deslocamento de fluidos através da técnica de picnometria de gás Hélio, com uso do equipamento Ultrapycnometer 1000 da Quantachrome. Essa técnica foi escolhida devido a sua exatidão, já que o gás Hélio pode penetrar nos poros por possuir baixa tensão superficial, sem alterar as características das partículas e também porque não ocorre o umedecimento da amostra como aconteceria caso fosse utilizada a água com o fluido picnométrico.

A densidade aparente (d_a) do material sólido empacotado no leito, é uma relação entre a massa de farelo de arroz utilizada para formar o leito de sólidos e o volume do extrator, desprezando os espaços interparticulares:

$$d_a = \text{massa de farelo de arroz} / \text{Volume do leito}$$

2.3.3. *Porosidade do Leito*

A porosidade (ε) do leito foi determinada através da equação 4.1 que relaciona a densidade real e a densidade aparente. Tal parâmetro é necessário para modelagem do processo.

$$\varepsilon = 1 - d_a/d_r \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Avaliando a Figura 8 (a) e (b) observamos que as partículas apresentam forma irregular. Para efeito de modelagem, contudo, elas podem ser consideradas esféricas.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados do diâmetro médio de partícula para a amostra de farelo de arroz, realizada por microscopia eletrônica de varredura, além dos valores de densidade real, realizada por picnometria a hélio e dos valores de densidade aparente e porosidade do leito.

Tabela 8: Caracterização do leito de sólidos.

Diâmetro médio (mm)	Densidade Real (g/ cm³)	Densidade Aparente (g/cm³)	Porosidade do Leito (e)
0,21	1,31	0,28	0,78

Fonte: SARMENTO, 2002.

2.4. Análise Dos Extratos

As análises do teor de γ -orizanol foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas – SP.

Teor de γ -orizanol: método segundo ROGERS et al (1993) modificado, utilizando cromatógrafo líquido de alta eficiência (Cromatógrafo Perkin Elmer Series 10). Separação cromatográfica realizada em uma coluna Hypersil ODS de 4,6 x 250 mm e 5 μ m. Fase Móvel: acetonitrila / metanol / isopropanol 50/45/5 (v/v/v) a uma vazão de 1mL/min. Detector UV/Visível: comprimento de onda $\lambda = 315$ nm. As amostras foram dissolvidas em hexano em concentrações variando de 0,5-15mg/mL, dependendo da concentração de γ -orizanol presente, visando obter leituras dentro da linearidade da curva padrão. A identificação foi efetuada através da comparação dos tempos de retenção, considerando os quatro picos predominantes do γ -orizanol determinados por ROGERS et al.(1993), com o padrão determinado na mesma condição e a quantificação através da curva de calibração externa. Volume injetado: 20 μ L. O padrão secundário de γ - orizanol (pureza 99,3%), lote F02627, foi fornecido pela empresa Tsuno Rice Fine Chemicals.

2.5. Determinação Da Densidade Do Solvente

A densidade do solvente supercrítico (CO_2) foi determinada, para as condições operacionais e ambientais, através da equação de ANGUS et al., (1976), baseada em dados experimentais. Estes dados de densidade de solvente supercrítico são necessários para aplicação do modelo de transferência de massa descrito por SOVOVÁ (1994), e para avaliar a influência da temperatura e da pressão na variação da densidade do solvente.

2.6. Análise Da Cinética De Extração

Efetuiu-se a modelagem do processo utilizando o modelo de SOVOVÁ, (1994) para representar os dados experimentais durante as três etapas do processo (CER, FER e etapa difusional). Os coeficientes de transferência de massa na fase sólida e fase fluida (k_{Xa} e k_{Ya}) também foram calculados.

Com os dados experimentais (massa de extrato vs. tempo de extração) foram construídas as curvas de extração do óleo de farelo de arroz. A análise da cinética do processo de extração foi então baseada na modelagem das curvas de extração, cujos parâmetros de modelo foram obtidos a partir dos dados experimentais. Para a aplicação do modelo descrito por Sovová foi necessário o conhecimento de tais parâmetros de processo como (YODA, 2001):

- M_{CER} : taxa de extração no período CER;
- Y_{CER} : razão mássica do soluto na fase supercrítica na saída da coluna (etapa CER);
- t_{CER} : duração da etapa de taxa constante de extração (segundos);
- R_{CER} : rendimento em extrato na etapa de taxa constante de extração (%massa);
- R_{TOTAL} : rendimento total em extrato (%massa);
- Q_{CO_2} : vazão média do solvente para o período CER.

As curvas de extração foram ajustadas com um Spline usando os procedimentos PROCREG e PROCNILIN do pacote estatístico SAS for Windows-versão 8.2 (SAS Institute Inc., Cary, NC, EUA) com o objetivo de determinar a inclinação da reta ajustada ao período de taxa constante de extração (CER). Este parâmetro (inclinação) corresponde a M_{CER} que é o valor da tangente da reta ajustada na etapa CER a curva de extração. A partir deste obtêm-se o valor de Y_{CER} através da equação 4.2. O rendimento total de extrato foi calculado através da massa total do óleo de farelo de arroz obtida nas extrações, em relação à massa de farelo de arroz que forma o leito fixo de partículas. A vazão média do solvente (Q_{CO_2}) foi determinada experimentalmente (bolhômetro no equipamento 1 e rotâmetro no equipamento 2).

$$Y_{cer} = \frac{M_{cer}}{Q_{co_2}} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

2.7. Determinação Experimental Da Solubilidade

A solubilidade é um importante parâmetro termodinâmico, essencial para a aplicação do modelo de transferência de massa de SOVOVÁ, (1994).

A solubilidade de um soluto em um fluido supercrítico, que representa a máxima concentração de soluto na fase solvente, pode ser obtida pelo método dinâmico de extração. Neste, a solubilidade é representada pela inclinação das curvas de extração, na etapa de taxa constante de extração (CER), desde que garantindo o equilíbrio entre as fases sólida e fluida (FERREIRA, 1999).

A solubilidade é a relação entre a massa de extrato obtido e a massa de solvente utilizado e, dessa forma pode ser obtida experimentalmente através do ajuste da curva de extração utilizando os procedimentos PROCLIN do pacote estatístico SAS for Windows-versão 8.2 (SAS Institute Inc., Cary, NC, EUA) com o objetivo de determinar a inclinação da reta ajustada durante o período de taxa constante de extração (CER), onde a massa de soluto obtida tende a permanecer constante. Esta inclinação passa então a corresponder ao valor de Y_{CER} .

2.8. Planejamento Experimental

O planejamento experimental visa a obtenção de resultados satisfatórios com um menor número de experimentos. Para isso, foi utilizado nesse estudo um planejamento experimental do tipo fatorial completo 3^2 , ou seja, três níveis (-1, 0, 1) envolvendo duas variáveis (T e P) conforme a Tabela 9.

Tabela 9: Variáveis codificadas e reais utilizadas no planejamento fatorial 3^2 com os respectivos valores da variável resposta.

Experimento	Variáveis Codificadas		Variável Real		Variável Resposta
	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	T (°C)	P (bar)	Rendimento REND (%)
1	-1	-1	30	100	5,74
2	-1	0	30	200	17,50
3	-1	1	30	300	18,60
4	0	-1	40	100	2,81
5	0	0	40	200	14,32
6	0	1	40	300	22,79
7	1	-1	50	100	2,41
8	1	0	50	200	12,44
9	1	1	50	300	13,21

Para a determinação do efeito das variáveis (T e P) sobre a resposta avaliada foi realizado, através do software “STATISTIC” 5.11, a análise de variância (ANOVA), o gráfico dos valores preditos pelo modelo versus obtidos experimentalmente e a metodologia de superfícies de resposta.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados testes preliminares de extração de farelo de arroz com CO₂ supercrítico para estabelecer uma metodologia operacional e permitir uma melhor reprodutibilidade dos experimentos. Com estes ensaios foi também possível definir as condições de processo visando à redução do número de variáveis a serem avaliadas na seqüência do trabalho.

Para a realização dos experimentos foram definidas as duas variáveis: temperatura e pressão, sendo que a temperatura foi estudada em três níveis (30, 40 e 50°C), e a pressão também em três níveis (100, 200 e 300bar). Tais condições permitem uma variação na densidade do solvente de 385,37 a 948,59 kg CO₂/m³. Os limites do equipamento quanto à vazão do solvente (0,1 a 2,5 kg/h) também foram levados em consideração.

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

Em uma segunda etapa, foram realizados experimentos com dois separadores em série para obtenção de frações enriquecidas de γ -orizanol.

3.1. Extrações Realizadas

3.1.1 ETAPA 1- Experimentos realizados em um único estágio (sem separadores)

As extrações foram realizadas com o farelo proveniente da empresa beneficiadora de arroz, na granulometria original, sem nenhuma separação de qualquer partícula existente. O farelo de arroz, matéria-prima deste estudo, é similar ao utilizado por SARMENTO (2002).

Primeiramente os experimentos foram realizados em duplicada para determinação do rendimento do óleo de farelo de arroz. Nas extrações uma única coleta era efetuada após o período de quatro horas a uma vazão média de 0,3kgCO₂/h. Os frascos com os extratos eram

pesados e o solvente utilizado quantificado com o auxílio de um rotâmetro (medidor de vazão).

Graficamente, o comportamento de uma extração geralmente é descrito por uma curva global de extração. Através do método dinâmico (onde o soluto é continuamente removido pelo fluido), pode-se determinar as curvas de extração que são obtidas através da relação entre a quantidade de massa de óleo extraída versus o tempo de extração, mantida constante a vazão do solvente. As curvas de extração foram realizadas nas condições descritas na Tabela 10. As primeiras amostras foram coletadas em intervalos de 10 minutos e esse intervalo foi aumentado para 30 minutos até o término da extração. Durante a extração o solvente foi mantido a uma vazão média de $0,3\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{h}$.

A Figura 9 mostra a curva de extração obtida na temperatura de 40°C e na pressão de 300bar, a uma vazão de $0,3\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{h}$ durante 6 horas de extração. Pode-se observar através da curva que em torno de 240 min a maior quantidade de óleo (70%) já foi extraída, tempo este que foi estimado como padrão para os experimentos realizados na determinação do rendimento das extrações. Segundo KIM et al (1999), de 70 a 80% do óleo de farelo de arroz foi extraído em quatro horas na temperatura de 40°C e pressões de 205, 275, 345 e 415 bar.

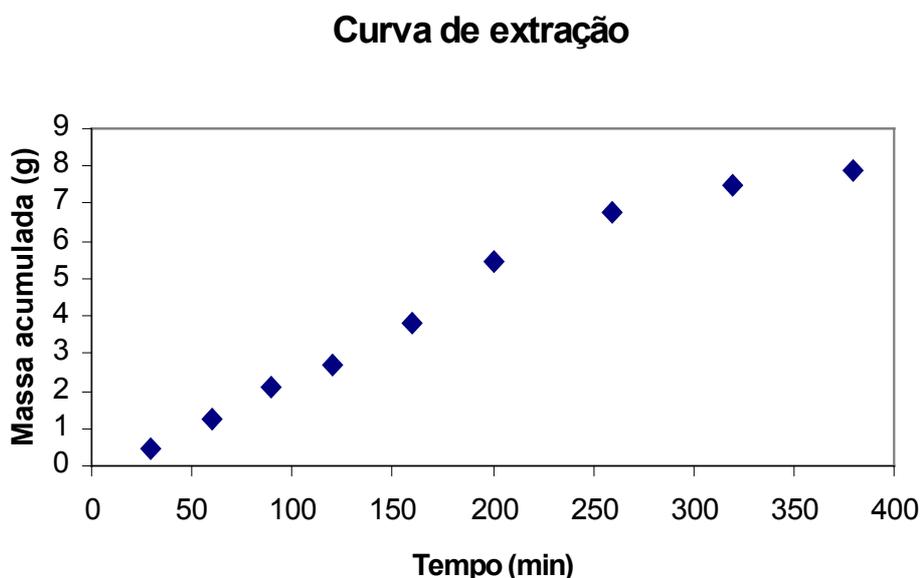


Figura 9: Curva de extração a 300bar e 40°C

3.1.1.1 Efeito das condições de operação

Na Tabela 10 são mostrados os valores de densidade do CO₂ calculados segundo Angus (1976), característicos para as condições de temperatura e pressão adotadas neste trabalho, assim como os seus respectivos rendimentos de extração.

A densidade do solvente depende das condições de operação (pressão e temperatura) e tem influência direta na solubilidade do soluto no solvente, na seletividade e no rendimento do processo.

Tabela 10: Condições de operação para os rendimentos do óleo de farelo de arroz obtidos nos experimentos realizados em um único estágio

Experimentos	P (bar)	T (°C)	$\rho_{CO_2}^*$ (kg/m ³)	Rendimento em óleo (%)
1	100	30	772,16	5,74
2	200	30	891,18	17,50
3	300	30	948,59	18,60
4	100	40	629,78	2,81
5	200	40	840,62	14,32
6	300	40	910,61	22,79
7	100	50	385,37	2,41
8	200	50	785,12	12,44
9	300	50	871,21	13,21

* ANGUS (1976)

Podemos observar na Tabela 10 que o rendimento aumentou com a pressão do sistema, e que a temperatura de operação de 40°C proporcionou a maior quantidade de óleo extraída.

O efeito da pressão de operação foi avaliado e pode ser visualizado na Figura 11, onde as curvas foram obtidas na temperatura de 30°C e nas pressões de 100, 200 e 300bar, a uma vazão de 0,3kgCO₂/h. As densidades do CO₂ foram de 772,16 ; 891,18 e 948,59 kgCO₂/m³, respectivamente.

Através da Figura 10 e Tabela 10 é possível observar que na temperatura de 30°C a densidade do solvente variou de 772,16 (100bar) para 948,59 kgCO₂/m³ (300bar), ocasionando um aumento no rendimento da extração com o aumento da densidade do solvente. Os resultados mostram que a inclinação da reta correspondente à etapa de taxa constante de extração aumenta com a elevação da pressão, isto porque, com o aumento da

pressão, o óleo de fácil acesso presente na superfície das partículas é rapidamente extraído e dissolvido na fase fluida devido ao aumento do poder de solvatação do dióxido de carbono.

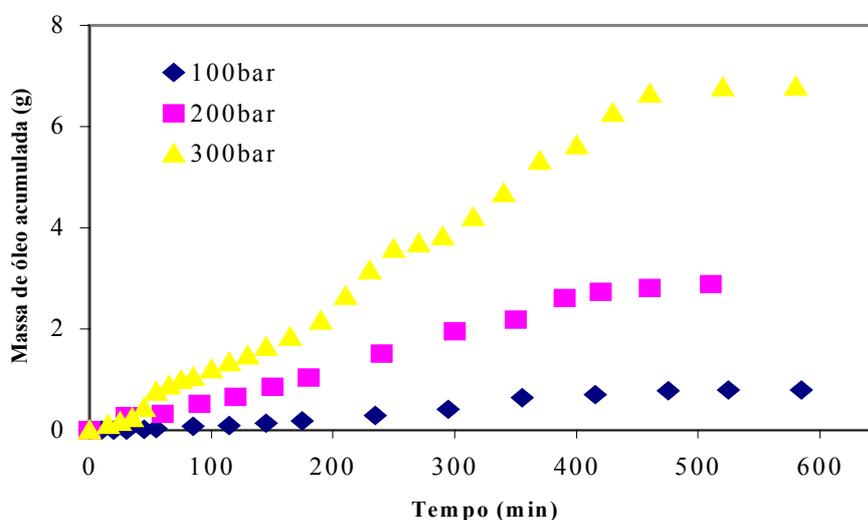


Figura 10: Curva de extração a temperatura constante (30°C)

PERRETTI et al (2003) realizaram extrações com FSC variando a pressão de operação até 700bar, onde obtiveram maior rendimento em óleo no farelo de arroz. SARMENTO (2002) empregou condições de pressão até 250bar obtendo nessa condição máxima de operação do seu estudo, a maior porcentagem de óleo a partir do farelo de arroz.

Na extração do óleo de farelo de arroz o efeito da temperatura de operação foi avaliado nas condições de 30, 40 e 50°C à pressão constante de 300bar, como mostra a Figura 11.

O poder de solvatação do solvente sofre influência da temperatura mediante dois mecanismos (densidade do solvente e pressão de vapor do soluto). Com o aumento da temperatura ocorre a redução da densidade do solvente, mas aumenta a pressão de vapor do soluto. Como estes efeitos sobre a solubilidade do soluto no fluido supercrítico são antagonicos, a influência da temperatura é considerada complexa.

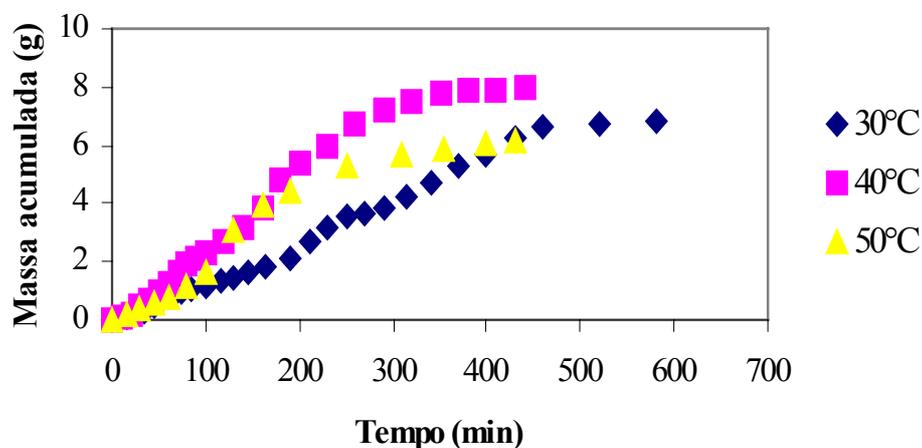


Figura 11: Curva de extração a pressão constante (300bar)

Através da Figura 11 pode-se observar que na pressão constante de 300bar e na temperatura de 40°C foi obtida a maior quantidade acumulada de óleo. Dados coerentes com os obtidos por SARMENTO (2002), onde a maior porcentagem de óleo extraída foi obtida na temperatura de 40°C, em qualquer uma das pressões analisadas (150, 200 e 250 bar).

3.1.1.2 Teor de γ -orizanol

As análises dos extratos obtidos nessa etapa quanto ao teor de γ -orizanol foram determinadas por HPLC.

O método de análise utilizado para determinação do teor de γ -orizanol, baseado no descrito por ROGERS et al (1993), apresentou resposta adequada quanto à reprodutibilidade e repetibilidade.

Dependendo do método cromatográfico utilizado diferentes números de componentes individuais tem sido identificados (XU & GODBER, 1999), porém comparando-se os cromatogramas obtidos por ROGERS et al (1993) e do γ -orizanol utilizado como padrão, foram identificados os quatro picos predominantes conforme apresentado na Figura 12 por SCARAVIELLO (2002).

A curva da amostra utilizada como padrão para o γ -orizanol, identificada na Figura 13, foi determinada utilizando-se a soma da área dos quatro picos predominantes.

O cromatograma da Figura 14 representa o extrato obtido a temperatura de 50°C e pressão de 300bar, onde se percebe a presença dos quatro picos que determinam o γ -orizanol.

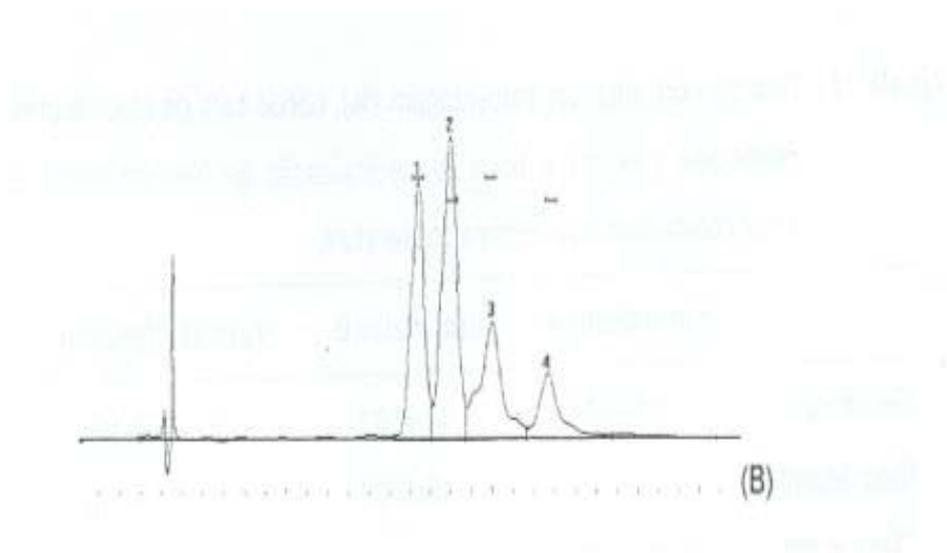
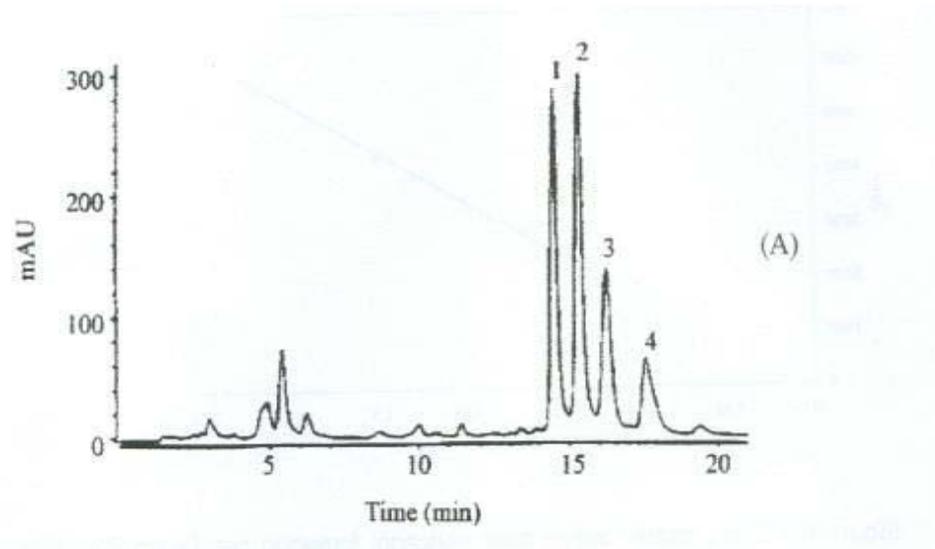


Figura 12: Cromatogramas da composição do γ -orizanol obtido por ROGERS et al.(1993) (A) e do γ -orizanol utilizado como padrão fornecido por Tsuno Rice Fine Chemical Co. (B). Onde pico 1 = Cicloartenil ferulato; 2 = 24-metileno cicloartenil ferulato; 3 = campesteril ferulato; 4 = β - sitosteril ferulato e cicloartenil ferulato.

A curva da amostra utilizada como padrão para determinação do teor de γ -orizanol presente no óleo de farelo de arroz desse estudo está representada na Figura 13.

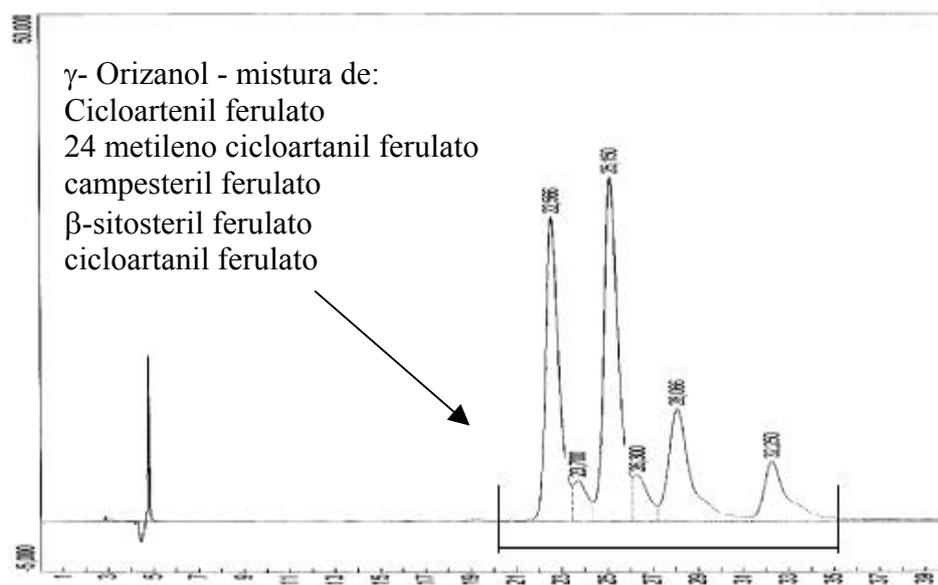


Figura 13: Curva da amostra utilizada como padrão

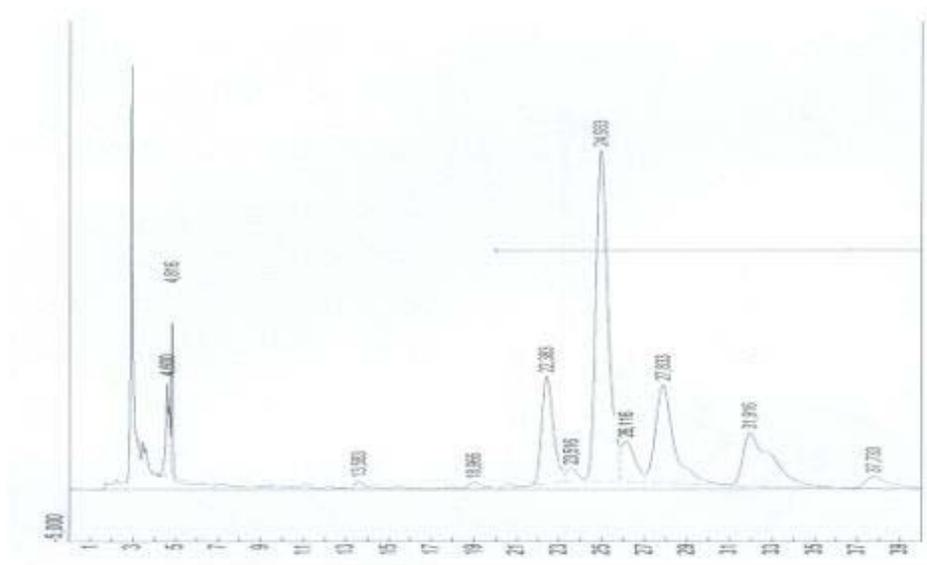


Figura 14: Cromatograma do extrato obtido a P = 300bar e T = 50°C

A Tabela 11 apresenta uma média dos rendimento de γ -orizanol no óleo obtido nas condições de operação (T e P), onde todos os extratos foram analisados por HPLC.

Tabela 11: Porcentagem do γ - orizanol presente no óleo do farelo de arroz

Experimentos	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Rendimento do γ -orizanol no óleo (%)
1	100	30	0,40
2	200	30	0,46
3	300	30	0,46
4	100	40	0,50
5	200	40	0,44
6	300	40	0,57
7	100	50	0,34
8	200	50	0,34
9	300	50	0,43

Na Tabela 12 temos valores de concentração de γ -orizanol para vários óleos do farelo de arroz e borra de neutralização.

Tabela 12: Valores da literatura para o teor de γ -orizanol obtidos nos óleos bruto, degomado, neutro e borra de neutralização citados por SCARAVIELLO, 2002.

	Valores da literatura
Óleo bruto	1,0 – 2,0 % (a)
Óleo degomado	1,0 – 1,7 % (b)
Óleo neutro	0,1 – 0,7 % (b)
Borra de neutralização	1,3 – 3,1 % (c)

Fonte: (a) TANAKA, 1976; NORTON, 1995.

(b) YOON & KIM, 1994; ORTHOEFER, 1996.

(c) SEETHARAMAIAH & PRABAKAR, 1986.

Estes valores de γ - orizanol foram obtidos por HPLC e o óleo do farelo foi extraído utilizando solventes orgânicos. Portanto, não podemos comparar estes dados com os da Tabela 11, onde o óleo foi obtido por extração supercrítica. Percebemos, contudo, que a quantidade de orizanol é menor no segundo caso (ESC).

O gráfico apresentado na Figura 15 representa o rendimento do γ - orizanol presente no óleo do farelo de arroz versus a pressão de operação, nas temperaturas de 30, 40 e 50°C.

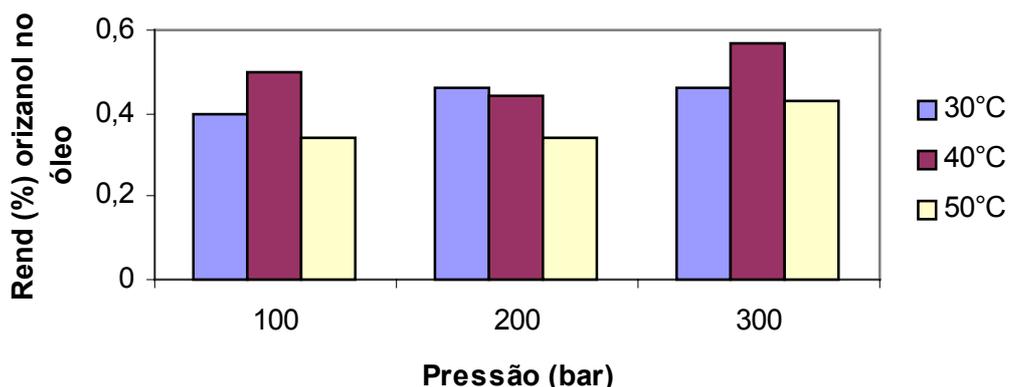


Figura 15: Efeito da temperatura e da pressão no rendimento do γ - orizanol presente no óleo.

Conforme a Tabela 11 e a Figura 15 pode-se observar que na temperatura de 30°C ocorreu pouca variação no teor de γ - orizanol, presente no óleo para as pressões de 100, 200 e 300bar. Já na temperatura de 40°C ocorreu uma variação significativa da porcentagem de γ - orizanol, onde na pressão de 300bar foi obtida a maior porcentagem (0,57%). Condição esta (300bar/40°C) que também possibilitou o maior rendimento de óleo no farelo de arroz. Para as pressões de 100 e 200bar, na temperatura de 50°C, a concentração de γ - orizanol foi a mesma (0,34%) e na pressão mais elevada (300bar) a concentração aumentou (0,43%).

3.1.2 ETAPA 2- Experimentos realizados com dois separadores em série

Definida na primeira etapa do trabalho que na pressão de 300bar e na temperatura de 40°C foi encontrada a maior porcentagem de γ - orizanol, foram variadas nessa segunda etapa as condições nos dois separadores. Os experimentos foram realizados em duplicata e a Tabela 13 apresenta os resultados de concentração de γ - orizanol (mg de γ - orizanol em 100g de óleo) obtidos da análise HPLC das frações coletadas nos dois separadores.

Tabela 13: Condições de operação e concentração de γ - orizanol nos experimentos realizados com dois separadores em série

Exp	Extração		Separador 1				Separador 2			
	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	Massa (g _{óleo})	Concentração (mg _{oriz} /100g _{óleo})	P (bar)	T (°C)	Massa (g _{óleo})	Concentração (mg _{oriz} /100g _{óleo})
1	300	40	100	30	5,03	710,19	25	30	0,21	460,00
2	300	40	150	30	6,32	470,00	25	30	0,57	430,00

A Tabela 13 apresenta a condição de operação (300bar/40°C) das extrações, as duas condições de pressão e uma de temperatura empregadas em cada um dos separadores. Essas condições operacionais (T e P) da Tabela 13 foram utilizadas levando-se em conta os dados de SARMENTO, 2002, para as melhores separações. Também aparecem os valores da quantidade de óleo extraída (em gramas) em cada separador e a concentração (mg_{oriz}/100g_{óleo}) de γ - orizanol presente em 100g de óleo, que é o principal interesse nesse estudo. Através dessa tabela percebe-se, então, que a maior concentração de γ - orizanol (710,19mg_{oriz}/ 100g_{óleo}) foi obtida com a pressão de 100bar e 30°C no primeiro separador.

Vale ressaltar que a condição de temperatura empregada no segundo separador provavelmente foi muito abaixo da medida (30°C), pois o termopar estava inserido na tubulação de saída do segundo separador que antes passava por um banho de aquecimento, o que possivelmente provocou esse aumento na temperatura. Na camisa de resfriamento do segundo separador circulava etilenoglicol proveniente de um banho de resfriamento, sendo mais coerente, então, que a temperatura medida fosse inferior a do primeiro separador, onde circulava água vinda de um banho de aquecimento, além da diminuição da temperatura devido ao abaixamento da pressão de 300bar até 100/150bar.

3.2 Resultados do planejamento experimental

Para avaliar o efeito da temperatura (T) e da pressão (P) sobre o rendimento do óleo extraído (REND) foi elaborado um planejamento fatorial 3^2 , ou seja, duas variáveis avaliadas a três níveis. A Tabela 14 apresenta as variáveis codificadas e as variáveis reais utilizadas, bem como a reposta obtida para todas as combinações estudadas. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Tabela 14: Variáveis codificadas e reais utilizadas no planejamento fatorial 3^2 com os respectivos valores da variável resposta

Experimento	Variáveis Codificadas		Variável Real		Variável Resposta
	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	T (°C)	P (bar)	Rendimento REND (%)
1	-1	-1	30	100	5,74
2	-1	0	30	200	17,50
3	-1	1	30	300	18,60
4	0	-1	40	100	2,81
5	0	0	40	200	14,32
6	0	1	40	300	22,79
7	1	-1	50	100	2,41
8	1	0	50	200	12,44
9	1	1	50	300	13,21

A análise de variância (ANOVA) dos resultados foi realizada com o auxílio do software Statistica 5.11, com nível de significância de 95%, sendo que a Tabela 15 apresenta um resumo de tal análise.

Tabela 15: Resultados da análise de variância dos resultados obtidos no planejamento fatorial 3^2

ANOVA; Var.:REND; R-sqr=.97585; Adj:.95439 (new.sta)					
23- level factores, 1 Blocks, 18 Runs; MS Pure Error = 2.32835					
DV: REND					
	SS	df	MS	F	p
T	83,226	2	41,613	17,872	0,000734
P	714,385	2	357,192	153,41	1,11E- 07
T x P	49,208	4	12,302	5,283	0,018
Pure Error	20,955	9	2,328		
Total SS	867,775	17			

Analisando os resultados apresentados na Tabela 15, pode-se concluir que tanto a temperatura como a pressão, bem como a interação entre essas duas variáveis, apresentaram efeito significativo ($p < 0,05$) sobre o rendimento de óleo obtido durante as extrações.

Segundo BARROS NETO et al. (1995), quanto mais próximo de 1 (um) estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste dos resultados ao modelo proposto, neste caso, o modelo obtido pelo planejamento fatorial 3^2 . Como apresentado na Tabela 15, o valor obtido para R^2 foi igual a 0,97585, o que significa que 97,58% dos resultados se ajustaram ao modelo, e 2,42% seria devido aos erros experimentais. A Figura 16 apresenta o gráfico dos valores preditos pelo modelo versus os valores observados nos experimentos, através do qual se pode visualizar o bom ajuste dos resultados em torno do modelo, tendo em vista que os pontos estão bem próximos à reta.

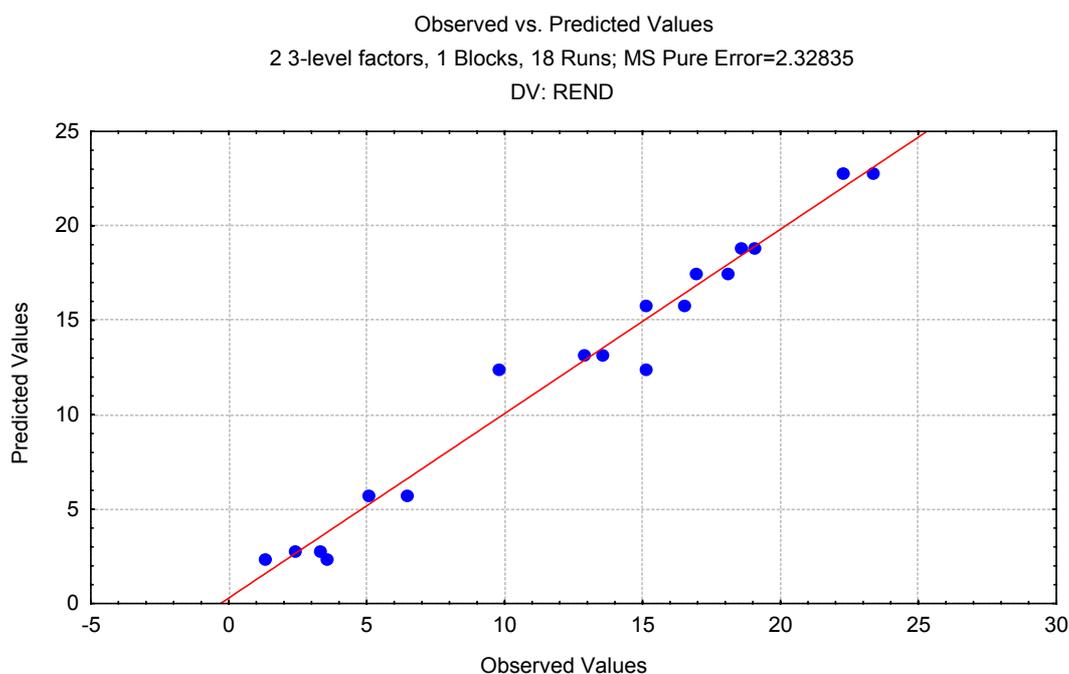


Figura 16: Gráfico dos valores preditos versus obtidos experimentalmente.

A fim de facilitar a visualização dos resultados obtidos, foi construída a superfície de resposta para a variável-resposta rendimento (REND), a qual é apresentada na Figura 17. Através da análise da superfície obtida, é possível verificar se a região ótima, que neste caso representa o maior rendimento em óleo, foi atingida. Na Figura 17 pode-se perceber que os experimentos realizados à baixa pressão apresentaram baixo rendimento em óleo,

independente da temperatura utilizada. Por outro lado, quando analisados os resultados para a maior pressão, percebe-se a influência da temperatura, pois o maior rendimento foi obtido para a temperatura intermediária. Desta forma, é possível concluir que, para as condições estudadas, a região ótima foi atingida e se encontra na pressão de 300bar e temperatura de 40°C, onde foi obtido um rendimento em óleo igual a 22,79%.

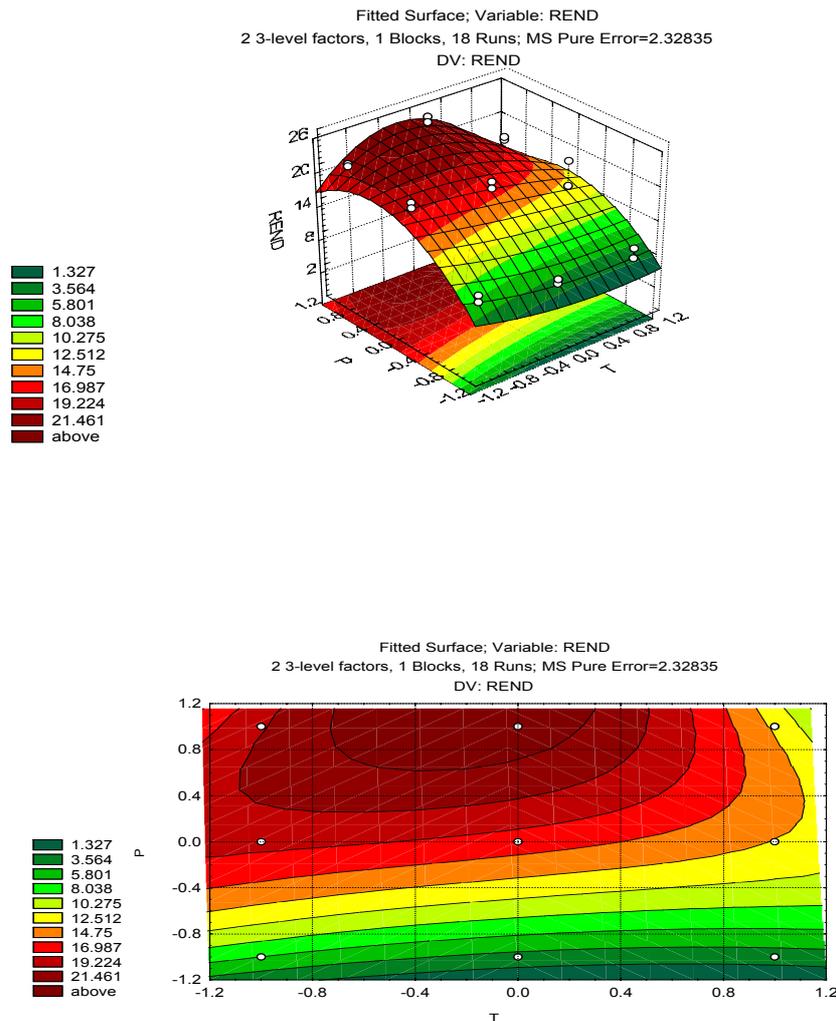


Figura 17: Superfície de resposta (a) e visualização das linhas de contorno (b) obtidas para o planejamento fatorial 3^2

O maior rendimento do óleo de farelo de arroz no processo de extração supercrítica, como pode ser visto na Figura 17, foi obtido na maior pressão, o que era esperado, já que o aumento da densidade do solvente (poder de solvatação) favorece a maior extração do óleo.

3.3 Modelagem do processo de extração

O modelo de transferência de massa empregado para a descrição das curvas de extração obtidas em diferentes condições foi apresentada por SOVOVÁ (1994), dada a sua facilidade de aplicação e a precisão alcançada.

Para o conhecimento das variáveis como densidade e vazão do solvente, porosidade, altura do leito, solubilidade (Y^*), entre outras, necessárias à aplicação do modelo de transferência de massa de SOVOVÁ (1994), foi utilizado o método dinâmico de extração, onde o soluto é continuamente removido pelo fluido. Neste item o modelo de SOVOVÁ foi empregado para a descrição das curvas de extração com o objetivo de verificar a precisão do modelo e a importância da definição dos parâmetros do processo.

Os resultados da caracterização do leito de partículas, necessário à aplicação do modelo, são apresentadas na Tabela 8 (pág 36). As condições operacionais das curvas de extração selecionadas para a modelagem estão descritas na Tabela 16, que indica condições de temperatura, pressão, densidade do CO_2 , vazão e solubilidade do óleo de farelo de arroz no solvente supercrítico.

Tabela 16: Condições de operação para a modelagem das curvas de extração

T (K)	P (bar)	ρ_{CO_2} (Kg/m³)	Q_{CO_2} (gCO₂/min)	(Y*) preliminar (g_{óleo}/gCO₂)
313,15	300	910,61	5	0,0159
323,15	300	871,21	5	0,0159
303,15	100	772,16	5	0,0159
323,15	200	385,37	5	0,0159

O valor admitido como preliminar para a solubilidade ($1,59 \times 10^{-2}$ g_{óleo}/gCO₂), definida como a maior concentração de soluto no solvente alcançada na saída da célula de extração, foi obtido experimentalmente através do ajuste da curva de extração utilizando os procedimentos PROCLIN do pacote estatístico SAS for Windows-versão 8.2 (SAS Institute Inc., Cary, NC, EUA). Foi realizada uma extração no equipamento 1 à temperatura de 40°C e pressão de 200bar através do método dinâmico, onde o solvente passa pela matriz sólida a uma dada vazão. A vazão utilizada foi de 1g/min, considerada, segundo RODRIGUES (2000) e MONTEIRO (1999), adequada para a obtenção da solubilidade (Y^*) dos sistemas

óleo de cravo/ CO_2 e óleo de gengibre/ CO_2 . A Figura 18 representa a curva de extração nas condições operacionais utilizadas para determinar a solubilidade.

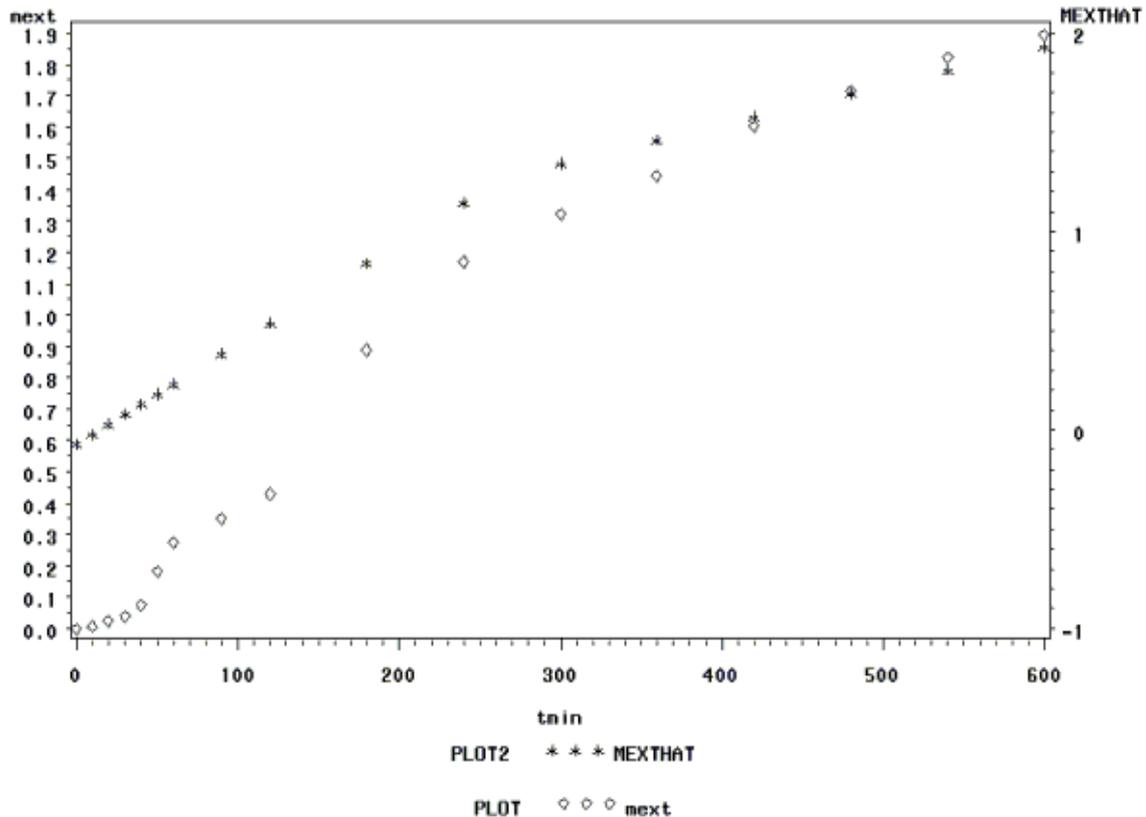


Figura 18: Ajuste da curva de extração obtida a pressão de 200bar , temperatura de 40°C e vazão de 1g/min.

3.3.1 Determinação das variáveis do modelo

Para a aplicação do modelo definido pelas equações 5, 6 e 7 para o processo de extração supercrítica, é necessário o conhecimento do teor inicial do óleo presente na matriz sólida (X_0). Para o cálculo de X_0 considerou-se o experimento de maior rendimento (6), com massa total extraída de 7,9806g de óleo/ 30g de farelo. Se considerarmos que esta massa de óleo equivale a 90% do total de soluto presente na matriz sólida no início do processo, visto que esta curva praticamente alcançou o período de taxa nula de extração, então obtemos os seguintes valores: teor inicial de óleo no sólido $O = 8,867\text{g}$ de óleo, e que a massa de inerte $N = 21,13\text{g}$ de sólido livre de óleo (para uma massa de 30,0g de sólido usada neste experimento) e que $X_0 = 0,41\text{ g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{sólido}}$ (O/N) (FERREIRA, 1996; MICHELIN 2002).

Ajustando duas retas tangentes à curva de extração, conforme descrito na seção 2.6, obtém-se o t_{CER} que corresponde à duração da etapa de taxa constante de extração, obtido pela interseção destas retas.

Os parâmetros das retas foram ajustados através do pacote estatístico SAS for Windows-versão 8.2 (SAS Institute Inc., Cary, NC, EUA) usando os procedimentos PROC REG e PROC LIN para que o modelo representasse o comportamento da curva experimental. Os parâmetros cinéticos para o período de velocidade constante (CER) foram: M_{CER} : taxa de extração no período de velocidade constante; t_{CER} : duração da etapa de taxa constante de extração. A concentração de soluto na saída da célula de extração na etapa de extração constante (Y_{CER}) foi obtida dividindo M_{CER} pela vazão do solvente (Q). Os resultados das análises estatísticas para determinação dos valores de M_{CER} , t_{CER} , Y_{CER} se encontram no ANEXO B juntamente com os gráficos de ajuste para o experimento e os dados experimentais das extrações.

3.3.2 Simulação das curvas de extração

A Figura 19 representa os pontos obtidos experimentalmente para o maior rendimento e a curva resultante do modelo empregado (SOVOVÁ, 1994). Os valores são apresentados como massa acumulada do óleo de farelo de arroz em função o tempo de extração.

As condições de operação utilizadas para a modelagem das curvas de extração estão apresentadas na Tabela 16.

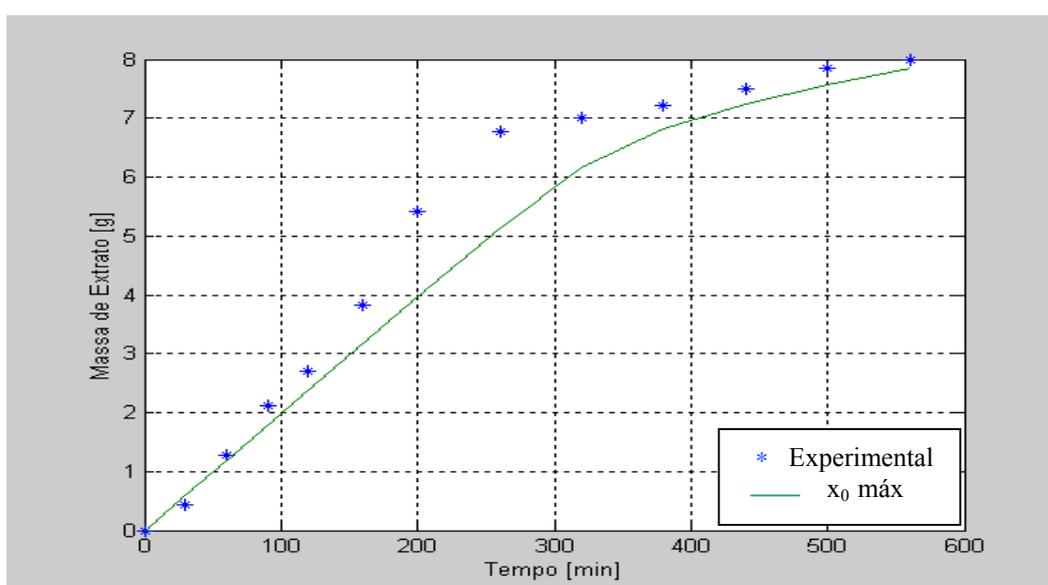


Figura 19: Dados experimentais e curvas geradas pelo modelo: 300bar, 40C e 5g/min

Analisando a Figura 19 pode-se perceber que a curva resultante do modelo apresentou bom ajuste aos dados experimentais obtidos à pressão de 300bar e temperatura de 40°C. Percebe-se tanto na curva modelada como na obtida pelos dados experimentais uma mudança na inclinação que decreta o fim da etapa de taxa constante de extração (CER). Contudo o t_{CER} é mais nítido na curva obtida pelos dados experimentais e parece ser mais longo na curva modelada.

Na aplicação do modelo de transferência de massa proposto por SOVOVÁ (1994), para as demais curvas de extração foram utilizados diferentes valores de X_0 obtidos da seguinte maneira:

a) X_0 est que foi determinado a partir da própria curva a ser modelada (considerando que 90% da massa de óleo acumulada foi obtida na etapa CER), calculado para a Figura 20 da mesma forma que o X_0 descrito na seção 3.3.1. Já para a Figura 21 o valor de X_0 foi calculado como se a massa de óleo extraída equivalêsse somente a 50% do total de soluto presente na matriz sólida no início do processo, devido a baixa solubilidade do óleo em CO_2 à 100bar.

b) X_0 máx (0,41) que foi determinado considerando o maior rendimento de extrato como descrito na seção 3.3.1

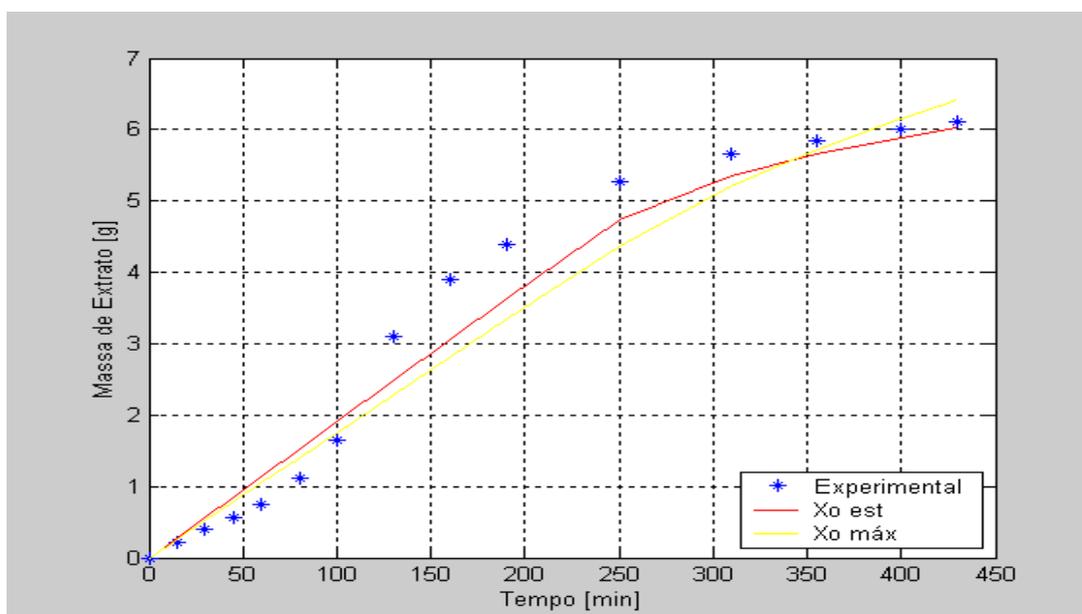


Figura 20: Curva de extração obtida a 50°C, 300bar e 5g/min

Percebe-se visualizando a Figura 20 que o ajuste do modelo foi bom para ambos os valores de X_0 nas etapas CER. O valor de solubilidade preliminar empregado parece ser adequado para descrever os dados da primeira etapa na condição de 300bar e 50°C mesmo sendo a solubilidade preliminar obtida em condição diferente (200bar e 40°C).

Como nos experimentos à 300bar os rendimentos foram altos, maiores que os experimentos a pressões mais baixas, era de se esperar que as curvas modeladas utilizando o X_0 est (90% do óleo obtido no experimento na etapa CER) se ajustassem bem aos dados experimentais.

Enquanto nas curvas a 300bar cerca de 6-7g de óleo eram extraídas entre 400-500min, na Figura 21, à pressão de 100bar, somente em torno de um décimo (0,7 – 0,8g) é obtido.

A curva simulada para o valor de X_0 máx na Figura 21 (100bar/50°C) apresenta um grande desvio em relação aos pontos experimentais, o que indica que as considerações para determinação do X_0 e conseqüentemente de X_p e X_k podem não ser válidas para todas as faixas de condições experimentais empregadas, bem como o valor obtido para a solubilidade preliminar.

Para o experimento de maior rendimento (utilizado para determinar X_0 máx), a densidade do solvente (910,61 kg/m³) indica alto poder de solvatação do fluido e o teor de óleo extraível pelo CO₂ (X_0) é função da densidade do solvente. Assim, quando se aumenta o poder de solvatação do solvente também se aumenta o rendimento. Desta forma o valor de X_0 determinado a partir de um experimento realizado com alta densidade pode não ser adequado para representar um experimento realizado a baixa densidade (onde se obtêm menores rendimentos).

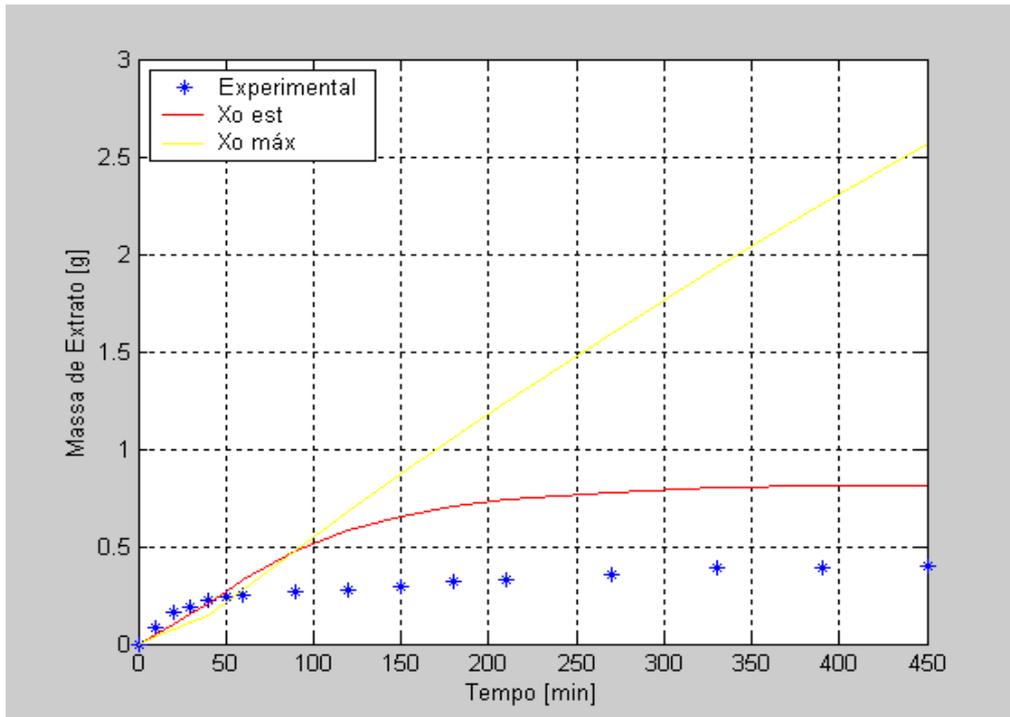


Figura 21: Curva de extração obtida a 50°C, 100bar e 5g/min.

Na Tabela 17 são apresentados os parâmetros cinéticos do modelo obtidos a partir dos dados experimentais e das equações listadas no ANEXO C.

Tabela 17: Parâmetros para aplicação do modelo de transferência de massa de SOVOVÁ (1994).

Condições de Extração (T, P, Q _{CO2} , X ₀)	T _{CER/60} (s)	T _{FER/60} (s)	X _K (x10 ⁻¹) (g/g)	Y _{CER} (x10 ⁻³)	M _{CER} (10 ⁻²) (Kg/s)	K _{Y_a} (10 ⁻²) (s ⁻¹)	K _{X_a} (10 ⁻⁴) (s ⁻¹)
40°C – 300bar 5g/min – 0,410	260,8	338,59	1,45	5,4	2,70	2,08	8,96
50°C – 300bar 5g/min – 0,290	226,4	292,13	0,79	4,96	2,48	1,95	8,41
50°C – 300bar 5g/min – 0,410	226,4	288,57	1,9	4,96	2,48	1,95	8,42
50°C – 100bar 5g/min – 0,028	41,0	43,84	0,2	1,01	0,54	0,84	27,2
50°C – 100bar 5g/min – 0,410	41,0	43,06	4,0	1,01	0,54	0,84	1,86

Analisando os resultados obtidos na Tabela 17 percebe-se que os valores de K_{Y_a} (coeficiente de transferência de massa na fase fluida) são maiores que os de K_{X_a} (coeficiente de transferência de massa na fase sólida), sendo dominante a transferência de massa na fase fluida, ou seja, o processo é controlado pela convecção.

Ainda observando os parâmetros da Tabela 17, verifica-se um aumento nos valores de M_{CER} (Y_{CER}/Q_{CO_2}) com a pressão, devido ao aumento da densidade do solvente o que facilita a extração do óleo.

4. CONCLUSÕES

- Através da extração supercrítica utilizando dióxido de carbono como solvente e empregando diferentes condições de operação (temperatura e pressão), foi possível extrair γ -orizanol juntamente com o óleo.
- A melhor condição para a extração do óleo de farelo de arroz parboilizado foi obtida à maior pressão (300bar) e temperatura de 40°C, onde foi observado o maior rendimento (22,79%).
- Na melhor condição de extração do óleo (300bar/40°C) a concentração de γ -orizanol também foi a maior (0,57%).
- A maior concentração de γ -orizanol (710,19mg_{orizanol}/100g_{óleo}) foi obtida no primeiro separador à pressão de 100bar e temperatura de 30°C. Isto se deve provavelmente à maior diferença entre a pressão de extração e de precipitação no primeiro separador. Quanto mais acentuada esta diferença, menor quantidade de extrato tem condição de permanecer dissolvido no solvente supercrítico e fica retido no separador. Aparentemente essa diferença de pressão tem efeito maior sobre a solubilidade do γ -orizanol, uma vez que a concentração deste sal é maior no primeiro separador se comparado com o segundo separador.
- Comparando os dados obtidos com os de SARMENTO (2002), constatamos que:
 - 1- A maior quantidade de óleo foi obtida na pressão mais elevada e na temperatura de 40°C.
 - 2- Na maior quantidade de óleo extraída também foi obtida a maior concentração de tocóis e de γ -orizanol.
 - 3- Tanto os tocóis quanto o γ -orizanol estão presentes em maior concentração no primeiro separador, quando a diferença de pressão entre extrator/separador (300bar/100bar) for maior à temperatura de 30°C.

- Com a utilização do planejamento fatorial 3^2 pode-se verificar que tanto a pressão como a temperatura, bem como a interação entre elas, apresentam efeito significativo no rendimento do óleo de farelo de arroz obtido por ESC.
- O modelo de SOVOVÁ (1994), utilizado para descrever as curvas de extração, representou adequadamente os dados experimentais na etapa CER. A aplicação do modelo de transferência de massa demonstrou que o teor de óleo extraível pelo CO_2 deve ser estimado em função da densidade do solvente, para se obter um bom ajuste.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o potencial antioxidante do γ - orizanol extraído pela ESC
- Utilizar na extração supercrítica do farelo de arroz pressões superiores a 300bar
- Determinar a solubilidade do óleo de farelo de arroz em outras condições de T e P.
- Empregar condições de temperatura e pressão diferentes nos dois separadores.
- Utilizar uma separação por membranas para obter a separação do óleo de farelo de arroz.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEGOKE, G. O; KUMAR, M. V.; KRISHNA, A.G.G.; VARADARJ, M. C.; SAMBAIAH, K. LOKESH, B. R. Antioxidant and lipid oxidation in foods – A critical appraisal, **Journal Food Science Technology**, v.35, n.4, p. 283 – 298, 1998.

AMORIM, J. A. **Influência de Fatores Agronômicos na Solubilidade, na Atividade Antioxidante e no Rendimento do Óleo Essencial de Alecrim Pimenta (*Lippia Sidides Cham.*) em CO₂ Pressurizado**. Campinas: UNICAMP, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos Universidade Estadual de Campinas, 2002.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUCK, K. M. International Thermodynamics Tables of the Fluid State. v.3. Carbon dioxide. Pergamon Press, 1976.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos**. 2^a ed, Viçosa, Editora UFV, 416p, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ARROZ PARBOILIZADO, 2003. Disponível em: <http://www.abiap.com.br>

AZEREDO, M. S. L.; **Análise dos Custos de Extração e Refino do Óleo de Arroz em Função dos Teores de Óleo e de Acidez do Farelo**. Santa Maria: UFSM, 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Maria, 1992.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. UNICAMP, 299p, 1995.

BERNA, A.; TÉRREGA, A; BLASCO, M; SUBIRATS, S. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange pell; effect of the height of the bed. **Journal Supercritical Fluids**, v.18, p.227-237, 2000.

BRENNECKE, J.F.; ECKERT, C.A. Phase Equilibria for Supercritical Fluid Process Design. **AIChEJ**, v.35, pp.1409-1427, 1989.

BRUNNER, G. **Gás Extraction: Na Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Applications to Separation processes**. 1^a ed. Darstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2003. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>

DAS, P.K.; CHAUDHURI, A.; KAIMAL, T.N.B.; BHALERAO, U. T. Isolation of γ -oryzanol through calcium ion induced precipitation of anionic micellar aggregates. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 46, n. 8, p. 3073-3080, 1998.

ESQUÍVEL, M.; RIBEIRO, M.A.; BERNARDO – GIL, M.G. Supercritical extraction of savory oil: study of antioxidant activity and extract characterization. **Journal of Supercritical Fluids**, v.14, p.129- 138, 1999.

EVERSHED, R. P.; SPOONER, N. ; PRESCOTT, M. C.; GOALD, L. J.; Isolation and characterization of intact steryl ferulates from seeds. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 440, p. 23-35, 1998.

FERREIRA, S.R.S. **Cinética de Transferência de Massa na Extração Supercrítica de Óleo Essencial de Pimenta-do-Reino** . Campinas: UNICAMP, 1996. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1996.

FERREIRA, S.R.S. **Extração de Óleo Essencial de Pimenta-do-Reino com Dióxido de Carbono Líquido Subcrítico**. Campinas: UNICAMP, 1991. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1991.

FERREIRA, S.R.S.; NIKOLOV, Z. L.; DORAISWAMY, L. K.; MEIRELES, M.A . A.; PETENATE, A. J. Supercritical Fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum*) essential oil. **Journal Supercritical Fluids**, 14, 235- 246, 1999.

FONTANA, C. Secagem de Arroz Parboilizado, Santa Maria, Ed. UFSM, 1986.

FRANÇA, L. F.; ARAÚJO, M. E.; CORRÊA, N.C. Determinação Experimental de Curvas de Triglicerídeos da Amêndoa do Tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) com CO₂ Supercrítico. ANAIS International Meeting on Fats & Oils Technology – Simposium and Exhibition, Campinas, 1991.

GRAF, E.; Antioxidant Potential of Ferulic Acid. *Free Radical Biology & Medicine*, Vol. 13, pp. 345 – 448, 1992.

JOCHMANN, A. **Extração supercrítica de oleoresina de calêndula (*Calendula officinalis*)**. Florianópolis: UFSC, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

KATO, A.; TANABE, K.; YAMAOKA, M. Esterified tocopherols and tocotrienols in rice bran oil, soybean oil and sesame oil. **Yukagaku**, v. 30, p.515-516, 1981.

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

LLOYD, B.J.; SIEBENMORGAN, T.J.; BEERS, K.W. Effects of commercial processing on antioxidants in rice bran. **Cereal Chemistry**, v.77, n.5, p.551-555, 2000.

MAUL, A. A. **Fluidos Supercríticos, situação atual e futuro da extração supercrítica**. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento. N.11, p.42-46, 1999.

MEIRELES, M.A. A.; NIKOLOV Z. L. Extraction and fractionation of essential oil with liquid carbon dioxide, In: **Spices, Herbs and Edible Fungi**. G. Charalambous Ed, 1994, 171p.

MCCASKILL, D.R.; ZHANG, F. Use of rice bran oli in foods. **Food technology**, v.53, n.2, p. 50-52, 1999.

McHUGH, M.G.; KRUKONIS, V. **Supercritical Fluid Extraction: Principles and practice**. Boston, Butterworth Publishers, 1986.

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical fluid extraction**, 2^a ed., Butterworth – Heinemann, Boston, 1994.

MONTEIRO, A. R. **Extração do óleo essencial/oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com CO₂ supecrítico: uma avaliação do pré-tratamento e das variáveis de processo**. Campinas: UNICAMP, 1999. Tese

(Doutorado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**, 4. ed. New York: J. Wiley, 1997, 704p.

MOUREAU, R. A.; POWELL, M. J.; HICKS, K. B. Extraction and quantitative analysis of oil from commercial corn fiber. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v.44, n.8, p.2149-2154, 1996.

MORETTO, E.; FETT, R.; **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. Livraria Varela, 1998.

MOORE, S.; SAMDANI, S; ONDREY, G.; PARKINSON, G. New roles for supercritical. **Chemical engineering**, p 32 – 35 march, 1994.

MICHIELIN, E.M.Z. **Avaliação do processo de extração com fluido supercrítico da oleoresina de cavalinha (Equisetum arvense)**. Florianópolis: UFSC, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

MUKHOPADHYAY, M. **Natural extracts using supercritical carbon dioxide**. Washington, D.D, 2000.

NABISCO, INC.; TAYLOR, J.B.; RICHARD, T. M.; WILHEM, C.L.; CHRYSAM, M.M.; OTTERBURN, M.; LEVEILLE, G.A. **Rice bran oil antioxidant**. Int Cl.⁶ A23D9/00.US Patent 5552167, 3 sep 1996.

NANUA, J. N.; MCGREGOR, J.U.; GODBER, J.S. Influence of high-oryz rice bran oil on the oxidative stability of whole milk powder. **Journal of Dairy Science**, v. 83, n.11, p. 2426-2431, 2000.

NORTON, R. A . Isolation and identification of steryl cinnamic acid derivatives from corn bran. **Lipids**, v.71, n.2, p. 111-117, 1994.

NORTON, R. A . Quantitation of steryl ferulate and p- coumarate esters from corn and rice. **Lipids**, Champaign, v.30, n. 3, p. 226-274, 1995.

ORTHOEFER, F. T. Rice bran oil: Healthy líd source. **Food Technology**, Chicago, v.50, n.12, p. 62-64, 1996.

PERRETTI, G.; MINIATI, E.; MONTANARI, L.; FANTOZZI, P. Improving the value of rice by- products by SFE. **Journal of Supercritical Fluids**, p 1- 9, 1993.

ROGERS, E.J.; RICE, S.M.; NICOLOSI, R.J.; CARPENTER, D.R.; MCCLELLAND, C.A.; ROMANCZYK Jr, L.J. Identification and quantification of γ -oryzanol components and simultaneous assessment of tocopherols in rice bran oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.70, n.3, p.301-307, 1993.

RODRIGUES, V. M.; MEIRELES, M. A. A.; MARQUES, M.O.M. Determination of the solubility of clove essential oil in SC-CO₂; a standardization of the dynamic method. In: Proceeding of the 5th International Symposium on supercritical Fluids. Westin Atlanta, EUA, 2000. CD-ROM.

SANDLER, I. S. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. New York: John Wiley & Sons, 1989. 662 p.

SALUNKHE, D. K.; CHAVAN, J. K.; ADSULE, R. N.; KADAM, S. S. Rice. World oilseeds. **Chemistry, technology and utilization**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. cap. 12, p. 242- 448.

SARMENTO, C. M. P. **Extração Supercrítica de Óleo de Farelo de arroz e Obtenção de Frações Enriquecidas em Tocoferóis e Tocotrienóis**. Florianópolis: UFSC, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

SCARAVARIELLO, E. M. S.; ARELLANO, D. B. γ - Oryzanol: un Importante Componente del Aceite de Salvado de Arroz. **Archivos Latino Americanos de Nutricion**, V. 48 n° 1, 1998.

SCARAVARIELLO, E. M. S. **Modificação Química e Enzimática da Borra de Neutralização do Óleo de Farelo de Arroz**. Campinas: UNICAMP, 2002. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

SEETHARAMAIAH, G.S.; PRABHAKAR, J. V. γ - Oryzanol content of Indian rice bran oil and its extraction from soap stock. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 23, n.5, p.270-273, 1986.

SEITZ, L. M. Stanol and sterol esters of ferulic and p-coumaric acids in wheat, corn, rye, and triticale. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v.37, p.662-667, 1989.

SHAHIDI, F. & WANASUNDARA, P. Phenolic antioxidants. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton – FL, v. 32, n.1, p. 67 – 103, 1992.

SILVA, M.A. **Caracterização dos farelos de arroz parboilizado e polido estabilizados termicamente**. Florianópolis: UFSC, 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

SMITH, R. M. Supercritical fluids in separation science-the dreams, the reality and the future. **Journal of Chromatography A**, v856, n. 1-2, p. 83-115, 1999.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extarction with supercritical CO₂ - I. Modelling of extraction curves. **Chemical Enginnering Science**. V. 49, n. 3, p. 409-4141, 1994.

STUART, G. R.; OLIVEIRA, J. V.; D'ÁVILA, S.G.; Extração de Óleo Essencial de Alfavaca Utilizando-se Dióxido de Carbono a Elevadas Pressões. **Revista Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, V. 14, dez. 1994.

SUTTER, L. E. D. N.; SILVA, M. F. F.; CASSEL, E. Extração supercrítica, uma nova tecnologia industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, V. 14 (supl): 3-10, dez, 1994.

TANAKA, A.; TANABE, K.; KATO, A.; MURAMATSU, J. Quantitative analysis of ferulates in rice bran oil by high performance liquid chromatography. **Journal Japan Oil Chemists Society**, v. 26, p. 119- 122, 1976.

THE MERCK INDEX. Merck Research Laboratories, twelfth edition, 1996; p. 1181.

TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., LTD. γ - Oryzanol, a naturally derived food antioxidant. Wakayama, Japan, 1995.

XU, Z.; GODBER, J. S. Antioxidant activies of major components of γ - oryzanol from rice bran using a linolenic acid model. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v.78, n.6, p.645-649, 2001.

YODA, S.K. Estudo da Cinética de Extração dos glicosídeos da *Stevia rebaudiana* Bertoni com mistura de CO₂+água. Campinas, 2001. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

YOON, S.H.; KIM, S.K. Oxidative stability of high-fatty acid rice bran oil at different stages of refining. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 71,n.2, p.227-229, 1994.

3. ANEXOS

ANEXO A - CROMATOGRAMAS OBTIDOS DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ

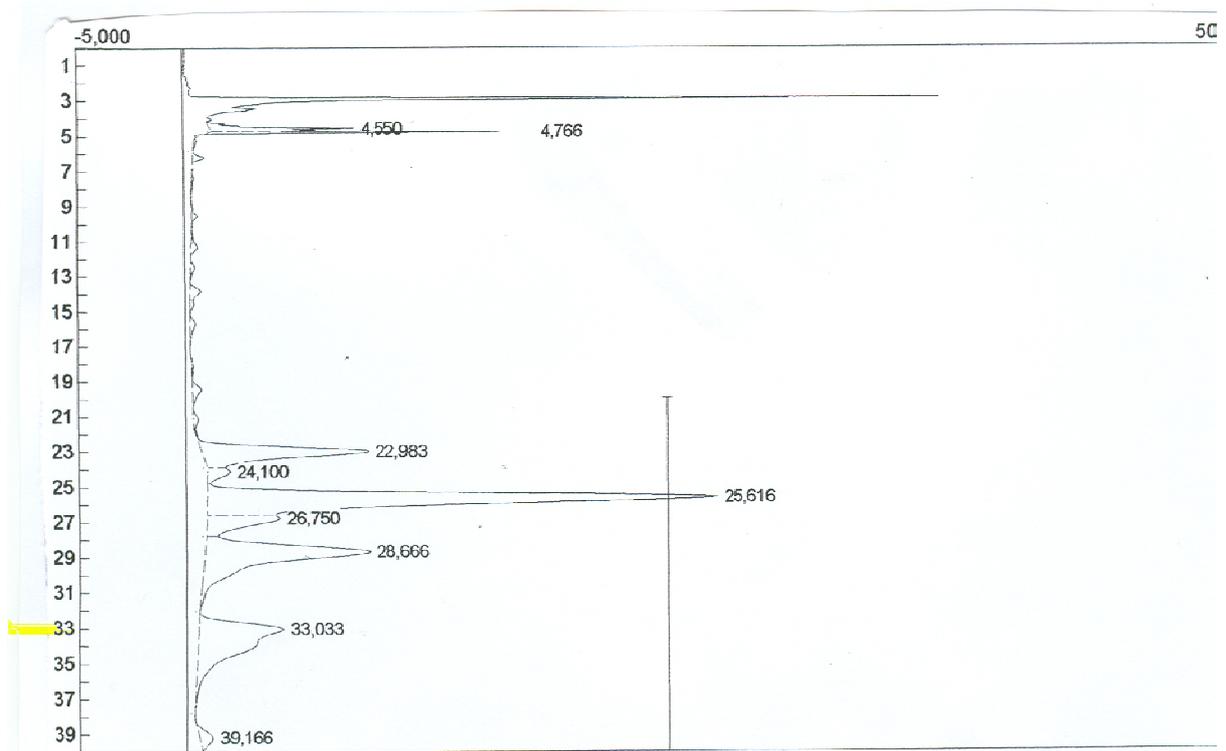


Figura 22: Cromatograma obtido a 100bar e 30°C

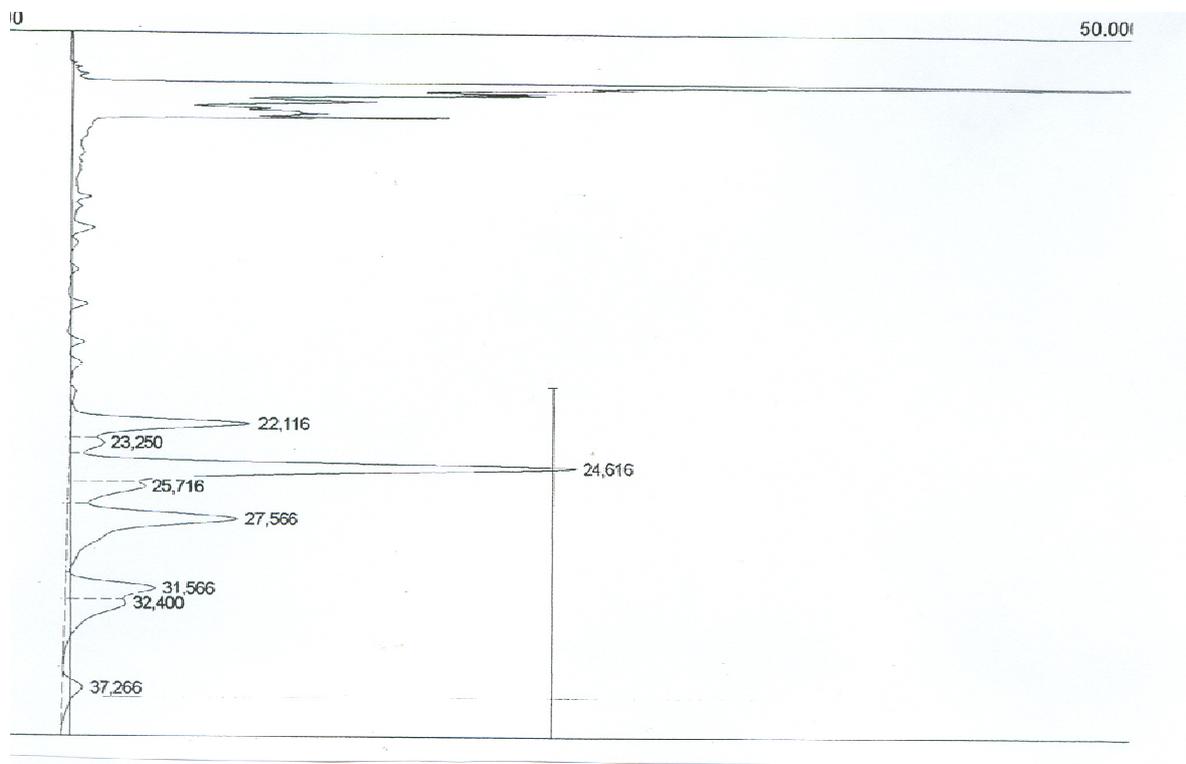


Figura 23: Cromatograma obtido a 100bar e 50°C

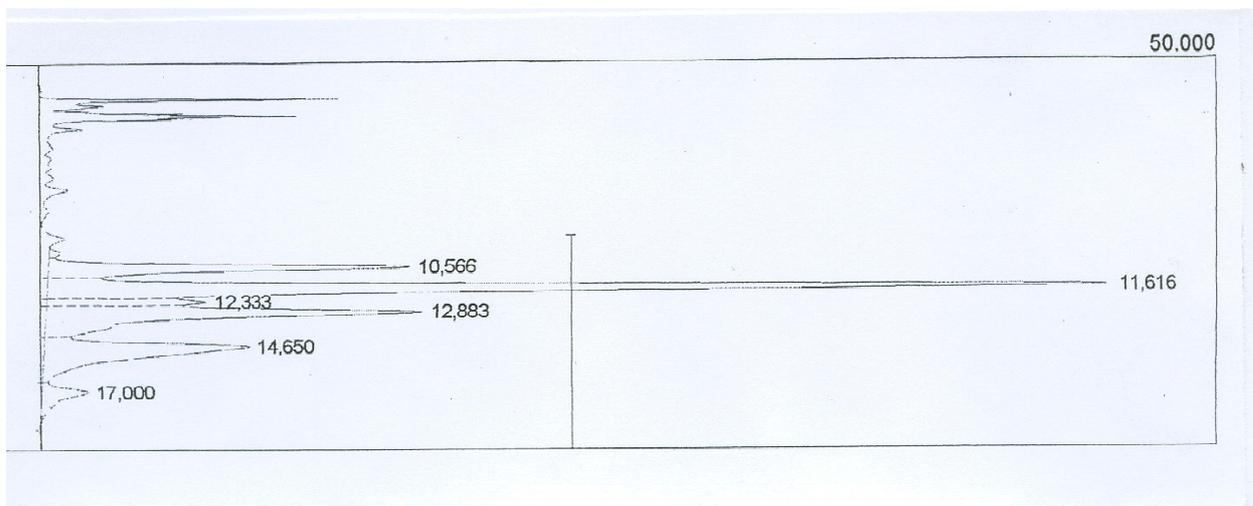


Figura 24: Cromatograma obtido a 200bar e 30°C

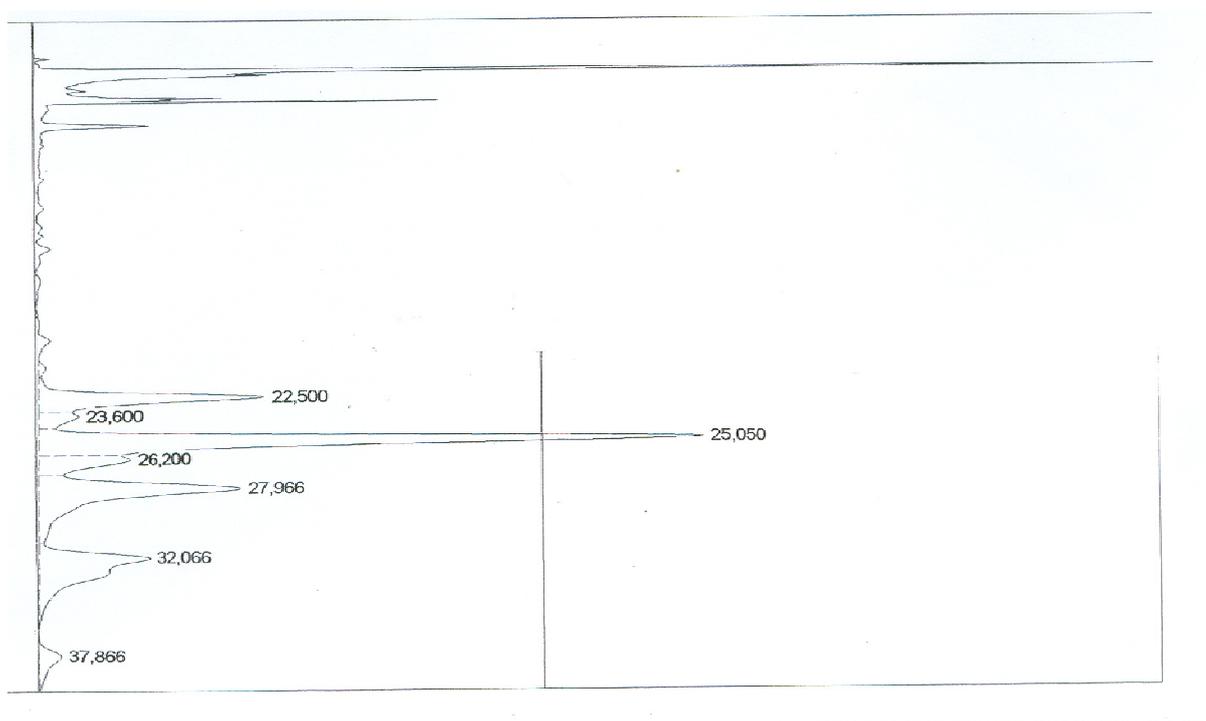


Figura 25: Cromatograma obtido a 200bar e 40°C

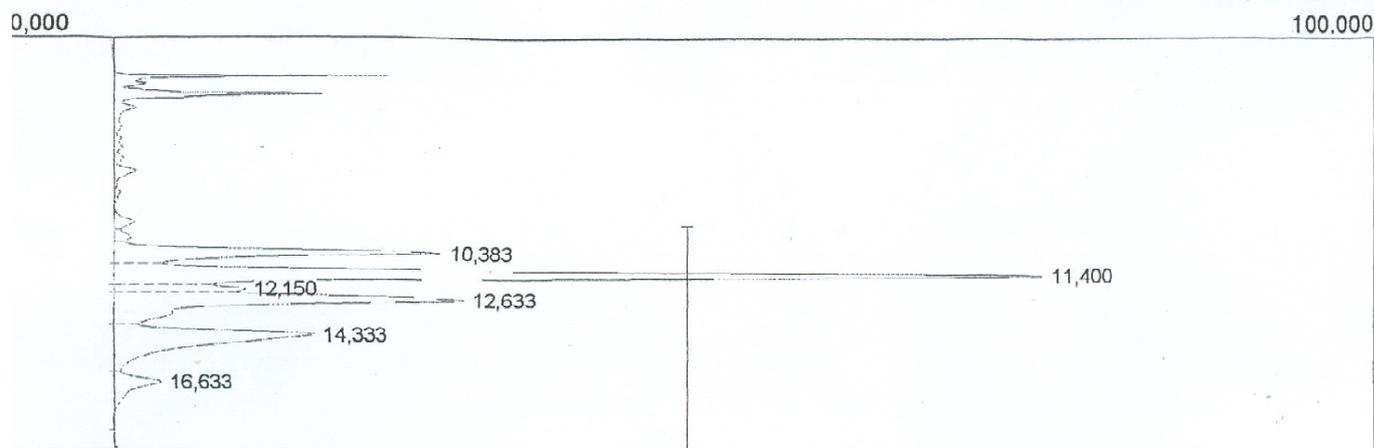


Figura 26: Cromatograma obtido a 200bar e 50°C

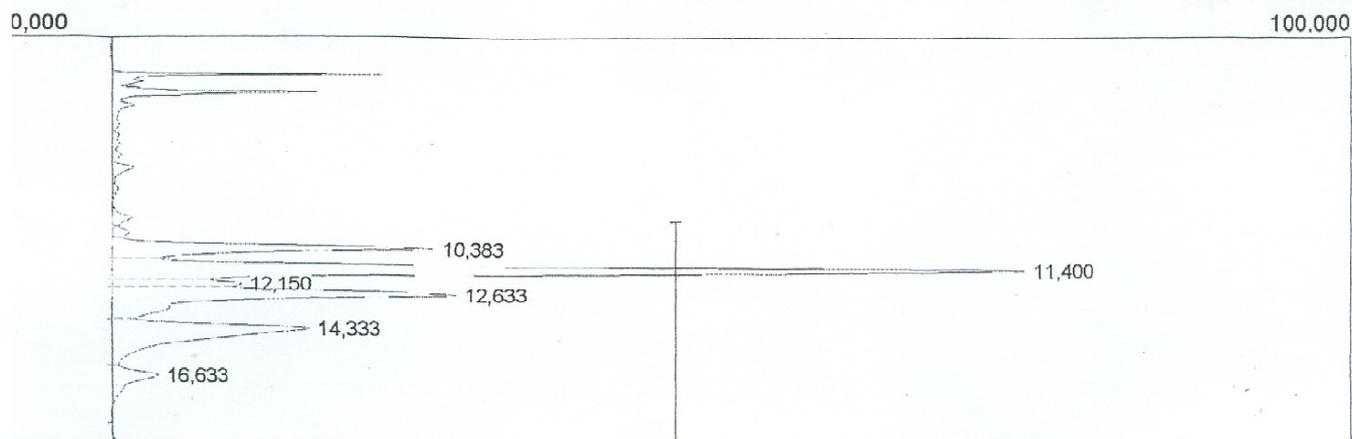


Figura 27: Cromatograma obtido a 300bar e 30°C

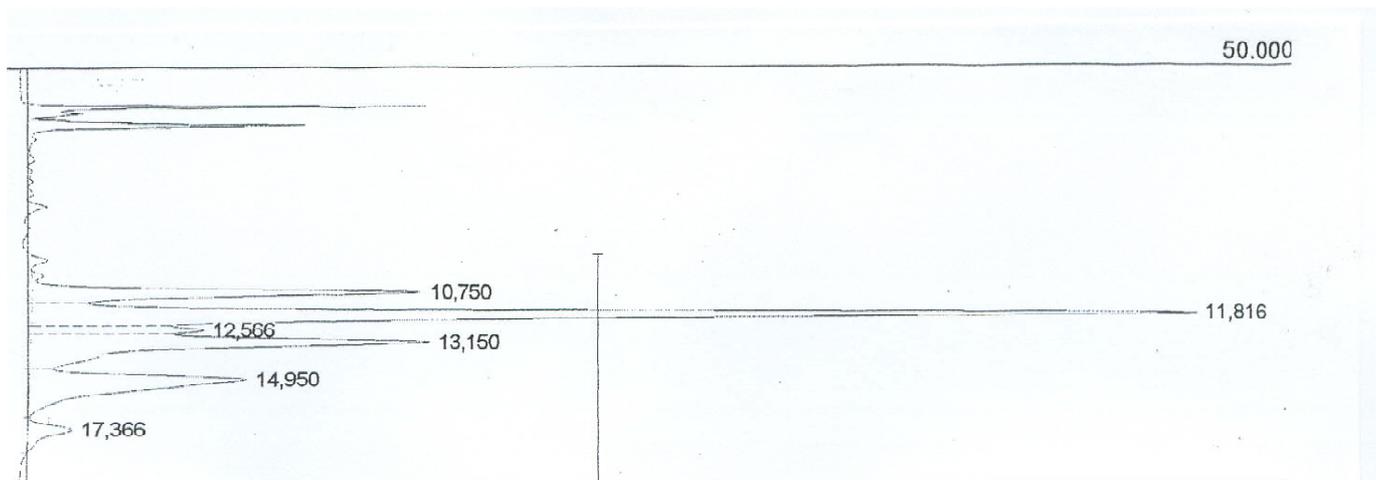


Figura 28: Cromatograma obtido a 300bar e 40°C

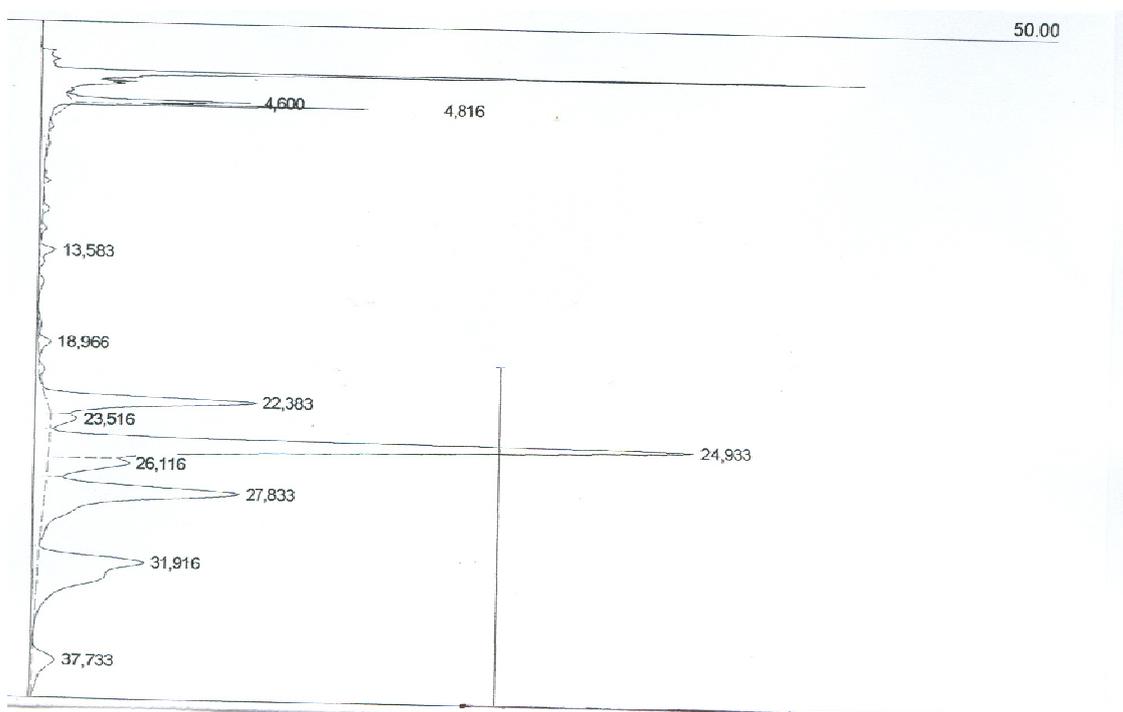


Figura 29: Cromatograma obtido a 300bar e 50°C

ANEXO B – Resultados das curvas ajustadas pelo SAS

ANEXO B1 - EXPERIMENTO REALIZADO A 100BAR, 30°C

The NLIN Procedure
 Dependent Variable next
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase					Sum of Squares
Iter	b0	b1	b2	knot1	
0	-0.0271	0.000810	-0.00034	480.0	0.8694
1	-0.0614	0.00175	-0.00162	493.1	0.0285
2	-0.0614	0.00175	-0.00162	482.8	0.0279

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	2
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.021014
Object	0.019791
Objective	0.02791
Observations Read	17
Observations Used	17
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	4	3.0865	0.7716	252.86	<.0001
Residual	13	0.0279	0.00215		
Uncorrected Total	17	3.1145			
Corrected Total	16	1.6565			

The NLIN Procedure

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	-0.0614	0.0176	-0.0995	-0.0233
b1	0.00175	0.000079	0.00158	0.00193
b2	-0.00162	0.00109	-0.00399	0.000746
knot1	482.8	55.4760	362.9	602.6

Approximate Correlation Matrix

	b0	b1	b2	knot1
b0	1.0000000	-0.7345519	0.0530829	0.1160803
b1	-0.7345519	1.0000000	-0.0722657	-0.2810173
b2	0.0530829	-0.0722657	1.0000000	-0.8550984
knot1	0.1160803	-0.2810173	-0.8550984	1.0000000

Obs	tmin	mext	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	0	-0.06138	0.061379
2	10	0.0029	0	-0.04383	0.046731
3	20	0.0035	0	-0.02628	0.029783
4	30	0.0040	0	-0.00874	0.012736
5	45	0.0132	0	0.01759	-0.004386
6	55	0.0263	0	0.03513	-0.008834
7	85	0.0830	0	0.08778	-0.004777
8	115	0.0912	0	0.14042	-0.049221
9	145	0.1399	0	0.19306	-0.053164
10	175	0.1878	0	0.24571	-0.057908
11	235	0.2906	0	0.35099	-0.060394
12	295	0.4189	0	0.45628	-0.037381
13	355	0.6353	0	0.56157	0.073732
14	415	0.7063	0	0.66685	0.039445
15	475	0.7844	0	0.77214	0.012258
16	525	0.7915	45	0.79150	0.000000
17	585	0.7996	105	0.79960	-0.000000

30oC, 100bar

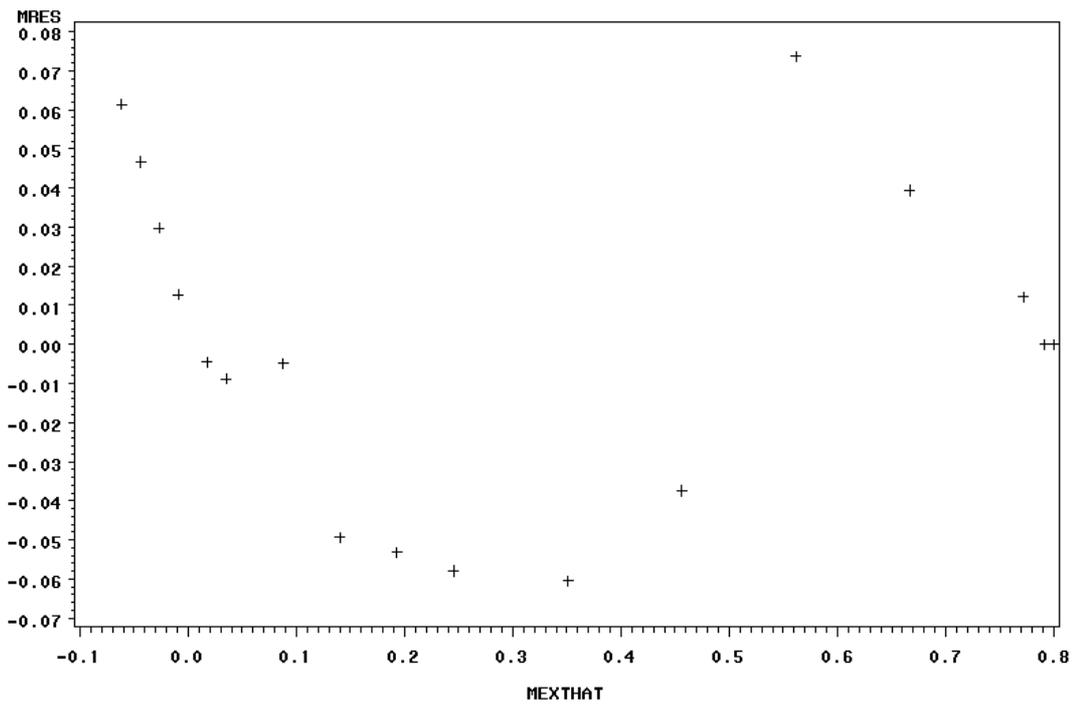


Figura 30: Gráfico de dispersão: 100bar e 30°C

30oC, 100bar

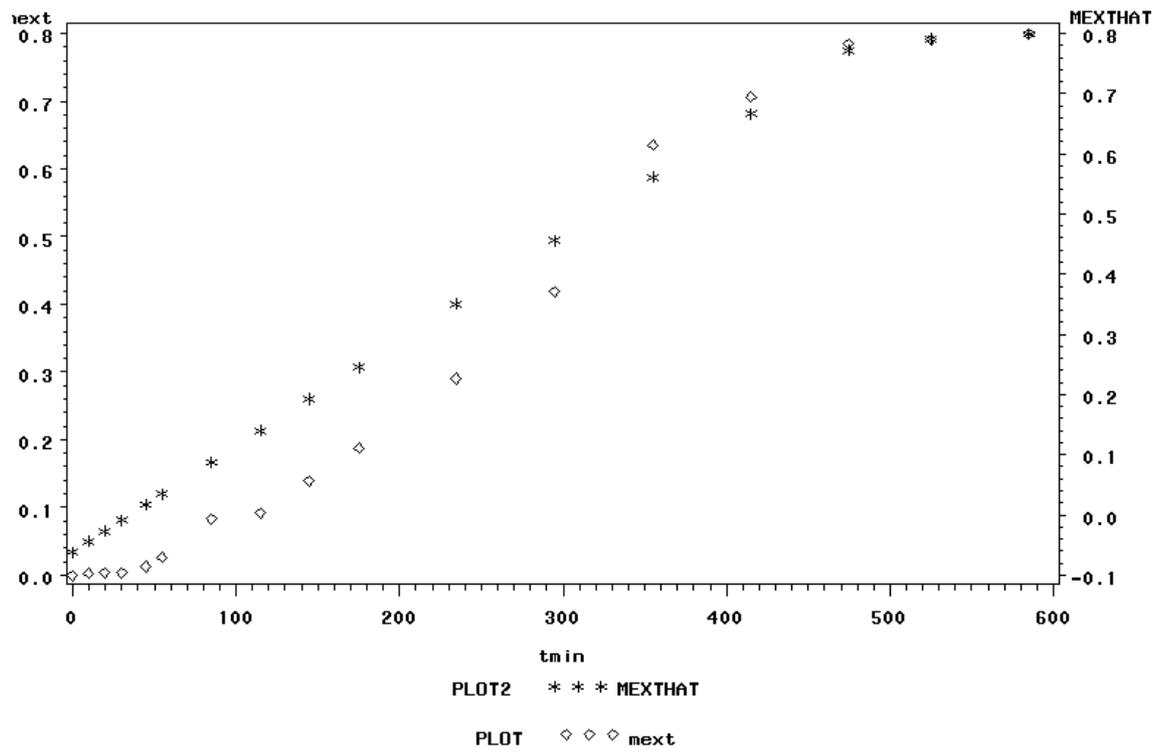


Figura 31: Gráfico de ajuste: 100bar e 30°C

ANEXO B2 - EXPERIMENTO REALIZADO A 100BAR, 50°C

The NLIN Procedure
Dependent Variable next
Method: Gauss-Newton

Iterative Phase					
Iter	b0	b1	b2	knot1	Sum of Squares
0	-0.0271	0.000810	-0.00034	250.0	0.5317
1	0.1273	0.00115	-0.00092	88.3138	0.0780
2	0.1066	0.00186	-0.00159	54.6040	0.0736
3	0.0599	0.00364	-0.00328	42.3292	0.0294
4	0.0239	0.00541	-0.00499	40.3722	0.00362
5	0.0222	0.00549	-0.00507	41.0128	0.00331
6	0.0222	0.00549	-0.00507	41.0037	0.00331

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	6
Subiterations	2
Average Subiterations	0.333333
R	4.657E-7
PPC(knot1)	4.116E-8
RPC(knot1)	0.000221
Object	6.291E-6
Objective	0.003306
Observations Read	16
Observations Used	16
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	4	1.2636	0.3159	220.11	<.0001
Residual	12	0.00331	0.000275		
Uncorrected Total	16	1.2669			

The NLIN Procedure

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	0.0222	0.0129	-0.00577	0.0503
b1	0.00549	0.000525	0.00434	0.00663
b2	-0.00507	0.000526	-0.00621	-0.00392
knot1	41.0037	3.0844	34.2833	47.7242

Approximate Correlation Matrix

	b0	b1	b2	knot1
b0	1.0000000	-0.8164966	0.8142759	0.3017760
b1	-0.8164966	1.0000000	-0.9972803	-0.7054833
b2	0.8142759	-0.9972803	1.0000000	0.6728125
knot1	0.3017760	-0.7054833	0.6728125	1.0000000

Obs	tmin	mext	ALI	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	0	0.02224	-0.022240
2	10	0.0843	0	0.07712	0.007180
3	20	0.1639	0	0.13200	0.031900
4	30	0.1905	0	0.18688	0.003620
5	40	0.2213	0	0.24176	-0.020460
6	50	0.2380	0	0.25106	-0.013065
7	60	0.2510	10	0.25528	-0.004285
8	90	0.2703	40	0.26794	0.002355
9	120	0.2769	70	0.28060	-0.003704
10	150	0.2905	100	0.29326	-0.002764
11	180	0.3158	130	0.30592	0.009876
12	210	0.3246	160	0.31858	0.006016
13	270	0.3537	220	0.34390	0.009797
14	330	0.3893	280	0.36922	0.020077
15	390	0.3915	340	0.39454	-0.003042
16	450	0.3986	400	0.41986	-0.021262

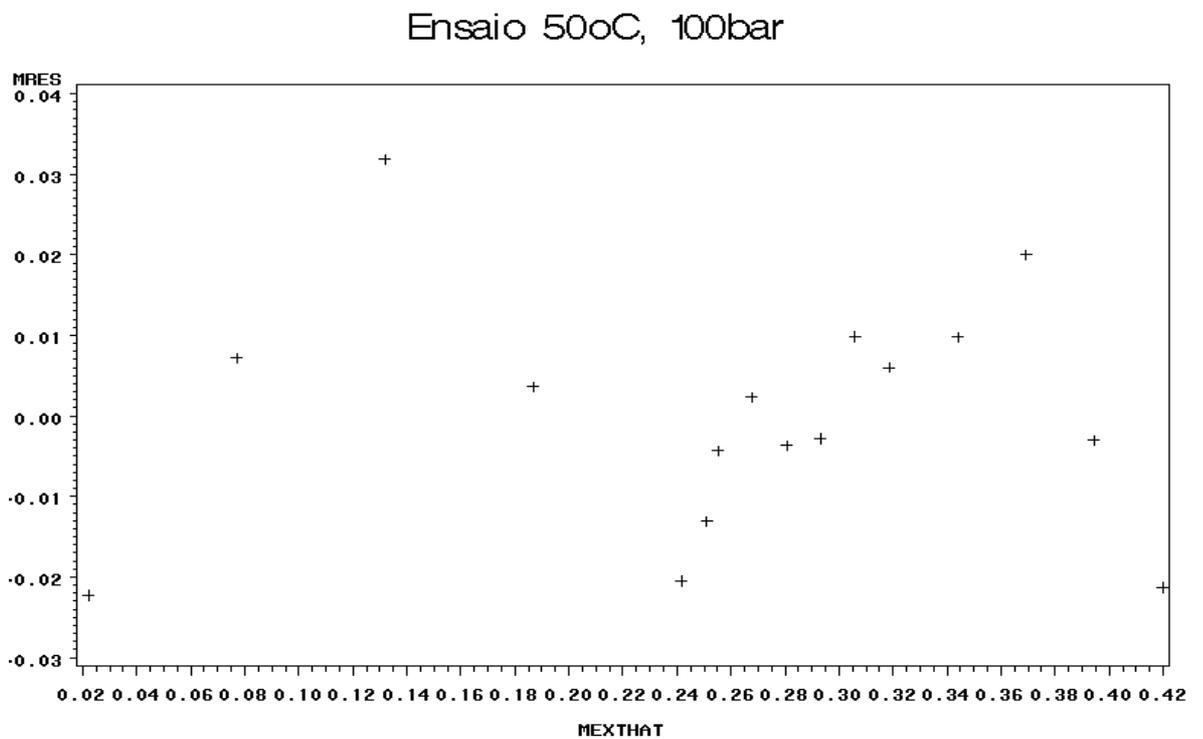


Figura 32: Gráfico de dispersão: 100bar e 50°C

Ensaio 50oC, 100bar

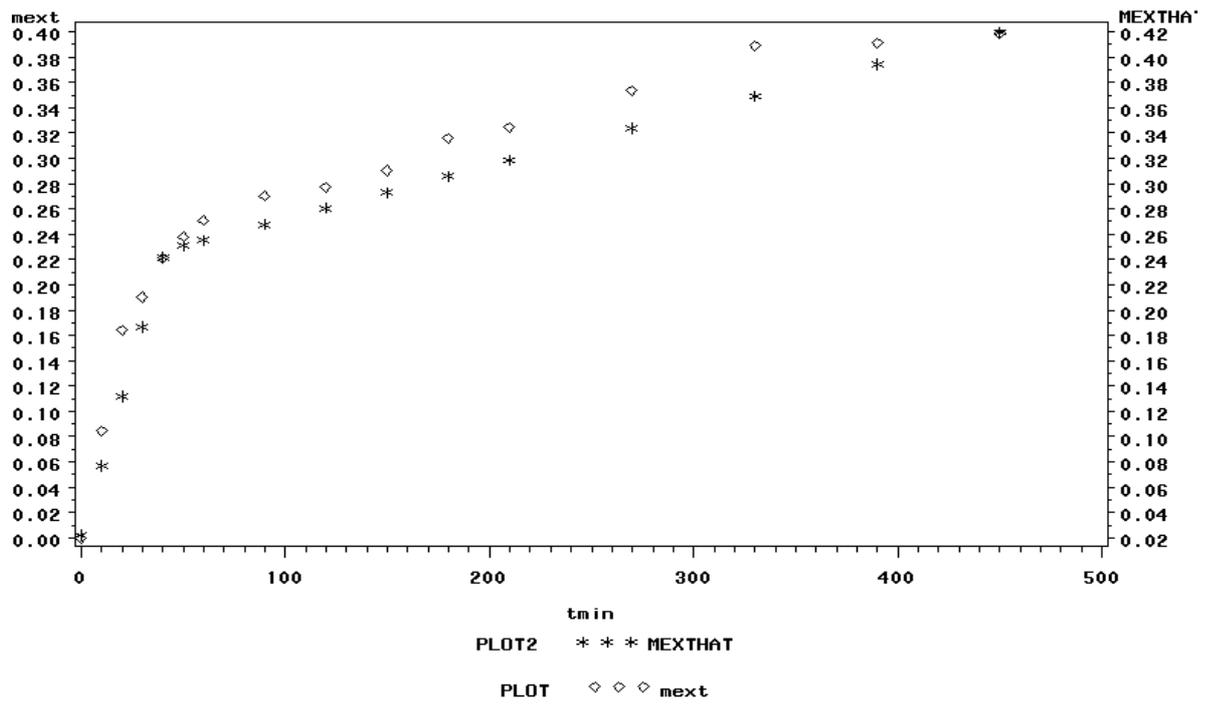


Figura 33: Gráfico de ajuste: 100bar e 50°C.

ANEXO B3 - EXPERIMENTO REALIZADO A 200BAR E 30°C.

The NLIN Procedure
 Dependent Variable: next
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase					
Iter	b0	b1	b2	knot1	Sum of Squares
0	-0.0271	0.000810	-0.00034	431.0	40.9944
1	-0.0589	0.00660	-0.00547	444.3	0.0735
2	-0.0589	0.00660	-0.00547	431.8	0.0596

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	2
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.028025
Object	0.189105
Objective	0.059586
Observations Read	15
Observations Used	15
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	4	52.6197	13.1549	1014.08	<.0001
Residual	11	0.0596	0.00542		
Uncorrected Total	15	52.6792			
Corrected Total	14	16.5391			

The NLIN Procedure

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	-0.0589	0.0367	-0.1397	0.0219
b1	0.00660	0.000154	0.00626	0.00694
b2	-0.00547	0.00116	-0.00803	-0.00290
knot1	431.8	19.2379	389.5	474.2

Approximate Correlation Matrix

	b0	b1	b2	knot1
b0	1.0000000	-0.8153634	0.1079141	0.1670175
b1	-0.8153634	1.0000000	-0.1323510	-0.3483010
b2	0.1079141	-0.1323510	1.0000000	-0.7680012
knot1	0.1670175	-0.3483010	-0.7680012	1.0000000

Obs	tmin	mext	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	8	-0.05892	0.05892
2	30	0.2754	8	0.13896	0.13644
3	60	0.3191	8	0.33683	-0.01773
4	90	0.5204	8	0.53471	-0.01431
5	120	0.6491	8	0.73258	-0.08348
6	150	0.8572	8	0.93046	-0.07326
7	180	1.0383	8	1.12833	-0.09003
8	240	1.5093	8	1.52408	-0.01478
9	300	1.9473	8	1.91984	0.02746
10	350	2.1897	8	2.24963	-0.05993
11	390	2.6181	8	2.51346	0.10464
12	420	2.7374	8	2.71134	0.02606
13	460	2.8145	29	2.82121	-0.00671
14	510	2.8928	79	2.87770	0.01510
15	550	2.9145	119	2.92289	-0.00839

30oC, 200bar

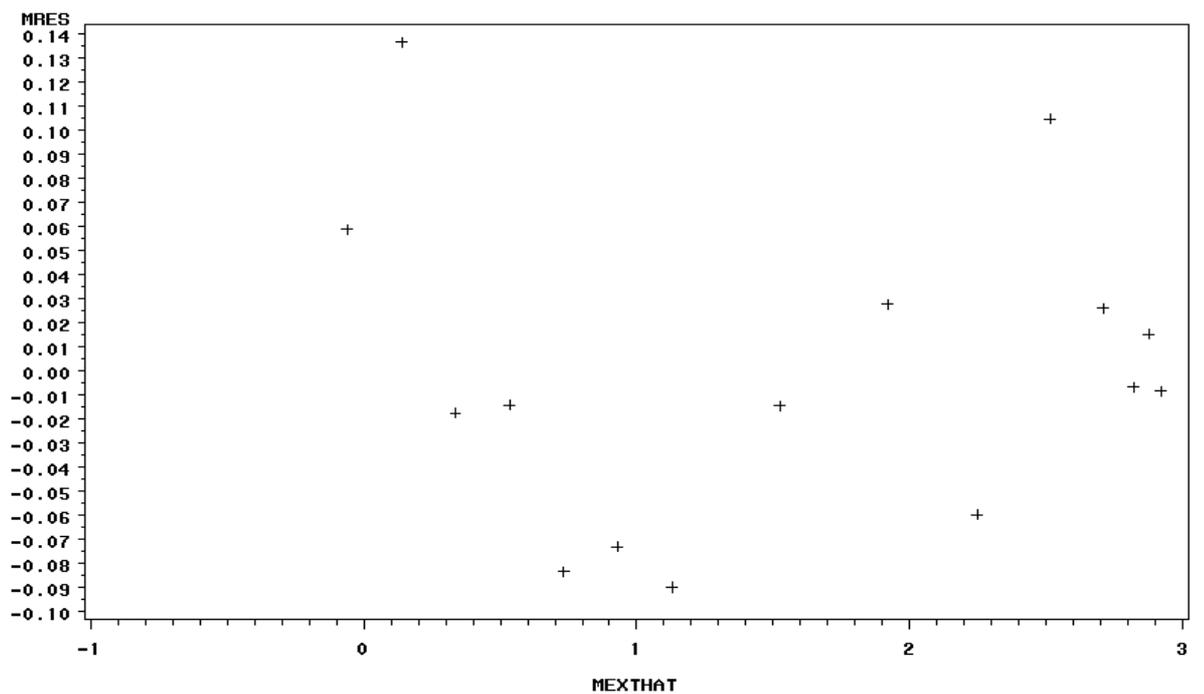


Figura 34: Gráfico de dispersão: 200bar e 30°C

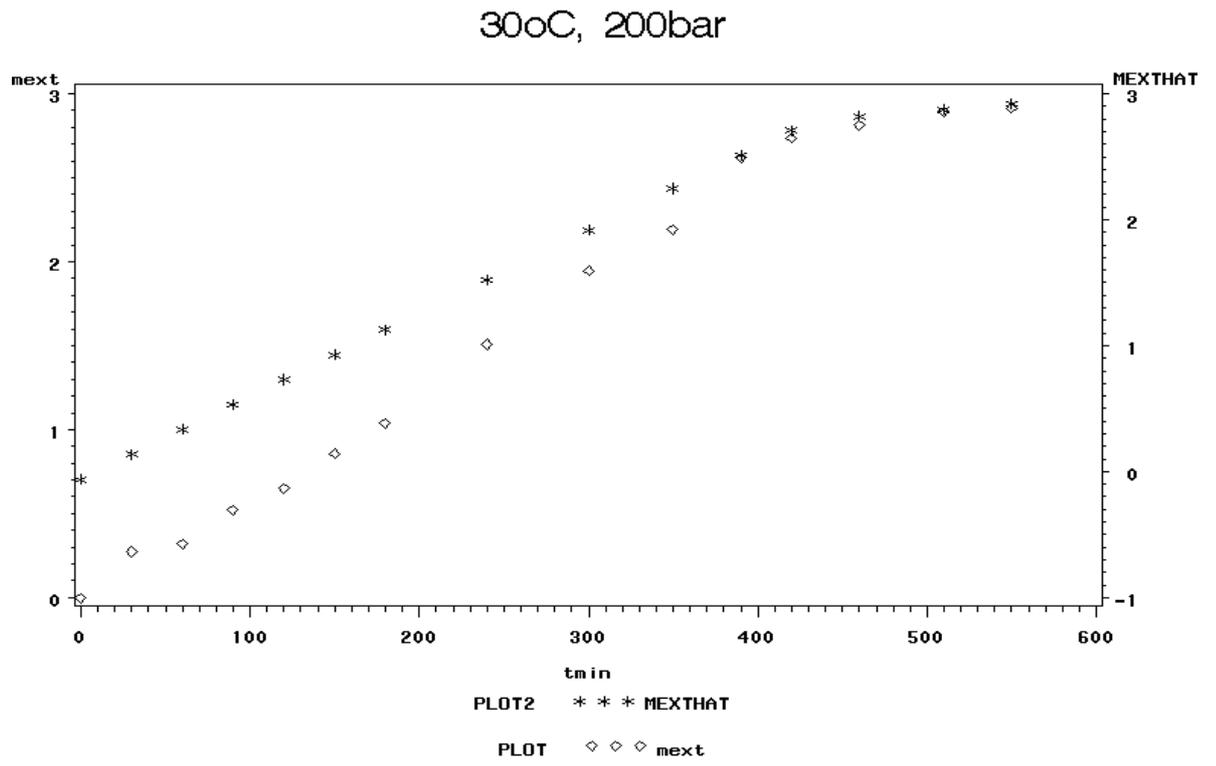


Figura 35: Gráfico de ajuste: 200bar e 30°C

ANEXO B4 - EXPERIMENTO REALIZADO A 200BAR, 50°C

The NLIN Procedure
 Dependent Variable next
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase

Iter	b0	b1	b2	knot1	Sum of Squares
0	-0.0271	0.000810	-0.00034	384.0	95.7989
1	0.2823	0.00877	-0.00700	390.4	0.2140
2	0.2823	0.00877	-0.00700	384.3	0.2050

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	2
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.015526
Object	0.042088
Objective	0.204968
Observations Read	15
Observations Used	15
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	4	112.9	28.2205	463.10	<.0001
Residual	11	0.2050	0.0186		
Uncorrected Total	15	113.1			
Corrected Total	14	26.0926			

The NLIN Procedure

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	0.2823	0.0724	0.1230	0.4417
b1	0.00877	0.000357	0.00798	0.00955
b2	-0.00700	0.00118	-0.00961	-0.00439
knot1	384.3	20.7869	338.6	430.1

Approximate Correlation Matrix

	b0	b1	b2	knot1
b0	1.0000000	-0.8027512	0.2415802	0.2582915
b1	-0.8027512	1.0000000	-0.3009404	-0.5420593
b2	0.2415802	-0.3009404	1.0000000	-0.4711097
knot1	0.2582915	-0.5420593	-0.4711097	1.0000000

Obs	tmin	mext	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	3	0.28234	-0.28234
2	30	0.4382	3	0.54532	-0.10712
3	60	0.9791	3	0.80829	0.17081
4	90	1.2490	3	1.07127	0.17773
5	120	1.4621	3	1.33425	0.12785
6	150	1.6544	3	1.59723	0.05717
7	210	2.0510	3	2.12319	-0.07219
8	270	2.7313	3	2.64915	0.08215
9	330	3.0993	3	3.17511	-0.07581
10	370	3.4475	3	3.52575	-0.07825
11	400	3.6126	16	3.67888	-0.06628
12	430	3.7839	46	3.73179	0.05211
13	460	3.8215	76	3.78470	0.03680
14	510	3.8823	126	3.87289	0.00941
15	550	3.9114	166	3.94344	-0.03204

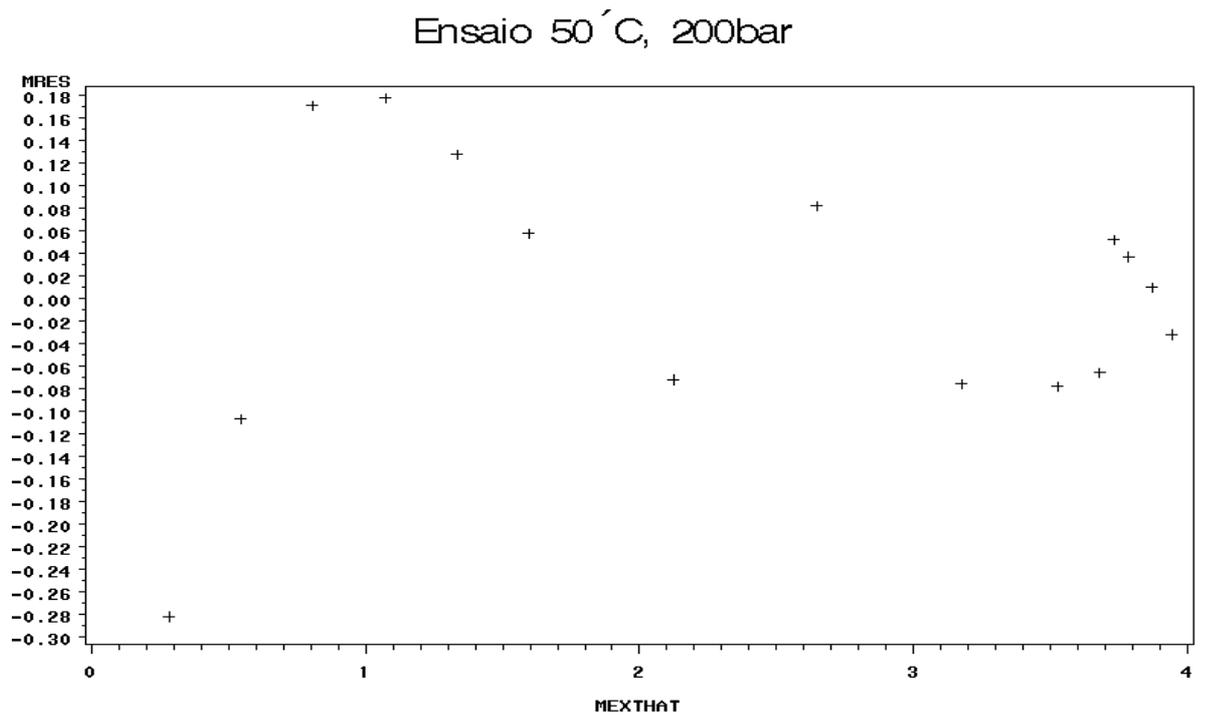


Figura 36: Gráfico de dispersão: 200bar e 50°C

Ensaio 50 °C, 200bar

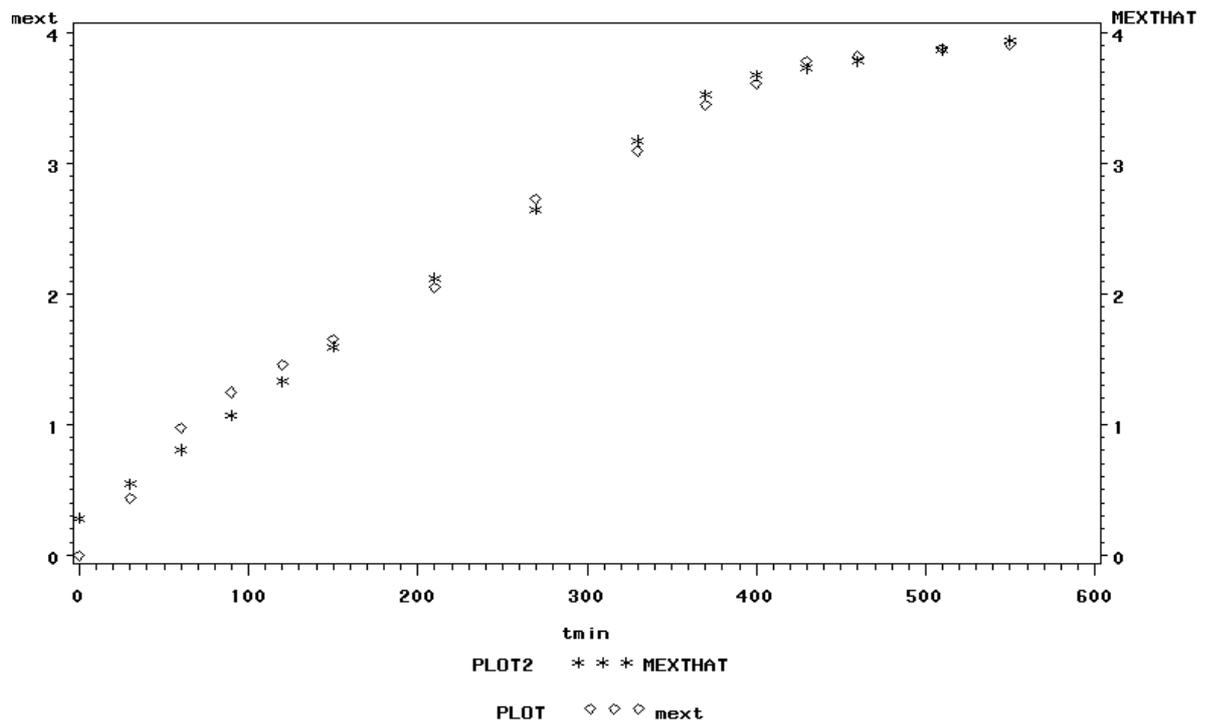


Figura 37: Gráfico de ajuste: 200bar e 50°C.

ANEXO B5 - EXPERIMENTO REALIZADO A 300BAR, 30°C.

The NLIN Procedure
 Dependent Variable: mext
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase					
Iter	b0	b1	b2	knot1	Sum of Squares
0	-0.0271	0.000810	-0.00034	479.0	357.3
1	-0.2393	0.0146	-0.0144	515.3	1.5097
2	-0.2393	0.0146	-0.0144	479.9	0.7298

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	2
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.068749
Object	0.516581
Objective	0.729813
Observations Read	29
Observations Used	29
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	4	399.2	99.7992	1753.15	<.0001
Residual	25	0.7298	0.0292		
Uncorrected Total	29	399.9			
Corrected Total	28	154.3			

The NLIN Procedure

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	-0.2393	0.0565	-0.3556	-0.1230
b1	0.0146	0.000246	0.0141	0.0151
b2	-0.0144	0.00203	-0.0186	-0.0102
knot1	479.9	16.5531	445.8	514.0

Approximate Correlation Matrix

	b0	b1	b2	knot1
b0	1.0000000	-0.8049333	0.0974981	0.1613296
b1	-0.8049333	1.0000000	-0.1211256	-0.3041073
b2	0.0974981	-0.1211256	1.0000000	-0.8032728
knot1	0.1613296	-0.3041073	-0.8032728	1.0000000

Obs	tmin	mext	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	9	-0.23927	0.23927
2	15	0.1000	9	-0.02018	0.12018
3	25	0.1619	9	0.12587	0.03603
4	35	0.2429	9	0.27193	-0.02903
5	45	0.4442	9	0.41799	0.02621
6	55	0.7611	9	0.56404	0.19706
7	65	0.8872	9	0.71010	0.17710
8	75	0.9881	9	0.85616	0.13194
9	85	1.0558	9	1.00221	0.05359
10	100	1.1992	9	1.22130	-0.02210
11	115	1.3424	9	1.44038	-0.09798
12	130	1.4859	9	1.65947	-0.17357
13	145	1.6482	9	1.87855	-0.23035
14	165	1.8408	9	2.17066	-0.32986
15	190	2.1624	9	2.53581	-0.37341
16	210	2.6579	9	2.82792	-0.17002
17	230	3.1592	9	3.12003	0.03917
18	250	3.5924	9	3.41214	0.18026
19	270	3.7016	9	3.70426	-0.00266
20	290	3.8255	9	3.99637	-0.17087
21	315	4.2085	9	4.36151	-0.15301
22	340	4.6921	9	4.72665	-0.03455
23	370	5.3220	9	5.16482	0.15718
24	400	5.6342	9	5.60299	0.03121
25	430	6.2684	9	6.04116	0.22724
26	460	6.6503	9	6.47933	0.17097
27	520	6.7769	41	6.77803	-0.00113
28	580	6.7931	101	6.79083	0.00227
29	640	6.8025	161	6.80363	-0.00113

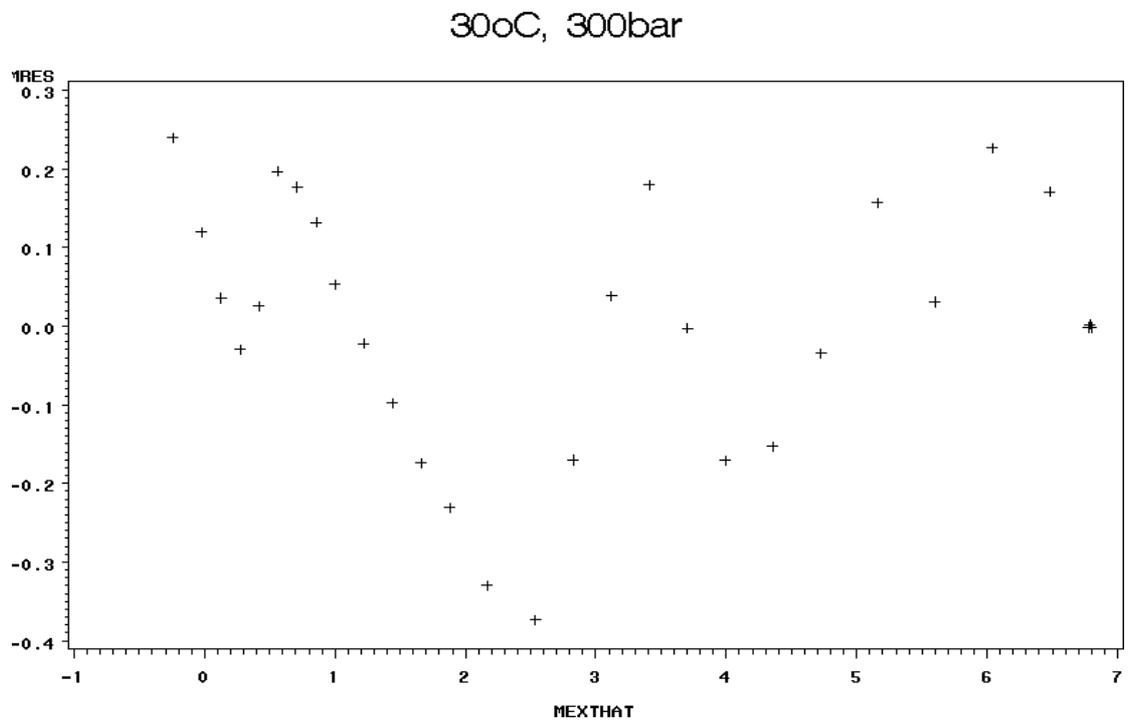


Figura 38: Gráfico de dispersão: 300bar e 30°C

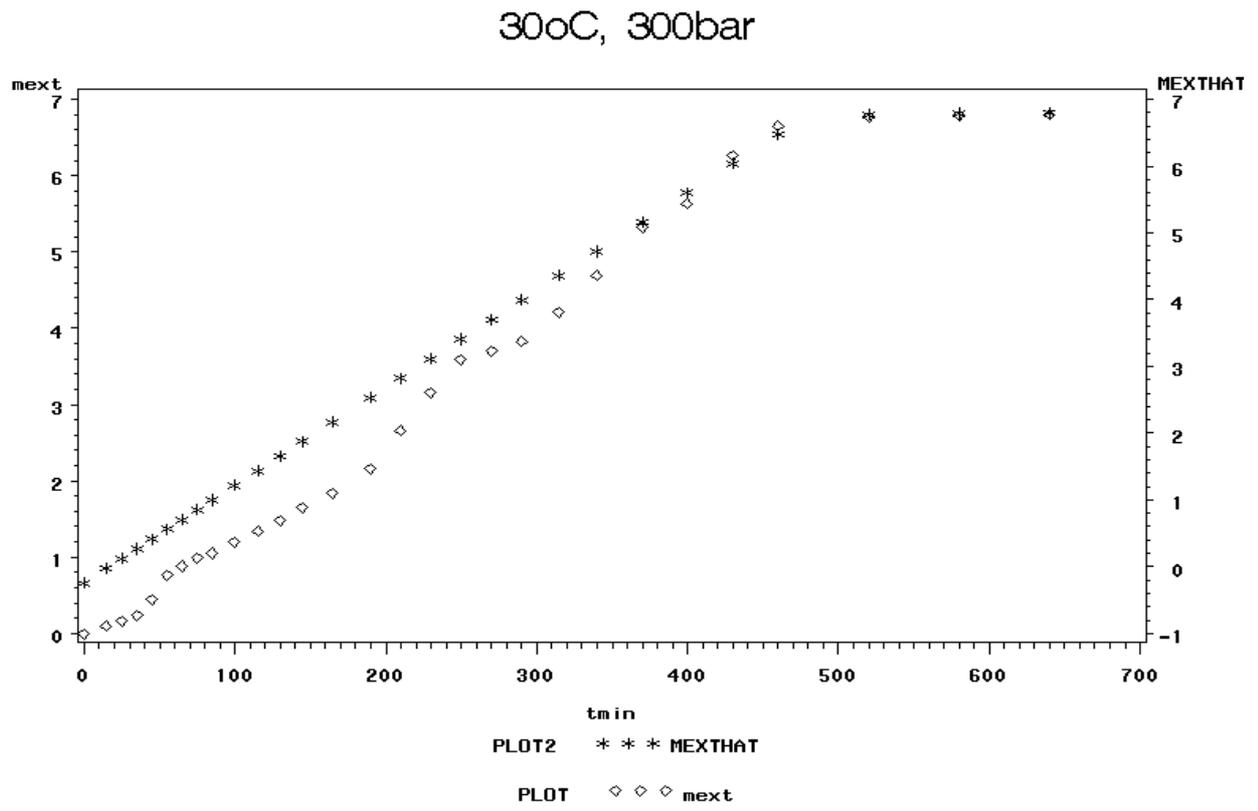


Figura 39: Gráfico de ajuste: 300bar, 30°C.

ANEXO B6 - EXPERIMENTO REALIZADO A 300BAR, 40°C.

The NLIN Procedure
 Dependent Variable next
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase

Iter	b0	b1	b2	knot1	Sum of Squares
0	-0.0271	0.000810	-0.00034	260.0	361.0
1	-0.2745	0.0268	-0.0226	447.2	59.5024
2	0.4854	0.0189	-0.0167	394.2	4.9582
3	0.2104	0.0214	-0.0174	317.0	2.1836
4	-0.2877	0.0270	-0.0227	243.4	1.2520
5	-0.2745	0.0268	-0.0226	262.7	0.3136
6	-0.2877	0.0270	-0.0227	260.7	0.3107
7	-0.2877	0.0270	-0.0227	260.8	0.3107

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	7
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.00005
Object	1.428E-6
Objective	0.310748
Observations Read	13
Observations Used	13
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	4	385.9	96.4713	1044.33	<.0001
Residual	9	0.3107	0.0345		
Uncorrected Total	13	386.2			
Corrected Total	12	108.5			

The NLIN Procedure

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	-0.2877	0.1127	-0.5428	-0.0327
b1	0.0270	0.000797	0.0252	0.0288
b2	-0.0227	0.00126	-0.0256	-0.0199
knot1	260.8	10.3770	237.3	284.2

Approximate Correlation Matrix

	b0	b1	b2	knot1
b0	1.0000000	-0.8126650	0.5128361	0.2380065
b1	-0.8126650	1.0000000	-0.6310547	-0.4927968
b2	0.5128361	-0.6310547	1.0000000	-0.2669501
knot1	0.2380065	-0.4927968	-0.2669501	1.0000000

Obs	tmin	mext	ALI	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	8	-0.28775	0.28775
2	30	0.4327	8	0.52165	-0.08895
3	60	1.2674	8	1.33104	-0.06364
4	90	2.1162	8	2.14043	-0.02423
5	120	2.6903	8	2.94982	-0.25952
6	160	3.8303	8	4.02901	-0.19871
7	200	5.4198	8	5.10820	0.31160
8	260	6.7627	8	6.72699	0.03571
9	320	7.0122	60	7.00042	0.01178
10	380	7.2244	120	7.25680	-0.03240
11	440	7.4973	180	7.51318	-0.01588
12	500	7.8514	240	7.76956	0.08184
13	560	7.9806	300	8.02594	-0.04534

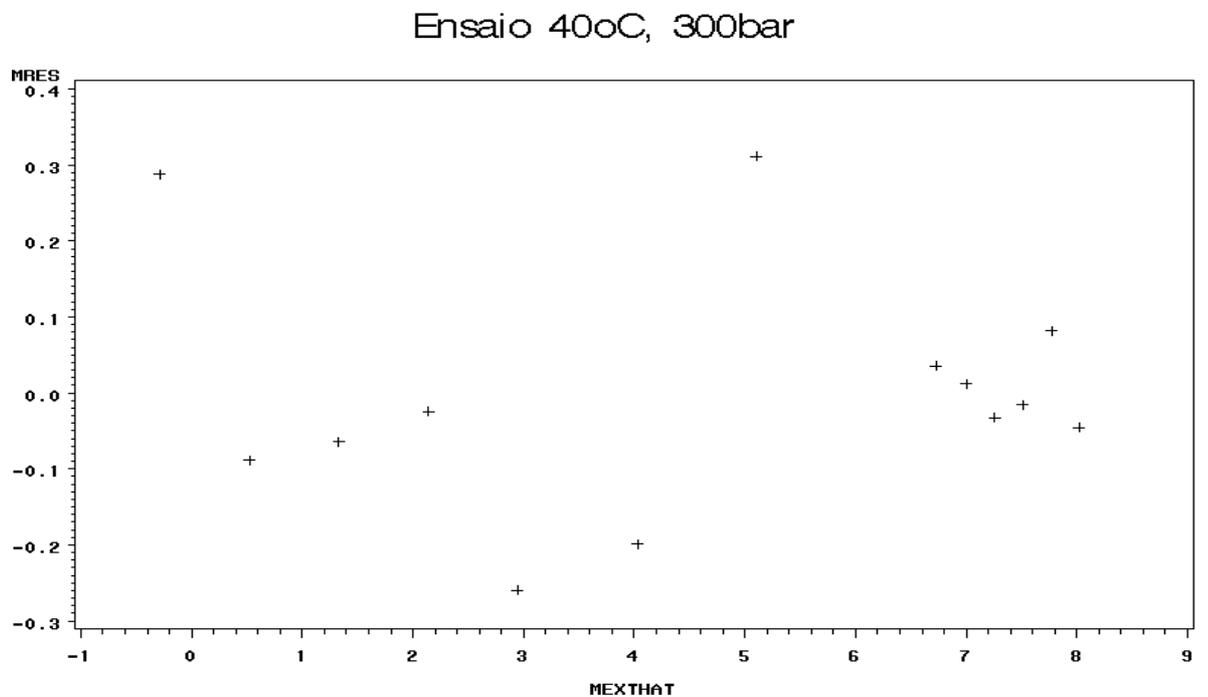


Figura 40: Gráfico de dispersão: 300bar e 40°C

Ensaio 40oC, 300bar

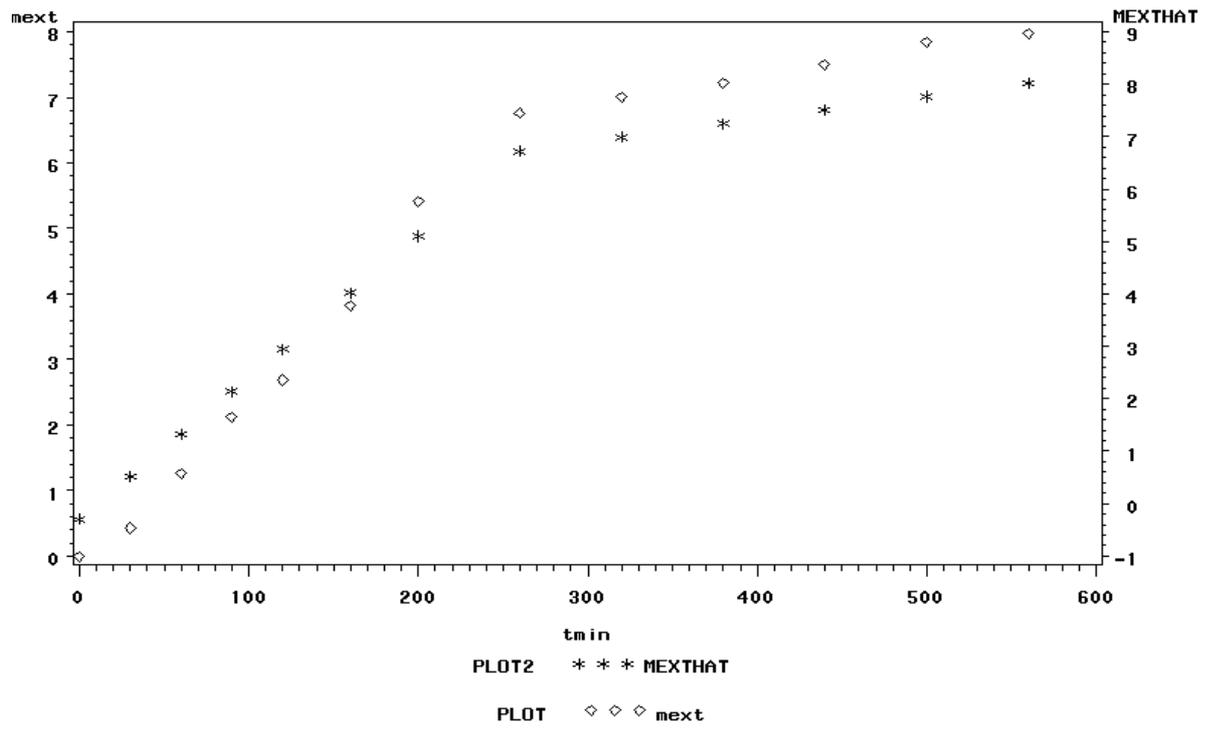


Figura 41: Gráfico de ajuste: 300bar, 40°C

ANEXO B7 - EXPERIMENTO REALIZADO A 300BAR, 50°C.

The NLIN Procedure
 Dependent Variable next
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase					
Iter	b0	b1	b2	knot1	Sum of Squares
0	-0.0271	0.000810	-0.00034	226.0	201.7
1	-0.4025	0.0248	-0.0202	246.8	1.8490
2	-0.4025	0.0248	-0.0202	226.4	0.9906

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	2
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.083015
Object	0.464254
Objective	0.990575
Observations Read	15
Observations Used	15
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Regression	4	215.6	53.8898	298.72	<.0001
Residual	11	0.9906	0.0901		
Uncorrected Total	15	216.5			
Corrected Total	14	81.6930			

The NLIN Procedure

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	-0.4025	0.1592	-0.7529	-0.0520
b1	0.0248	0.00158	0.0213	0.0283
b2	-0.0202	0.00262	-0.0260	-0.0144
knot1	226.4	18.8761	184.8	267.9

Approximate Correlation Matrix

	b0	b1	b2	knot1
b0	1.0000000	-0.8030042	0.4832459	0.3345546
b1	-0.8030042	1.0000000	-0.6017975	-0.6011584
b2	0.4832459	-0.6017975	1.0000000	-0.1758489
knot1	0.3345546	-0.6011584	-0.1758489	1.0000000

Obs	tmin	mext	ALI	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	4	-0.40245	0.40245
2	15	0.2251	4	-0.03017	0.25527
3	30	0.4038	4	0.34211	0.06169
4	45	0.5621	4	0.71440	-0.15230
5	60	0.7463	4	1.08668	-0.34038
6	80	1.1060	4	1.58306	-0.47706
7	100	1.6457	4	2.07944	-0.43374
8	130	3.1064	4	2.82401	0.28239
9	160	3.8984	4	3.56858	0.32982
10	190	4.3850	4	4.31314	0.07186
11	250	5.2643	24	5.32415	-0.05985
12	310	5.6691	84	5.60010	0.06900
13	355	5.8419	129	5.80705	0.03485
14	400	6.0100	174	6.01401	-0.00401
15	430	6.1120	204	6.15198	-0.03998

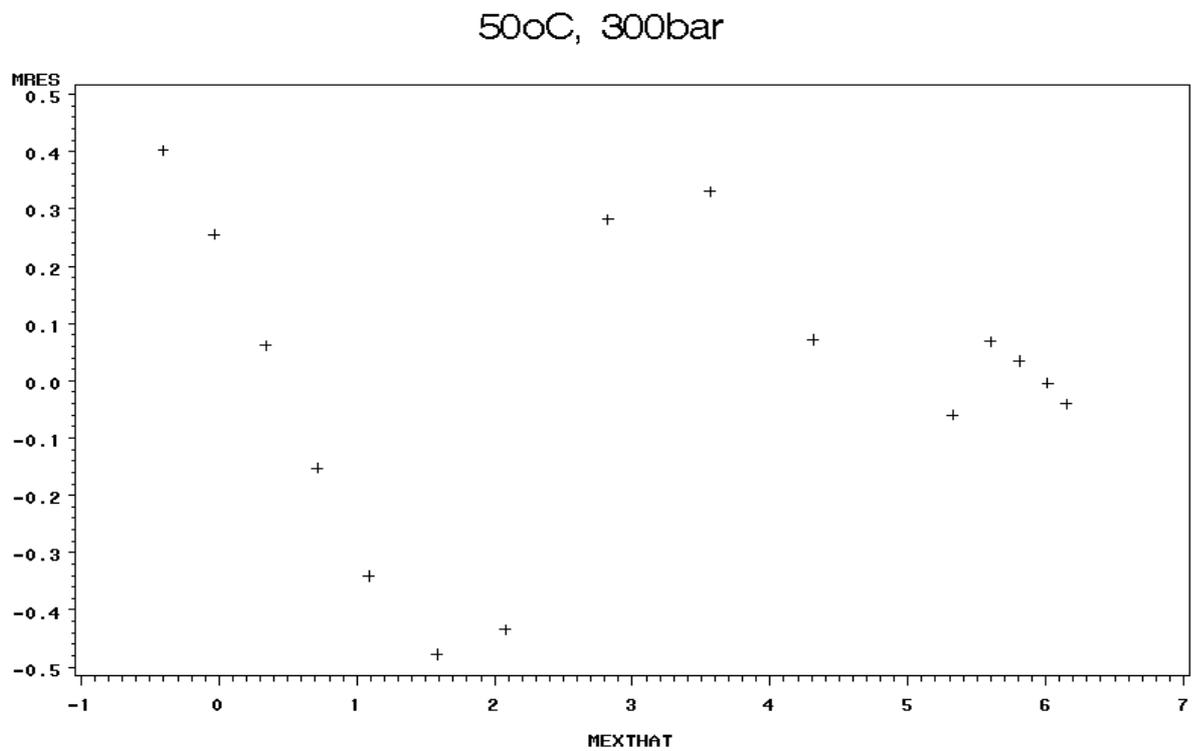


Figura 42: Gráfico de ajuste: 300bar e 50°C

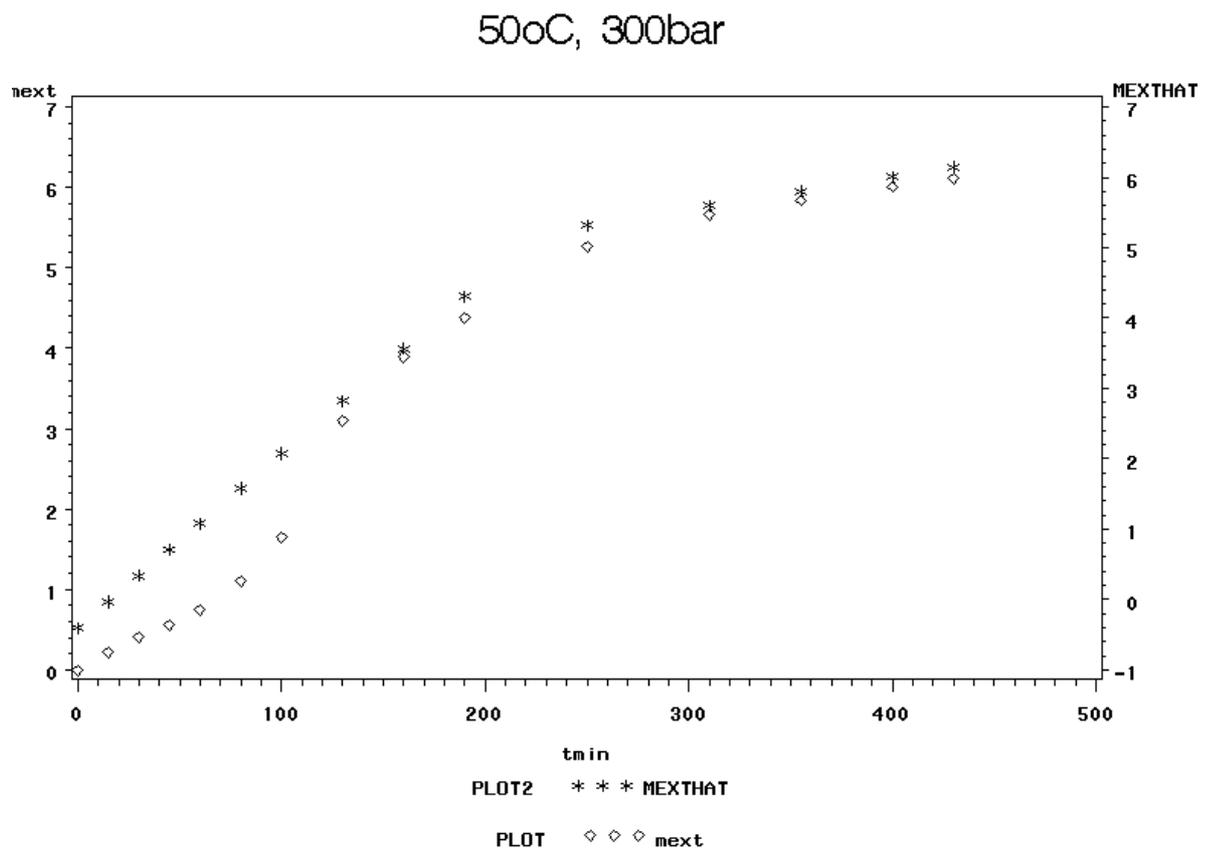


Figura 43: Gráfico de ajuste: 300bar, 50°C.

ANEXO C - Equações intermediárias para a aplicação do modelo descrito por (SOVOVÁ, 1994)

Com base nas equações 3.2 e 3.3 descritas na seção 3.9.1 referente às equações de balanço de massa na fase sólida e fluida e as considerações das condições iniciais e de contorno a aplicação do modelo de transferência de massa descrito, implica no conhecimento prévio do teor de soluto extraível pelo solvente.

Assim, o teor de óleo disponível é definido como o teor inicial de óleo no sólido (O) igual a soma do óleo de fácil acesso (P), que se encontra na superfície do sólido e o óleo de difícil acesso (K), no interior da partícula, conforme equação 9.1.

$$O = P + K \quad \text{Eq. 9.1}$$

A concentração de soluto na fase sólida é descrita através do teor de sólidos totais livre de soluto, ou sólido inerte (N), através das relações:

$$X_o = \frac{O}{N}; \quad X_K = \frac{K}{N}; \quad X_P = \frac{P}{N} \quad \text{Eq. 9.2}$$

SOVOVÁ (1994), resolveu as equações 3.2 e 3.3 da seção 3.9.1, utilizando as condições de contorno e as equações 9.1 e 9.2 descrevendo as equações 3.5 a 3.7 da seção 3.9.1. com as seguintes restrições:

Nas três equações do modelo a quantidade Z é diretamente proporcional ao coeficiente de transferência de massa da fase fluida, indicando um parâmetro pra a etapa CER:

$$Z = \frac{N \cdot k_{ya} \cdot \rho_{CO_2}}{Q_{CO_2} \cdot (1 - \varepsilon) \rho_s} \quad \text{Eq. 9.3}$$

Para a solução do modelo, é necessário o conhecimento dos seguintes parâmetros (YODA, 2001):

M_{CER} = taxa de extração na etapa CER (kg/s);

Y_{CER} = razão mássica do soluto na fase supercrítica na saída da coluna na etapa CER (kg extrato/kg CO₂);

t_{CER} = duração da etapa CER (s).

Descrito pelo ajuste de duas retas sob a curva de extração (massa de óleo acumulada versus tempo de extração) com o auxílio do pacote estatístico SAS. O parâmetro M_{CER} é o valor da tangente ao período CER e, a partir do mesmo obtêm-se o valor de Y_{CER} (concentração de soluto na fase solvente na etapa CER) através da equação:

$$Y_{CER} = \frac{M_{CER}}{Q_{CO_2}} \quad \text{Eq. 9.4}$$

Onde: Q_{CO_2} é a vazão do solvente (kg/s).

As demais restrições e definições são descritas:

$$t_{CER} = \frac{X_0 - X_k}{Y^* \cdot Z} \cdot \frac{N}{Q_{CO_2}} \quad \text{Eq. 9.5}$$

$$X_p = X_0 - X_k \quad \text{Eq. 9.6}$$

$$X_k = X_0 - X_p \quad \text{Eq. 9.7}$$

$$\frac{z_W}{Z} = \frac{Y^*}{WX_0} \ln \left\{ \frac{X_0 \cdot \exp\left[\left(\frac{W \cdot Q_{CO_2}}{N}\right)(t - t_{CER})\right] - X_k}{X_0 - X_k} \right\} \quad \text{Eq. 9.8}$$

$$W = \frac{N \cdot k_{Xa}}{Q_{CO_2} \cdot (1 - \varepsilon)} = k \frac{ZY^*}{X_k} \quad \text{Eq. 9.9}$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{N}{Q_{CO_2} \cdot W} \ln \left[\frac{X_k + (X_0 - X_k) \cdot \exp(WX_0/Y^*)}{X_0} \right] \quad \text{Eq. 9.10}$$

onde: m_{extr} é a massa de extrato (kg), t_{CER} é a duração da etapa constante de extração (s), N é a massa de matéria-prima livre de soluto (kg), Y^* é a solubilidade (kg/kg), Q_{CO_2} é a vazão média do solvente (kg/s), t_{FER} é o período de taxa decrescente de extração (s), X_0 é a razão mássica inicial de soluto na fase sólida, X_k é a razão mássica de soluto no interior de células intactas.

ANEXO D - MODELAGEM DA CURVA DE EXTRAÇÃO**ANEXO D1 - Curva modelada para o experimento realizado nas condições de 200bar, 30°C e 5g/min.**

MODELO MATEMATICO SOVOVA

 $X_o = 0.1210$

Area da Seção Transversal do Extrator: 0.00032749

Dy: 0.01523

KYA: 0.0044322

Z: 0.073351

Xp: 0.094096

Xk: 0.026904

DX: 0.0605

Deltay: 0.01523

KXA: 0.00075905

W: 0.018466

tfer: 463.9549

tempo: 0 30 60 90 120 150 180 240 300 350 390 420 460 510 550

mextr:	0	0.16868	0.33736	0.50604	0.67472	0.8434	1.0121	
	1.3494	1.6868	1.9679	2.1928	2.3615	2.5463	2.6552	2.7295

MODELO MATEMATICO SOVOVA

$X_o = 0.4100$

Area da Seção Transversal do Extrator: 0.00032749

Dy: 0.01523

KYA: 0.0044322

Z: 0.057919

$X_p = 0.094096$

$X_k = 0.3159$

DX: 0.205

Deltay: 0.01523

KXA: 0.00022401

W: 0.0043031

tfer: 457.8998

tempo: 0 30 60 90 120 150 180 240 300 350 390 420 460 510 550

mextr:	0	0.13421	0.26842	0.40264	0.53685	0.67106	0.80527	
	1.0737	1.3421	1.5658	1.7448	1.879	2.0884	2.4021	2.6426

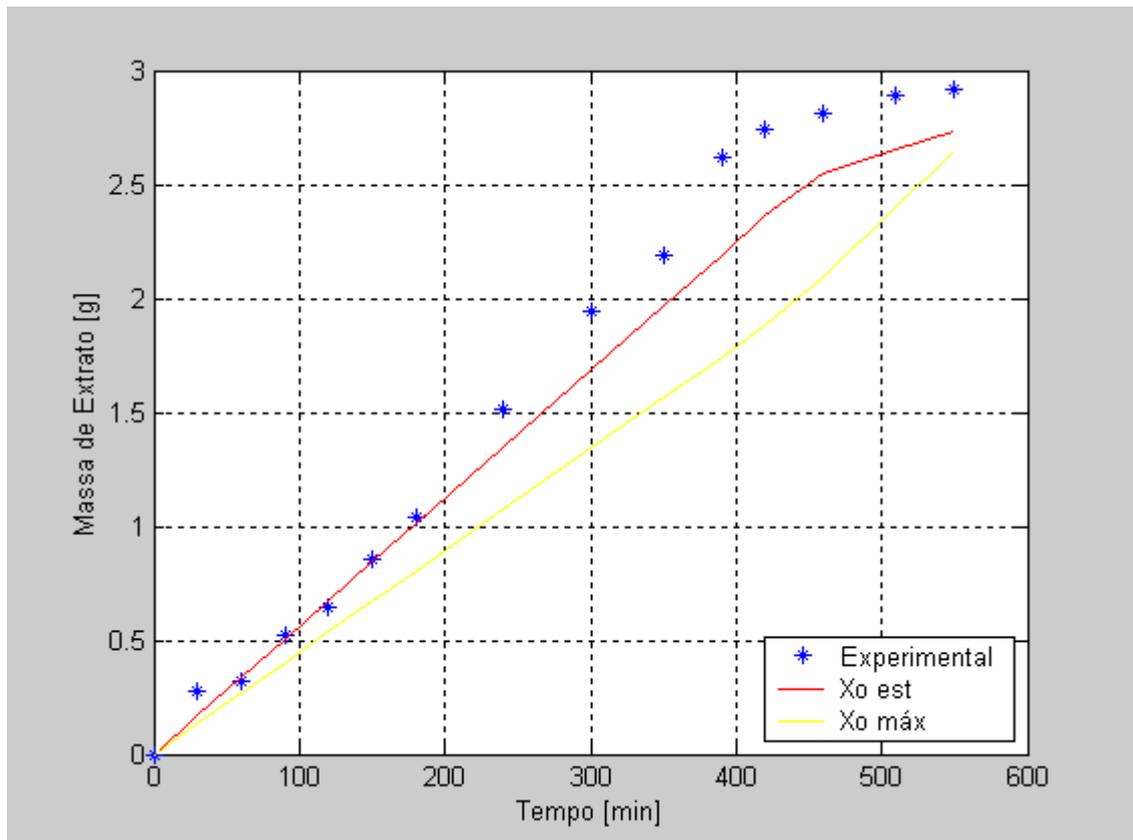


Figura 44: Dados experimentais e curva gerada pelo modelo: 200bar, 30°C e 5g/min.

ANEXO D2 - Curva modelada para o experimento realizado nas condições de 200bar, 50°C e 5g/min.

MODELO MATEMATICO SOVOVA

$$X_o = 0.1694$$

$$\text{Area da Seção Transversal do Extrator: } 0.00032749$$

$$D_y: 0.015006$$

$$K_{YA}: 0.0067851$$

$$Z: 0.094934$$

$$X_p: 0.11294$$

Xk: 0.056456

DX: 0.0847

Deltay: 0.015006

KXA: 0.00072044

W: 0.016819

tfer: 421.8499

tempo: 0 30 60 90 120 150 210 270 330 370 400 430 460 510 550

mextr: 0	0.216	0.432	0.64801	0.86401	1.08	1.512	1.944
2.376	2.664	2.8712	3.0202	3.1416	3.3203	3.4444	

MODELO MATEMATICO SOVOVA

Xo = .4100

Area da Seção Transversal do Extrator: 0.00032749

Dy: 0.015006

KYA: 0.0067851

Z: 0.078114

Xp: 0.11294

Xk: 0.29706

DX: 0.205

Deltay: 0.015006

KXA: 0.00029767

W: 0.0057179

tfer: 415.9572

tempo: 0 30 60 90 120 150 210 270 330 370 400 430 460 510 550

mextr: 0 0.17921 0.35842 0.53763 0.71684 0.89605 1.2545
1.6129 1.9713 2.2103 2.3977 2.6267 2.8553 3.2182 3.4928

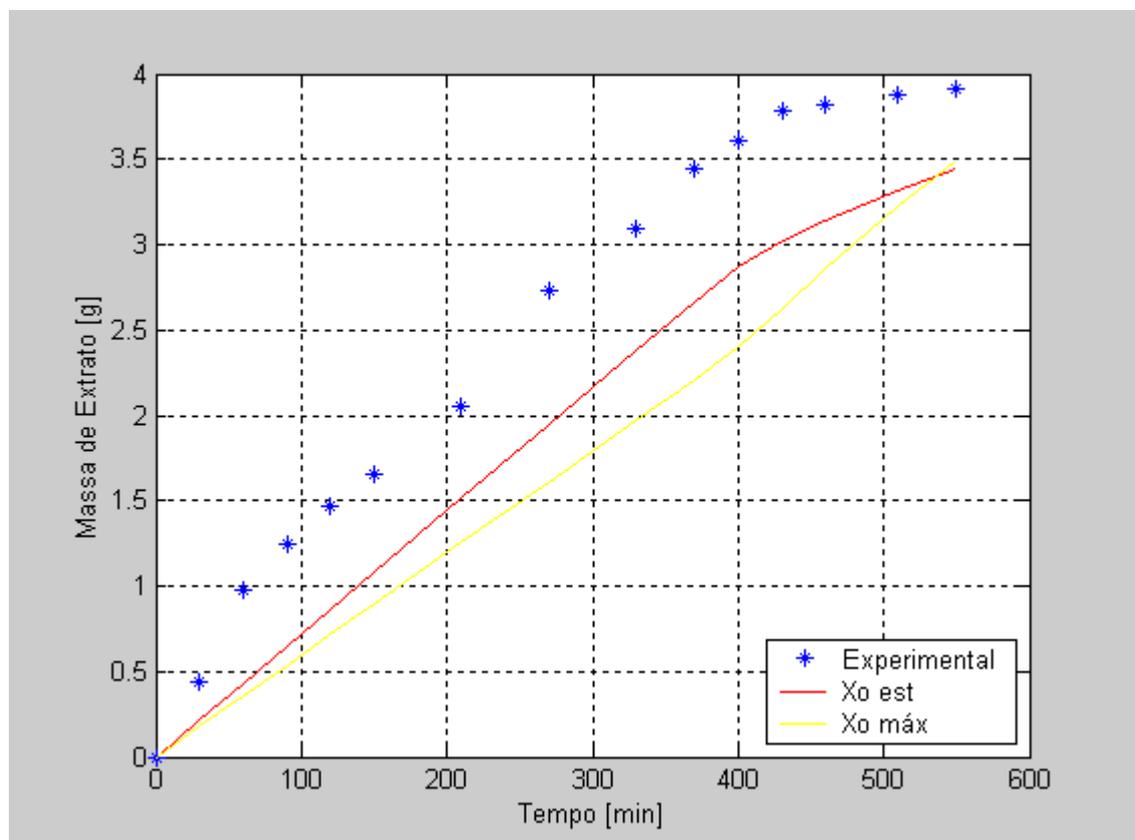


Figura 45: Dados experimentais e curva gerada pelo modelo: 200bar, 50°C e 5g/min.

ANEXO D3 - Curva modelada para o experimento realizado nas condições de 300bar, 30°C e 5g/min.

MODELO MATEMATICO SOVOVA

 $X_o = 0.3368$

Area da Seção Transversal do Extrator: 0.00032749

Dy: 0.014391

KYA: 0.0097487

Z: 0.14401

Xp: 0.24484

Xk: 0.091961

DX: 0.1684

Deltay: 0.014391

KXA: 0.00060324

W: 0.012306

tfer: 551.3694

tempo: 0 15 25 35 45 55 65 75 85 100 115 130 145 165 190 210
230 250 270 290 315 340 370 400 430 460 520 580 640

mextr: 0	0.15994	0.26656	0.37319	0.47981	0.58643	0.69306
0.79968	0.90631	1.0662	1.2262	1.3861	1.5461	2.0259
2.2391	2.4524	2.6656	2.8789	3.0921	3.3587	3.9451
4.265	4.5848	4.9047	5.484	5.8193	6.0764	

MODELO MATEMATICO SOVOVA

$X_o = 0.4100$

Area da Seção Transversal do Extrator: 0.00032749

Dy: 0.014391

KYA: 0.0097487

Z: 0.1356

Xp: 0.24484

Xk: 0.16516

DX: 0.205

Deltay: 0.014391

KXA: 0.00049554

W: 0.0095189

tfer: 548.1339

tempo: 0 15 25 35 45 55 65 75 85 100 115 130 145 165 190 210
230 250 270 290 315 340 370 400 430 460 520 580 640

mextr: 0	0.15122	0.25203	0.35285	0.45366	0.55447	0.65528	
0.7561	0.85691	1.0081	1.1593	1.3106	1.4618	1.6634	1.9154
2.1171	2.3187	2.5203	2.7219	2.9236	3.1756	3.4276	3.7301
4.0325	4.335	4.6374	5.2087	5.6396	6.0078		

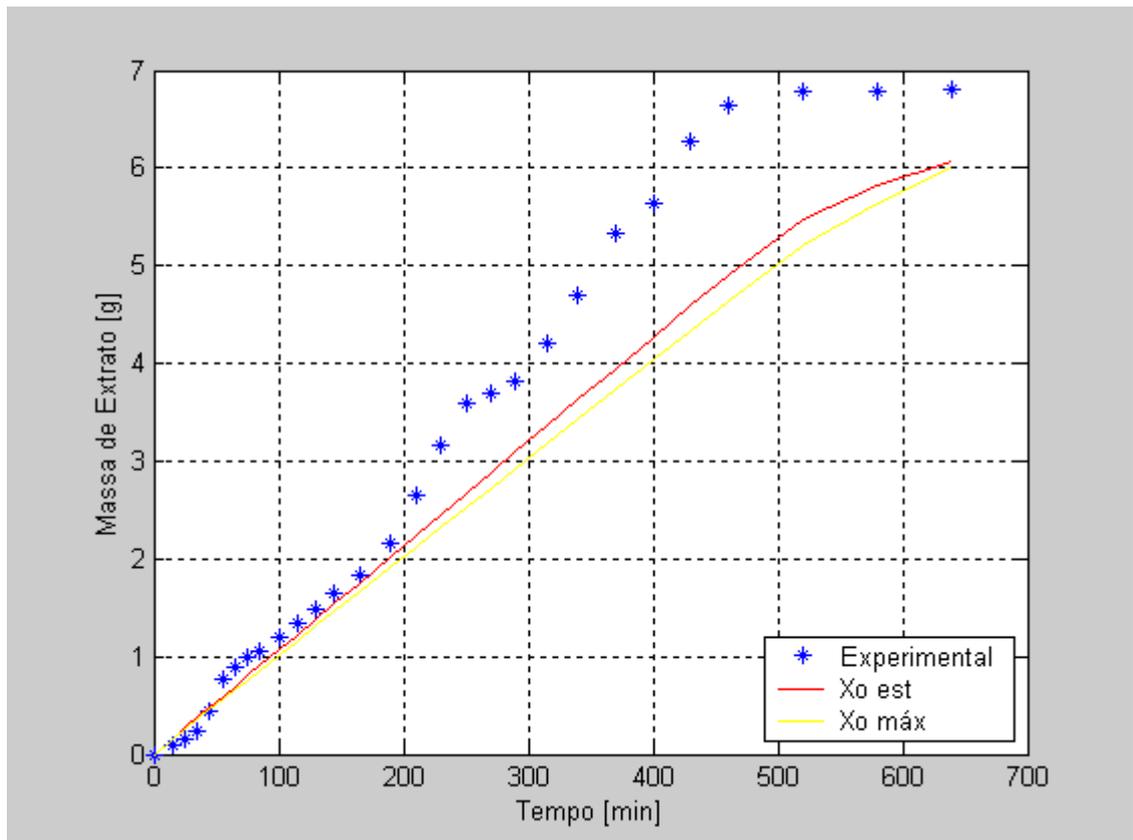


Figura 46: Dados experimentais e curva gerada pelo modelo: 300bar, 30°C e 5g/min.