

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO**

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE GERGELIM (*Sesamun
indicum L.*) EMPREGANDO OS SOLVENTES DIÓXIDO DE CARBONO
SUPERCRÍTICO E N-PROPANO PRESSURIZADO**

MARINÊS PAULA CORSO

**TOLEDO - PR
2008**

MARINÊS PAULA CORSO

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE GERGELIM (*Sesamun
indicum L.*) EMPREGANDO OS SOLVENTES DIÓXIDO DE CARBONO
SUPERCRÍTICO E N-PROPANO PRESSURIZADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos.**

Orientadora: Prof. Dra. Márcia Fagundes Klen

Co-orientador: Prof. Dr. Edson Antônio da Silva

**TOLEDO - PR
2008**

AGRADECIMENTOS

Aos professores do Curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus Toledo, em especial a Prof. Márcia Fagundes Klen e ao Prof. Edson Antônio da Silva pela orientação, dedicação e incentivo durante a realização deste trabalho.

A Universidade Estadual de Maringá, em especial ao prof. Lúcio Cardozo Filho pela contribuição e dedicação no desenvolvimento dos experimentos.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa de Aracajú e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira, pela contribuição na realização de análises instrumentais.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

“Pensa! O pensamento tem poder. Mas não adianta só pensar. Você também tem que dizer! Diz! Porque as palavras têm poder. Mas não adianta só dizer. Você também tem que fazer! Faz! Porque você só vai saber se o final vai ser feliz depois que tudo acontecer.”

[Gabriel Pensador]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 ÓLEOS VEGETAIS.....	4
3.2 GERGELIM.....	5
3.2.1 Composição química das sementes de gergelim.....	7
3.2.2 Óleo de gergelim.....	8
3.2.2.1 Propriedades antioxidantes do óleo de gergelim.....	8
3.2.2.2 Avaliação da estabilidade oxidativa de óleos.....	10
3.2.3 Farelo de Gergelim.....	12
3.3 EXTRAÇÃO SUPERCRTICA.....	13
3.3.1 Fluidos supercríticos.....	15
3.3.1.1 Dióxido de carbono.....	18
3.3.1.2 Propano.....	18
3.4 MODELAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRTICA.....	20
3.4.1 Mecanismos de extração.....	20
3.4.1.1 Mecanismo da dissolução lenta.....	21
3.4.1.2 Mecanismo do escoamento capilar.....	21
3.4.2 Modelagem matemática dos dados experimentais de extração.....	22
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	24
4.1 MATERIAL E REAGENTES.....	24
4.2 MÉTODOS.....	24
4.2.1 Composição química das sementes.....	24
4.2.1.1 Determinação da umidade.....	24
4.2.1.2 Determinação de proteínas.....	25
4.2.1.3 Determinação de lipídios.....	25
4.2.1.4 Determinação do resíduo mineral fixo.....	26
4.2.1.5 Determinação de carboidratos.....	26

4.2.2 Pré-tratamento das sementes.....	26
4.2.2.1 Secagem.....	26
4.2.2.2 Moagem e peneiramento.....	27
4.2.2.3 Determinação da distribuição granulométrica das partículas.....	27
4.2.2.4 Determinação da área superficial específica das partículas.....	27
4.2.3 Planejamento experimental.....	28
4.2.4 Extração com fluidos pressurizados.....	29
4.2.4.1 Determinação da porosidade do leite.....	29
4.2.4.2 Determinação da solubilidade do óleo de gergelim.....	31
4.2.5 Extração convencional –Soxhlet.....	31
4.2.6 Modelagem matemática dos dados experimentais obtidos.....	32
4.2.6.1 Modelo de taxa empírica de segunda ordem.....	32
4.2.6.2 Modelo de Sovová.....	35
4.2.6.3 Modelo de Tan e Liou.....	41
4.2.7 Composição química do óleo.....	43
4.2.7.1 Esterificação.....	43
4.2.7.2 Análise quantitativa de ácidos graxos por cromatografia gasosa.....	43
4.2.8 Calorimetria diferencial de varredura do óleo.....	43
4.2.9 Determinação de proteínas da torta.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS SEMENTES DE GERGELIM.....	45
5.2 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SECAGEM DAS SEMENTES.....	46
5.3 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DAS SEMENTES DE GERGELIM MOÍDAS E PENEIRADAS.....	46
5.4.EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE GERGELIM COM DIOXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO, N-PROPANO PRESSURIZADO E N-HEXANO CONVENCIONAL.....	47
5.4.1 Extração convencional.....	47
5.4.2 Extração com CO ₂ supercrítico e n-propano pressurizado.....	48
5.4.3 Análise estatística dos efeitos.....	53
5.5 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	56
5.5.1 Modelagem matemática da extração de óleo de gergelim com CO ₂ supercrítico.....	58
5.5.1.1 Modelo de Souza et al.....	58

5.5.1.2 Modelo de Sovová.....	60
5.5.1.3 Modelo de Tan e Liou.....	61
5.5.2 Modelagem matemática para as extrações de óleo de gergelim com n-propano pressurizado.....	63
5.5.2.1 Modelo de Souza et al.....	65
5.5.2.2 Modelo de Sovová.....	67
5.5.2.3 Modelo de Tan e Liou.....	68
5.5.3 Avaliação dos modelos testados.....	69
5.6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE GERGELIM.....	70
5.7 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DE GERGELIM.....	72
5.8 TEOR PROTEICO DO FARELO.....	78
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
REFERÊNCIAS.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do sesamol.....	9
Figura 2 - Estrutura molecular do tocoferol.....	10
Figura 3 - Aparelho Experimental. 1 - Cilindro de CO ₂ , 2- Compressor de gás, 3- Banho termostatizado, 4- Extrator, 5- Caixa de isopor com gelo, 6- separador, 7- armadilha, PI - Indicador de pressão, T _R - Termoresistência, TC- Controlador de temperatura, TI- Indicador de temperatura, T _P - Termopar, ROT -rotâmetro, VM - Válvula micrométrica com fita de aquecimento. FK- Frasco Kitassato, Chave Cont.Chave contactora, V1 – válvula 1.....	14
Figura 4 - Diagrama Pressão X Temperatura para uma substância pura.....	16
Figura 5 - Aparato utilizado para a extração do óleo de gergelim com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.....	29
Figura 6 – Exemplo de curva de extração utilizada no cálculo de t _{CTE}	39
Figura 7 - Curva de secagem das sementes de gergelim.....	46
Figura 8 - Distribuição normal do diâmetro das partículas de sementes de gergelim após moagem e peneiramento.....	47
Figura 9 - Curva de extração do óleo de gergelim, em base adimensional, utilizando CO ₂ supercrítico com vazão de 3 cm ³ /min.....	48
Figura 10- Curva de extração do óleo de gergelim, em base adimensional, utilizando n-propano pressurizado com vazão de 0,8 cm ³ /min.....	49
Figura 11- Curvas de extração de óleo de gergelim, em base adimensional, utilizando como solventes CO ₂ supercrítico ou n-propano pressurizado.....	49
Figura 12- Superfície de resposta da extração de óleo de gergelim com dióxido de carbono supercrítico com vazão de 3 cm ³ /min.....	54
Figura 13- Superfície de resposta da extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado com vazão de 0,8 cm ³ /min.....	55
Figura 14- Curvas experimentais e preditas pelo modelo de Souza et al., da extração de óleo de gergelim com CO ₂ supercrítico a 3 cm ³ /min sob diferentes condições de temperatura e pressão.....	59
Figura 15- Curvas experimentais e preditas pelo modelo de Sovová, da extração de óleo de gergelim com CO ₂ supercrítico a 3 cm ³ /min sob diferentes condições de temperatura e pressão.....	61
Figura 16- Curvas experimentais e preditas pelo modelo de Tan e Liou, da extração de óleo de gergelim com CO ₂ supercrítico a 3 cm ³ /min sob diferentes condições de temperatura e pressão.....	63
Figura 17- Curvas experimentais e preditas pelo modelo de Souza et al., da extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado a 0,8 cm ³ /min sob diferentes condições de temperatura e pressão.....	66
Figura 18- Curvas experimentais e preditas pelo modelo de Sovová, da extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado a 0,8 cm ³ /min sob diferentes condições de temperatura e pressão.....	68

Figura 19-	Curvas experimentais e preditas pelo modelo de Tan e Liou, da extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado a 0,8 cm ³ /min sob diferentes condições de temperatura e pressão.....	69
Figura 20-	Curva oxidativa por calorimetria diferencial de varredura a 110 °C das amostras de óleo de gergelim.....	73
Figura 21-	Curva oxidativa por calorimetria diferencial de varredura a 120 °C das amostras de óleo de gergelim.....	74
Figura 22-	Curva oxidativa por calorimetria diferencial de varredura a 130 °C das amostras de óleo de gergelim.....	75
Figura 23-	Curva oxidativa por calorimetria diferencial de varredura a 140 °C das amostras de óleo de gergelim.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Conteúdo de óleo de fontes oleaginosas.....	5
Tabela 2 -	Propriedades físicas das sementes de gergelim.....	6
Tabela 3 -	Composição média das sementes de gergelim e principais nutrientes.....	7
Tabela 4 -	Propriedades físicas dos fluidos.....	17
Tabela 5 -	Propriedades críticas de algumas substâncias.....	18
Tabela 6 -	Níveis de temperatura e pressão utilizados nos ensaios de extração de óleo de gergelim.....	28
Tabela 7 -	Planejamentos experimentais de extração do óleo de gergelim para os fluidos CO ₂ e n-propano.....	28
Tabela 8 -	Composição química das sementes de gergelim – Média e desvio padrão.....	45
Tabela 9 -	Solubilidade do óleo de gergelim nos solventes dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.....	50
Tabela 10-	Rendimentos obtidos nas extrações com CO ₂ supercrítico, n-propano pressurizado e n-hexano por extração convencional.....	52
Tabela 11-	Estimativa de efeitos para as variáveis pressão e temperatura na extração de óleo de gergelim com CO ₂ supercrítico.....	53
Tabela 12-	Estimativa de efeitos para as variáveis pressão e temperatura na extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado.....	55
Tabela 13-	Informações dos experimentos necessárias para a modelagem da extração de óleo de gergelim com CO ₂ supercrítico.....	58
Tabela 14-	Valores estimados para o parâmetro K e índices estatísticos do modelo de Souza et al. para as extrações realizadas com CO ₂ supercrítico.....	59
Tabela 15-	Valores estimados para os parâmetros, coeficientes de transferência de massa e índices estatísticos do modelo de Sovová para as extrações efetuadas com CO ₂ supercrítico.....	60
Tabela 16-	Valores estimados para o parâmetro k e índices estatísticos do modelo de Tan e Liou para as extrações realizadas com CO ₂ supercrítico.....	61
Tabela 17-	Informações dos experimentos necessárias para a modelagem da extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado.....	65
Tabela 18-	Valores estimados para o parâmetro K e índices estatísticos do modelo de Souza et al. para as extrações realizadas com n-propano pressurizado.....	66
Tabela 19-	Valores estimados para os parâmetros, coeficientes de transferência de massa e índices estatísticos do modelo de Sovová para as extrações efetuadas com n-propano pressurizado.....	67
Tabela 20-	Valores estimados para o parâmetro k e índices estatísticos do modelo de Tan e Liou para as extrações realizadas com n-propano pressurizado.....	68
Tabela 21-	Valores médios da função objetivo, erro médio absoluto, R^2 e fator bias para os três modelos testados.....	70
Tabela 22-	Composição química dos óleos de gergelim obtidos sob diferentes condições de temperatura e pressão com os fluidos CO ₂	

	supercritico, n-propano pressurizado e n-hexano por extração convencional.....	71
Tabela 23-	Tempo de indução oxidativa obtido por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e sua equação de regressão logarítmica entre os T_0 e as temperaturas das isotermas para óleos de gergelim extraídos com dióxido de carbono supercrítico, n-propano pressurizado e n-hexano.....	77
Tabela 24-	Composição protéica das tortas obtidas da extração de óleo de gergelim com CO_2 supercritico e n-propano pressurizado.....	78

CORSO, Marinês Paula. **Estudo da extração de óleo de sementes de gergelim (*Sesamun indicum L.*) empregando os solventes dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO

A extração de óleos vegetais tem sido efetuada principalmente através do uso de solventes orgânicos por métodos convencionais, porém devido à busca pela obtenção de óleos com maior qualidade, sem degradação térmica de componentes desejados e técnicas seguras com redução de contaminação pelos solventes, um grande interesse tem sido demonstrado no desenvolvimento de processos com fluidos supercríticos em indústrias de óleos e gorduras. Portanto, o presente trabalho visou investigar a extração de óleo de sementes de gergelim, utilizando os fluidos dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado. Inicialmente efetuou-se a caracterização das sementes, e após secagem moagem e peneiramento, as mesmas foram submetidas à extração de óleo com os fluidos CO₂ supercrítico sob diferentes condições de temperatura (40, 50 e 60 °C) e de pressão (19, 22 e 25 MPa) e com n-propano nas condições de temperatura de 30, 45 e 60 °C e de pressão de 8, 10 e 12 MPa. Os experimentos foram conduzidos através de planejamento fatorial com ponto central do tipo 2² e os processos foram comparados com a extração convencional em conjunto soxhlet com solvente n-hexano. As amostras de óleo foram submetidas às análises de quantificação de ácidos graxos e calorimetria diferencial de varredura e a torta foi analisada quanto ao seu teor protéico. Com os dados obtidos nas extrações, foram testados os modelos: Sovová, Tan e Liou e um modelo cinético empírico de segunda ordem. Pelos resultados constatou-se que para as extrações com CO₂ supercrítico nas condições estudadas, pressões mais elevadas e temperaturas mais baixas aumentaram a solubilidade do óleo, apresentando, ambas as variáveis, efeitos significativos ($p < 0,05$). Para as extrações com n-propano pressurizado, as melhores solubilidades foram obtidas em condições de maior temperatura, independente da pressão, porém estatisticamente, as variáveis pressão e temperatura não apresentaram efeitos significativos sobre a solubilidade. O fluido n-propano apresentou maior taxa de extração, com maior proporção massa de óleo por massa de solvente, utilizando condições de pressão inferiores, sendo, portanto, consideravelmente mais vantajoso do que CO₂ supercrítico. Em relação a extração convencional com n-hexano, a mesma apresentou um alto rendimento, porém com tempo de extração extremamente alto se comparado ao tempo utilizado para extração com n-propano pressurizado. O óleo extraído tanto em condições supercríticas com CO₂, como o extraído com n-propano pressurizado apresentou melhor estabilidade oxidativa, indicada pelo tempo de indução da oxidação, do que o extraído convencionalmente com n-hexano. Quanto à composição de ácidos graxos, os óleos extraídos sob os diferentes processos não apresentaram diferença significativa. Quanto ao teor protéico da torta, com n-propano pressurizado também foi possível obter uma torta semelhante à obtida com CO₂ supercrítico, porém em tempo de extração bem inferior. Para as extrações realizadas com CO₂, os modelos de Sovová e Souza et al. foram os que melhor se ajustaram.

Palavras-chave: extração supercrítica, oxidação, farelo.

CORSO, Marinês Paula. **Study of sesame seeds (*Sesamun indicum L.*) oil extraction using the supercritical carbon dioxide and pressurized n-propane solvents.** 2008. Dissertation (Master's Degree in Chemical Engineering) – State University of the West of Paraná.

ABSTRACT

The vegetable oils extraction has been made mostly through the use of organic solvents through conventional methods. However, due to the search for getting oils with larger quality, without thermal degradation of wished components and safe techniques with contamination reduction by the solvents, a great interest has been demonstrated in the processes development with supercritical fluid in oils and fats industries. Therefore, the current study aimed at to investigate the sesame seeds oil extraction, using the supercritical fluid carbon dioxide and pressurized n-propane. At first, it was made the seeds characterization, and after drying, grind and sifting, they were submitted to the oil extraction with the fluid supercritical CO₂ under temperature in different conditions (40, 50 and 60 °C) and pressure (19, 22 and 25 MPa) and with n-propane in the temperature conditions of 30, 45 and 60 °C and of pressure of 8, 10 and 12 MPa. The experiments were led through factorial planning with central point of the kind 2² and the processes were compared with the conventional extraction in joint soxhlet with solvent n-hexane. The oil samples were submitted to the analyses of fat acids quantification and differential scanning calorimetry, and the pie was analyzed regarding its protein level. With the data obtained in the extractions were tried the models: Sovová, Tan and Liou and an empiric kinetic model of second order. Through the results it was verified that for the extractions with supercritical CO₂ in the studied conditions, more elevated pressures and lower temperatures increased the oil solubility, presenting, both the variables, significant effects (p<0,05). For the extractions with pressurized n-propane, the best solubilities were obtained in higher temperature conditions, independent of pressure. However, statistically, the variable pressure and temperature did not present significant effects about the solubility. The n-propane fluid presented a larger extraction level, with oil larger mass proportion for solvent mass, using conditions of inferior pressure, being, therefore, considerably more advantageous than supercritical CO₂. In relation the conventional extraction with n-hexane, it presented a high performance, however with extremely high extraction time if compared to the time used to extraction with pressurized n-propane. The oil extracted even in supercritical conditions with CO₂, as well as the extracted with pressurized n-propane presented better oxidative stability, nominated by the time of oxidation induction, than the extracted conventionally with n-hexane. Regarding to the fat acids composition, the oils extracted under the deferential process did not present significant difference. About the protein level of the pie, with pressurized n-propane, it was also possible to obtain a similar pie to the obtained with supercritical CO₂, however in a very shorter extraction time. For the extractions accomplished with CO₂, Sovová and Souza et al. models were the ones that were better adjusted.

Keywords: Supercritical extraction, oxidation, bran.

1.INTRODUÇÃO

No Brasil, o gergelim é cultivado principalmente no Nordeste do país – Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Bahia – e no Centro-Sul; no estado de São Paulo, o gergelim é plantado a mais de 40 anos para a produção de óleo e uso em indústrias (doce), em restaurantes e em casas de comida natural (CARVALHO et al., 2001).

As sementes de gergelim apresentam alto teor de óleo, chegando a representar de 44 a 58% da semente. Este óleo possui grande resistência à rancificação devido a presença de compostos fenólicos como o sesamol e tocoferóis. Após a extração do óleo, obtém-se o farelo desengordurado, o qual apresenta alto teor protéico e de fibras, podendo ser utilizado como fonte alternativa de proteínas e energia para grupos humanos.

Inicialmente a extração de óleos vegetais era efetuada por método físico, através do uso de prensas. Porém, desde as primeiras décadas deste século, a extração de óleos vegetais por solventes mostrou-se mais interessante, sendo o hexano o solvente mais utilizado. No entanto, traz vários inconvenientes, como ser extraído de uma fonte de matéria prima não renovável, ser tóxico e inflamável. Embora no Brasil a extração de óleos seja obtida, quase em sua totalidade, através do uso de solventes orgânicos, a busca por óleos de alta qualidade tem levado os pesquisadores a encontrar técnicas seguras para extração de componentes desejados e ao mesmo tempo, reduzindo a degradação térmica e a contaminação com solventes. Dessa forma, um grande interesse tem sido demonstrado no desenvolvimento de processos com fluidos supercríticos em indústrias de óleos e gorduras.

A tecnologia supercrítica explora as propriedades particulares que os fluidos apresentam quando próximos aos seus pontos críticos. Nesta região as propriedades termodinâmicas são particularmente sensíveis às alterações de temperatura e pressão. Pequenas mudanças na pressão ou temperatura geram mudanças enormes na densidade, e, conseqüentemente, no poder de solubilização. Além disso, a etapa de separação entre solvente supercrítico e soluto requer apenas uma diminuição na pressão, tornando soluto e solvente insolúveis, e provocando a separação, diferentemente das técnicas convencionais que requerem novas operações de separação.

São utilizados como fluidos supercríticos o dióxido de carbono, o etileno, o propano, o nitrogênio entre outros, sendo o dióxido de carbono o mais utilizado devido às vantagens que oferece, tais como: ser atóxico, de fácil obtenção, e permitir trabalhar com condições de temperaturas brandas, o que é desejável quando o processo envolve substâncias termicamente sensíveis, como é o caso dos compostos antioxidantes fenólicos presentes nas sementes de gergelim. O propano também tem despertado interesse principalmente pelo seu poder de solvatação e custo. Alguns trabalhos têm sido realizados e alcançaram bons resultados em relação ao rendimento mesmo utilizando o propano em condições subcríticas.

Apesar das vantagens da extração supercrítica, segundo SANTOS (2000), esta técnica está sendo pouco usada devido à dificuldade de operação de equipamentos pressurizados e também disponibilidade de dados para se estudar a viabilidade econômica desses processos.

E nesse intuito de minimizar custos muitos trabalhos científicos vêm sendo realizados visando otimizar o processo de extração, ou seja, determinando as condições ótimas de temperatura e pressão. Estes estudos visam compreender a fenomenologia do processo e propor modelos matemáticos em escala laboratorial capazes de serem reproduzidos em escala industrial.

Ressalta-se ainda a importância de estudos consistentes com emprego de gergelim, considerando-se que o aumento no consumo do mesmo, pode levar ao incentivo a produção desta semente, que segundo LAGO et al., (2001) é uma grande alternativa para melhorar a renda de pequenos produtores, por ser uma cultura bastante resistente à seca, contribuindo para fixação de pessoas no campo.

2.OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho foi investigar a extração de óleo de sementes de gergelim, utilizando os fluidos dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar o efeito da temperatura e pressão na extração do óleo das sementes de gergelim pelos fluidos: dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado;
- Obter a cinética de extração do óleo da semente de gergelim;
- Modelagem matemática dos processos de extração;
- Verificar o comportamento térmico do óleo de gergelim obtido sob diferentes condições de temperatura, pressão e solvente;
- Verificar a qualidade protéica das amostras de farelo desengordurado;
- Verificar a composição das amostras de óleo.

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.ÓLEOS VEGETAIS

Segundo dados do IEA (2008), nos últimos anos o mercado mundial de óleos vegetais tem se caracterizado pelo crescimento acentuado da demanda em relação à oferta, tendência que deverá ser acirrada na temporada 2007/08. Para o consumo é prevista expansão de 4,2%, o qual deve alcançar 126,6 milhões de toneladas, frente ao acréscimo de apenas 2,8% na oferta, de 136,2 milhões de toneladas, conforme o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA). Quanto ao Brasil à produção de óleo no período out./2007 – set./2008 é estimada em 5,7 milhões de toneladas, com recuo de 3,0% e o consumo total (fins alimentício e biodiesel) em 3,5 milhões de toneladas, 3,4% superior. Desse modo, o estoque final da temporada deve totalizar 301 mil toneladas, o menor patamar dos últimos quatro anos.

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triglicerídeos (95-98%) e uma mistura de componentes menores (2-5%) de uma vasta série de compostos químicos. Os componentes menores apresentam uma ampla composição qualitativa e quantitativa, dependendo da espécie vegetal de que foram obtidos. Entretanto, em uma mesma espécie o conteúdo e a composição destes componentes podem variar devido às condições climáticas e agrônômicas, qualidade da matéria-prima, método de extração e procedimentos de refino. Finalmente, durante a estocagem do óleo, a hidrólise, esterificação e oxidação também originam variações nos mesmos. Os principais grupos dos componentes menores presentes nos óleos vegetais são: hidrocarbonetos, ceras, álcoois, componentes fenólicos voláteis, fosfolipídios, pigmentos, tocoferóis, tocotrienóis e ácidos triterpênicos (CERT, MOREDA & PÉREZ-CAMINO, 2000).

Segundo SARMENTO (2002), os óleos vegetais são obtidos principalmente de sementes oleaginosas, da polpa de alguns frutos e germe de cereais. Na Tabela 1 pode ser visualizado o teor de óleo de algumas fontes oleaginosas.

Tabela 1 – Conteúdo de óleo de fontes oleaginosas

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

Fonte: CERT, MOREDA & PÉREZ-CAMINO (2000).

A maioria dos óleos vegetais é produzida por destilação e extração por solventes. No caso da extração por solvente, existe a dificuldade de separar o solvente do óleo extraído e o risco do solvente permanecer no óleo, embora este método tenha o mérito da obtenção de grande quantidade de óleo. Quando os óleos são extraídos por extração supercrítica, não existe o risco de contaminação com solvente, termolabilidade, alteração química, as quais ocorrem com extração com solvente ou destilação (KIM et al., 1999).

3.2.GERGELIM

O gergelim (*Sesamum indicum L.*), da família *Pedaliaceae*, é a mais antiga oleaginosa conhecida. Essa espécie, de distribuição tropical e subtropical, é tolerante à seca, e sua produção é proveniente de pequenos e médios agricultores, exercendo, portanto, uma apreciável função social (LAGO et al., 2001).

Mundialmente, o gergelim é considerado a oleaginosa mais cultivada e segundo a literatura botânica foi introduzida no Brasil no século XVI (MORRETO & FETT, 1998). Segundo EMBRAPA (2006), atualmente o gergelim é cultivado em 75 países, especialmente na Ásia, com produção mundial estimada em 3,16 milhões de toneladas, obtida em milhões de hectares, com uma produtividade de 481,40 kg/há. Myanmar é responsável por 49% da produção mundial. O Brasil produz 15 mil toneladas em 25 mil hectares com rendimentos de 600,0 kg/há.

No Nordeste sua exploração teve início em 1986, embora seja explorado na região centro-sul do país, especialmente no estado de São Paulo a mais de 60 anos para atender ao segmento agro-industrial oleaginoso e de alimentos *in natura* (EMBRAPA, 2006).

Segundo MORRETO & FETT (1998), o gergelim é o alimento diário para alguns milhões de indivíduos, sendo ingerido, principalmente, como farinha, óleo e ainda como torta.

Nos últimos anos o gergelim tem despertado o interesse de novos produtores e empresários brasileiros que buscam uma cultura alternativa para alimentação e exploração agrícola viável. É um alimento de alto valor nutricional, rico em óleo e proteínas. Além de fins alimentares, seus grãos encontram diversas aplicações na indústria farmacêutica, cosmética e óleo-química. A torta obtida da prensagem dos grãos se constitui em excelente concentrado para alimentação animal. Devido a sua tolerância a seca e facilidade de cultivo, apresenta alto potencial agrônomo podendo ser usado em rotação e sucessão de culturas, consorciado com algodão, funciona como cultura armadilha para mosca branca e para controle de formigas cortadeiras. É uma cultura que se insere tanto nos tradicionais sistemas de cultivo como na agricultura sustentável e orgânica (EMBRAPA, 2006).

Conforme EMPRAPA (2006), as sementes, principal produto do gergelim, são pequenas, 1000 sementes pesam de dois a quatro gramas dependendo do cultivar e do ambiente. A cor varia do branco ao preto. Na Tabela 2 podem ser visualizadas algumas propriedades físicas das sementes de gergelim.

Tabela 2 – Propriedades físicas das sementes de gergelim

Propriedades físicas	Nº de observações	Valor médio
Comprimento (mm)	20	2,80
Largura (mm)	20	1,69
Espessura (mm)	20	0,82
Diâmetro geométrico médio (mm)	20	1,56
Área superficial (mm ²)	20	07,80
Massa de 100 sementes (g)	60	0,203
Volume de 100 sementes (cm ³)	60	0,167
Densidade verdadeira (kg/m ³)	60	1224
Ângulo de repouso	10	32
Coefficiente estático de fricção		
Vidro	10	0,39
Metal galvanizado	10	0,41
Aço compassivo	10	0,52

Fonte: Adaptado de TUNDE-AKINTUNDE & AKINTUNDE (2004).

Segundo CARVALHO et al., (2001), a grande distribuição do gergelim em várias regiões do mundo deve-se, principalmente, a elevada temperatura de germinação dessa espécie.

3.2.1. Composição química das sementes de gergelim

As sementes de gergelim possuem elevado valor nutricional, devido à quantidade significativa de vitaminas, principalmente do complexo B e constituintes minerais como cálcio, ferro, fósforo, magnésio, sódio, zinco e selênio. As sementes fornecem óleo muito rico em ácidos graxos insaturados, oléico e linoleico (41%) (ANTONIASSI et al., 1997; EMBRAPA, 2006).

Segundo EPSTEIN (2000), TUNDE-AKINTUNDE & AKINTUNDE (2004), EMBRAPA (2006), os teores de óleo e proteínas das sementes são altos, variando de 44–58% e 19-25%, respectivamente.

A composição da semente de gergelim, com os principais nutrientes encontrados pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição média das sementes de gergelim e principais nutrientes

Constituinte	Valores (expressos/100g de sementes)
Energia (kcal)	578,0
Umidade (g)	4,7
Proteínas (g)	19,8
Gordura (g)	51,9
Carboidrato (g)	15,3
Fibra (g)	3,1
Cinzas (g)	5,2
Cálcio (mg)	1200,0
Fósforo (mg)	540,0
Ferro (mg)	9,6
Sódio (mg)	2,0
Potássio (mg)	400,0
Caroteno (mg)	17,0
Vitamina B1 (mg)	0,95
Vitamina B2 (mg)	0,25
Niacina (mg)	5,1

Fonte: Adaptado de FIRMINO & BELTRÃO (1997).

3.2.2. Óleo de gergelim

No *ranking* dos 17 principais óleos vegetais do mundo o de gergelim mostrou produção de 700 mil toneladas no período de 1996/97 (EPSTEIN, 2000).

O óleo de gergelim é sucedâneo do óleo de oliva, é pouco alterável pelo ar, é fluido, amarelo a claro dourado, cor âmbar escuro a transparente, sabor de amêndoas característico, aromático, doce, agradável com odor pouco pronunciado e quase inodoro. É apreciado para diversas finalidades na culinária e até preferido ao óleo de oliva por muito consumidores nas saladas e maioneses (MORETTO & FETT, 1998).

Segundo EMBRAPA (2006), o óleo de gergelim apresenta *flavour* característico e agradável e maior estabilidade oxidativa, quando comparado com a maioria dos óleos vegetais, por causa de sua composição em ácidos graxos e pela presença de antioxidantes naturais.

Estudos recentes mostraram que o óleo de gergelim pode baixar os níveis de colesterol e hipertensão em humanos (SANKAR et al., 2004) e reduz a incidência de certos cânceres (MIYAHARA et al., 2001). Ainda segundo WERE et al. (2006), os efeitos observados na saúde têm sido atribuídos a composição química do óleo, caracterizado por nível baixo de ácidos graxos saturados e a presença de antioxidantes. E com o conhecimento crescente dos benefícios a saúde, a demanda de mercado do gergelim e do óleo provavelmente irá aumentar.

3.2.2.1. Propriedades antioxidantes do óleo de gergelim

A rancificação oxidativa ocorre em lipídios que contêm ácidos graxos insaturados e que podem sofrer oxidação, degradação e polimerização por mecanismos de radicais livres.

A fim de impedir ou retardar a deterioração oxidativa, os antioxidantes foram extensamente utilizados. Podem agir como seqüestradores de radicais livres, redutores de oxigênio e como quelantes de metais pro-oxidantes, sendo os mais utilizados, o hidroxibutiltolueno (BHT), o butilhidroxianisol (BHA) e o tercibutil-

hidroxiquinona (TBHQ). Porém estes compostos foram relatados quanto aos riscos à saúde, sendo seu uso restringido em diversos países (ALMEIDA-DORIA & REGINATO-D'ARCE, 2000; SOARES, 2002). Tendo em vista os problemas que os antioxidantes sintéticos podem causar a saúde, atenção especial tem sido dada aos antioxidantes naturais, que além de prevenir a rancificação dos alimentos ainda segundo LIU (2003), tem apresentado efeitos na prevenção de doenças crônicas degenerativas.

Conforme LAGO et al. (2001), Franco (1970) e Weis (1983) citado por MILANI & GODIM (2005) e EMBRAPA (2006), o óleo de gergelim possui grande resistência a rancificação por oxidação, devido à presença de substâncias antioxidantes naturais como sesamol, sesamolina e gama tocoferol.

O sesamol (3,4-metilenodioxifenol), é um composto orgânico natural presente no óleo de gergelim. Caracteriza-se como um sólido cristalino branco derivado do fenol. É frugalmente solúvel em água, mas miscível na maioria dos óleos, e além das propriedades antioxidantes, apresenta-se também como antifúngico (SESAMOL, 2007). Sua estrutura pode ser observada na Figura 1.

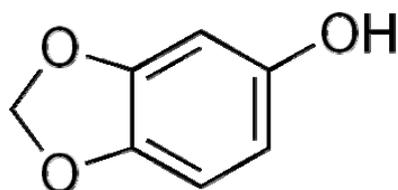


Figura 1 – Estrutura molecular do sesamol.

Ainda segundo TEIXEIRA (2007), mais recentemente comprovou-se que o sesamol, a sesamolina e outros são capazes de reduzir os níveis séricos de colesterol e potencializar a atividade da vitamina E.

Além do sesamol, encontra-se presente no óleo de gergelim também o tocoferol, que segundo RAMALHO & JORGE (2004), por ser um dos melhores antioxidantes naturais é amplamente aplicado como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados. A atividade antioxidante dos tocoferóis é principalmente devida à capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia. Sua estrutura pode ser visualizada na Figura 2.

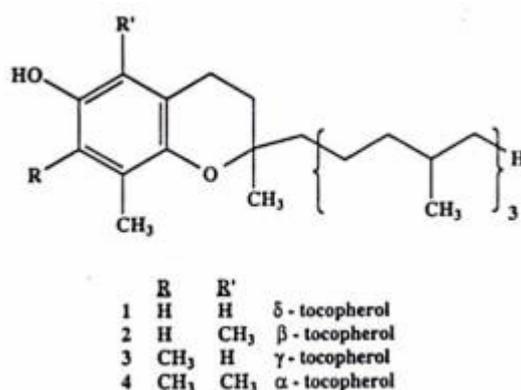


Figura 2 – Estrutura molecular do tocoferol

3.2.2.2. Avaliação da estabilidade oxidativa de óleos

Segundo FRANK, GEIL & FREASO (1982), as alterações nos óleos e gorduras e dos produtos que os contêm devem-se, principalmente, a processos químicos e/ou enzimáticos, podendo ser detectadas ou percebidas sensorialmente, ainda em estágios iniciais. Os processos bioquímicos dependem da umidade, da atividade enzimática e da presença de microrganismos, enquanto que os processos químicos, chamados de autooxidação e de fotooxidação, ocorrem com intervenção de oxigênio, dependendo segundo NAWAR (1985), da presença de insaturação nos ácidos graxos, luz, temperatura, presença de antioxidantes e de pró-oxidantes, entre outros.

O processo de oxidação de lipídios é amplamente estudado, pois conforme ST. ANGELO (1996), a deterioração oxidativa é responsável pela formação de sabores estranhos que reduzem a qualidade e a vida-de-prateleira dos mesmos além de produzir compostos com implicações nutricionais.

Os métodos de determinação da estabilidade oxidativa surgiram numa tentativa de prever a vida-de-prateleira de óleos e gorduras, pois o acompanhamento das alterações ocorridas nestes produtos, nas condições de armazenamento, é lento e pode consumir grande quantidade de reagente. Portanto, para avaliar a estabilidade oxidativa ou a sua suscetibilidade à oxidação, o óleo pode ser submetido a testes de oxidação acelerada, sob condições padronizadas e um

ponto final é escolhido, no qual se observam sinais de deterioração oxidativa. Para se acelerar a oxidação, o aquecimento tem sido o meio mais utilizado e eficiente (ANTONIASSI, 2001).

Alguns dos métodos de avaliação da estabilidade oxidativa monitoram alterações ocorridas na amostra mediante análises como: índice de peróxidos, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, valor de carbonila, análise de voláteis, entre outras (DROZDOWSKI & SZUKALSKA, 1987). A partir destes resultados obtém-se como parâmetro o período de indução que é definido como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável ou surpreendente mudança na taxa de oxidação (GARCIA-MESA, CASTRO & VALCARCEL, 1993).

Segundo ANTONIASSI (2001), o período de indução (atualmente chamado também de índice de estabilidade oxidativa) é um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias-primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos para fritura, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros.

Os métodos de estufa o *Active Oxygen Method* (AOM) têm sido os mais utilizados na determinação da estabilidade oxidativa, apesar do alto consumo de reagentes e longo tempo de análise. Para solucionar este problema foram desenvolvidos os métodos automatizados que medem a absorção de oxigênio ou a formação de voláteis de oxidação. Os métodos baseados no consumo de oxigênio, como o FIRA-Astell e o *Oxidograph*, medem a mudança de pressão no *headspace*, enquanto que os gravimétricos medem a quantidade de oxigênio absorvido pela amostra. Os métodos baseados na formação de voláteis, que são medidos por aumento de condutividade elétrica, empregam equipamentos como o *Rancimat* e o *Oil Stability Instrument* (OSI) (GARCIA-MESA, CASTRO & VALCARCEL, 1993).

Outra técnica que tem sido estudada é a calorimetria diferencial de varredura, ou calorimetria exploratória de varredura – DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Segundo TAN et al. (2002), a DSC tem potencial para ser usada como um método não químico para determinar os parâmetros de qualidade de óleos. Sendo de acordo com ROLEMBERGER (2002), relativamente nova e derivada da análise térmica diferencial – DTA.

Segundo Skoog & Leary (1992) citado por AZEVEDO (2001) e ROLEMBERGER (2002), a calorimetria diferencial de varredura é uma técnica que consiste em determinar a diferença de energia fornecida a substância em estudo e

uma substância de referência. E com isso se consegue identificar a ocorrência ou não de processos envolvendo absorção ou liberação de energia como a identificação de uma transição de fases, por exemplo. Os calorímetros disponíveis no mercado para a realização das análises de calorimetria diferencial de varredura podem ser classificados em dois tipos distintos. O DSC por compensação de energia fornecida (*Power compensation*), onde a energia é suprida às amostras por fontes diferentes de aquecimento, e o DSC por compensação de fluxo de calor suprido (*Heat-Flux*), onde a amostra e a substância de referência recebem suprimento de energia em forma de calor de uma única fonte. Geralmente se recebe ar como substância de referência, e a diferença de energia absorvida e liberada é determinada em função da diferença de temperatura entre a amostra e a referência.

TAN et al. (2002) compararam as técnicas de DSC e OSI na determinação do tempo de indução da oxidação de vários óleos vegetais comerciais e encontraram uma alta correlação entre os dois métodos, considerando, portanto o método DSC confiável para análise de óleos de diferentes composições químicas. Podendo o mesmo ser utilizado em análises de rotina nas indústrias de óleos e gordura, uma vez que é simples, não apresenta substâncias tóxicas e o tempo e custo de análise são favoráveis.

3.2.3. Farelo de Gergelim

O resíduo de gergelim ou torta, obtido a partir da extração de óleo possui segundo MAIA et al. (1999) e EMBRAPA (2006), alto teor protéico, 40 a 50 %, dependendo do processo de obtenção, cujas proteínas são ricas em aminoácidos sulfurados.

Conforme EMBRAPA (2006), a torta ainda possui, baixo teor de fibras (4,7%), 8,2% de umidade, 12,8% de óleo, 22,8% de carboidratos e 11,8% de cinzas.

Alguns estudos foram efetuados no intuito de incrementar a alimentação humana usando-se gergelim, o qual segundo MAIA et al. (1999), embora não seja um alimento convencional, pode contribuir para atender às necessidades de proteína e energia de grupos humanos. Ainda, a moagem da torta desengordurada de gergelim produz uma farinha com ótima textura e cor bastante clara.

Considerando seu valor nutritivo, segundo FARFAN (1998), O Instituto Nacional de Alimentação e Nutrição – INAN propôs, em nível Nacional, uma fórmula de alimentação alternativa a base de farelo de arroz, trigo, gergelim, sementes de abóbora, folhas de mandioca, beterraba, cenoura, verduras nativas e pó de casca de ovo, como solução para combater a desnutrição da população carente.

MAIA et al., (1999), trabalharam com uma mistura protéica desengordurada obtida do gergelim, com farinha extrudada do caupi (*Vigna unguiculata L. Walp*) com o objetivo de verificar o valor nutricional da mistura. O alimento formulado foi considerado de boa qualidade nutricional.

3.3.EXTRAÇÃO SUPERCRTICA

A extração supercrítica trata-se de um processo “limpo”, no qual se coloca uma matriz vegetal sob alta pressão, utilizando como solvente, no caso de alimentos, dióxido de carbono. É um processo que possui várias vantagens do ponto de vista do meio ambiente e da saúde humana porque não deixa resíduos de substâncias tóxicas nos produtos ou na matriz vegetal original (Meireles, 2005 citado por BARBIERI, 2005). Segundo KOPCAK (2003), produtos desenvolvidos por esta técnica, alcançam ótima aceitação no mercado, chegando a um valor agregado mais alto, o que compensa o investimento desta tecnologia.

Conforme REZENDE & MACIEL FILHO (1998) e SANTOS (2000), o processo de extração com fluidos supercríticos apresenta várias características que o torna preferível aos processos de extração com solventes líquidos. Dentre elas pode-se citar: remoção eficaz de lipídios vegetais; etapas de recuperação de solvente do óleo e da torta mais simples e baratas; ausência absoluta de solvente nos produtos; como as características do fluido devem-se às propriedades do solvente e, principalmente às condições termodinâmicas, tem-se uma maior variedade de fluidos que podem ser usados com eficácia; e a seletividade de um determinado soluto pode ser controlada manipulando-se a densidade do solvente ou adicionando a ele um co-solvente.

Segundo TIPSRISUKOND, FERNANDO & CLARKE, (1999), a atividade antioxidante de extratos obtidos por extração com fluidos supercríticos foram

significativamente maior do que de extratos obtidos por extração convencional. SENORANS et al. (2000) e YEPEZ et al. (2002), propuseram a extração com fluido supercrítico para extrair antioxidantes de alecrim e outras matrizes herbáceas.

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos nos últimos anos na área de extração e modificação de óleos e gorduras com fluidos supercríticos, tais como ARAÚJO et al. (2000); SANTOS, BOSS & MACIEL-FILHO (2000); ODABASI & BALABAN (2002); VALLE et al. (2004); SOUZA et al. (2004, b); HU et al. (2004); SALGIN, DÖKER & ÇALIMLI (2005), ZIZOVIC et al. (2006); HEGEL et al. (2007); HANDMAN et al. (2007); MÜNÜKLÜ et al. (2006); STEFFANI et al. (2006); MACHMUDAH et al. (2007); NORULAINI et al. (2008); FREITAS et al. (2008), SOUZA et al. (2008). Estes representam apenas alguns dos trabalhos desenvolvidos, demonstrando dessa forma, o interesse de se aplicar a tecnologia de processos supercríticos a óleos e gorduras, em face das maiores restrições impostas às extrações com solventes orgânicos. Esses trabalhos são de fundamental importância para se determinar os parâmetros de processo, e as características do material que influenciam, na taxa de extração, no rendimento e nas características do produto dos processos supercríticos de óleos e gorduras de oleaginosas.

A Figura 3 mostra um esquema de extração supercrítica semicontínua, na qual o solvente entra em contato com sólidos devidamente preparados no extrator (item 4), e a partir daí, a mistura solvente e óleo (micela) seguem para o separador (item 6). No separador o óleo é separado do fluido supercrítico por diminuição da temperatura, num processo isobárico.

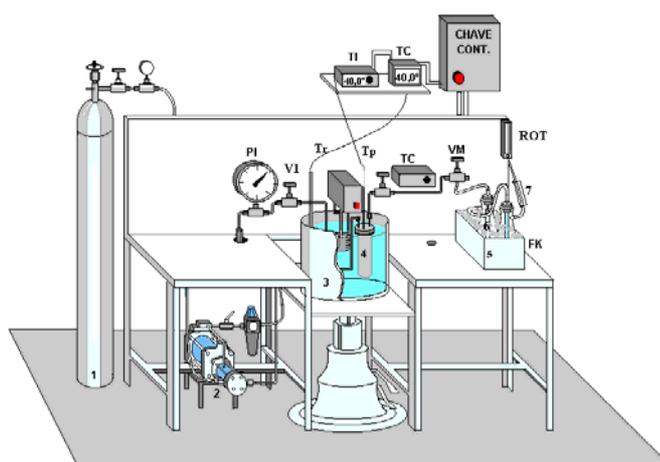


Figura 3 - Aparelho Experimental. 1 - Cilindro de CO₂, 2- Compressor de gás, 3- Banho termostático, 4- Extrator, 5- Caixa de isopor com gelo, 6- separador, 7- armadilha, PI - Indicador de pressão, T_R- Termoresistência, TC- Controlador de temperatura, TI- Indicador de temperatura, T_P- Termopar, ROT - rotâmetro, VM- Válvula micrométrica com fita de aquecimento. FK- Frasco Kitassato, Chave Cont. - Chave contactora, V1 – válvula 1.

Alguns trabalhos têm sido realizados visando à extração de óleo de gergelim através de fluidos supercríticos. ODABASI & BALABAN (2002), estudaram as condições para se obter a melhor recuperação de óleo através de extração com dióxido de carbono supercrítico a partir de sementes de gergelim cru. Utilizarão três níveis de temperatura (50, 60 e 70 °C), pressão (20,7, 27,6 e 34,5 MPa) e concentração de etanol como co-solvente (0, 5 e 10%). Sendo verificados rendimentos máximos de 89,4% e 89,14% nas condições 27,6 MPa, 70 °C e 34,5 MPa, 60 °C respectivamente, na presença de 10% de etanol. As análises das amostras de extrato apresentarão mínimas alterações na composição de ácidos graxos. Os óleos extraídos tanto por hexano como por dióxido de carbono supercrítico mostraram-se turvos, parecendo aumentar a turbidez com o aumento da presença de etanol como co-solvente.

HU et al. (2004), compararam a atividade antioxidante e rendimento de extratos obtidos por extração supercrítica com dióxido de carbono e por extração com solvente n-hexano e verificaram que o maior rendimento (51,83%) foi obtido sob condições supercríticas a 35 °C e 40 Mpa a uma vazão de CO₂ de 25 L/h, sendo que a melhor atividade antioxidante foi alcançada nas condições 35 °C e 20 Mpa.

XU, CHEN & HU (2004), verificaram a atividade antioxidante do extrato de gergelim obtido por extração supercrítica com dióxido de carbono, com solvente N-Hexano e do pigmento marron extraído do gergelim. Sendo que o pigmento marrom apresentou excelente atividade antioxidante.

3.3.1.Fluidos supercríticos

Segundo RECANSENS et al. (1999), a extração com fluidos supercríticos sofre influência da temperatura, pressão, tamanho da partícula, velocidade superficial do fluido, densidade e natureza do solvente. Sendo que a taxa de extração é maior quanto maior é a solubilidade do soluto no solvente.

Conforme Bundschuch (1986) citado por PENEDO & COELHO (1997), os fluidos sob condições supercríticas têm suas propriedades como densidade,

difusividade e viscosidade com características de gases e líquidos simultaneamente. Estas características conferem ao fluido maior capacidade para atuar como solvente.

Segundo RODRIGUES (2005), no diagrama Pressão *versus* Temperatura (Figura 4), a região supercrítica demarca o final da coexistência das fases líquida e vapor. Acima da temperatura crítica um componente puro gasoso não pode ser liquefeito apenas aumentando a pressão aplicada. Da mesma forma, acima da pressão crítica um líquido não pode se vaporizar apenas com o aumento da temperatura. A pressão crítica é a pressão de vapor do gás à temperatura crítica. E, como consequência destas características, as taxas de transferência de massa e separação na extração supercrítica são muito mais rápidas que nos processos de extração convencional.

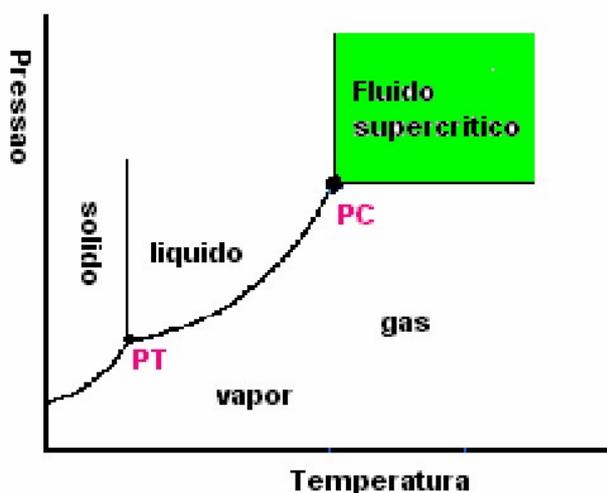


Figura 4 – Diagrama Pressão X Temperatura para uma substância pura.
Fonte: RODRIGUES (2005).

Conforme SANTOS (2000) e RODRIGUES (2005), na proximidade de seu ponto crítico, o fluido tem uma densidade semelhante a da fase líquida, e, portanto, poder de solubilização também semelhante. Juntamente com uma compressibilidade e coeficiente de expansão semelhante aos da fase gasosa. As propriedades são muito sensíveis à temperatura e pressão. Pequenas mudanças na temperatura e pressão geram mudanças enormes na densidade e, portanto, no poder de solubilização. Na Tabela 4 podem-se observar as propriedades físicas dos fluidos.

Tabela 4 – Propriedades físicas dos fluidos

Fluido	Densidade (g/cm ³)	Difusividade (cm ² /s)	Viscosidade (g/cm.s)
Gás			
P = 1 atm T = 15-30°C	(0,6-2)x10 ⁻³	0,1-0,4	(1-3)x10 ⁴
Líquido			
P = 1 atm T = 15-30°C	0,6-1,6	(0,2-2)x10 ⁻⁵	(0,2-3)x10 ⁻²
Supercrítico			
P = P _c , T = T _c	0,2-0,5	0,7x10 ⁻³	(1-3)x10 ⁻⁴
P = 4P _c , T = T _c	0,4-0,9	0,2x10 ⁻³	(3-9)x10 ⁻⁴

Fonte: Rivzi et al., (1986) citado por SANTOS (2000)

A forma pela qual a transferência de massa varia com a solubilidade também é uma característica importante no processo de extração supercrítica, pois a eficiência da extração é limitada pela solubilidade da substância a ser extraída no fluido. Altas solubilidades ocasionam baixos tempos de extração que podem ser conseguidos pelo aumento da pressão de extração; altas densidades do fluido aumentam também o poder do solvente, o que é conseguido normalmente pela diminuição da temperatura do processo (Geankoplis, 1993 citado por RODRIGUES, 2005).

A solubilidade dos óleos em fluidos supercríticos é favorecida quando se trabalha a pressões e temperaturas mais altas. Maiores níveis de temperatura diminuem a densidade do solvente e aumentam a pressão de vapor do soluto. Caracteriza-se então uma situação na qual se apresentam dois efeitos concorrentes (Joshi & Prausnitz, 1984 citado por AZEVEDO, 2001). Porém é notado que em alguns sistemas os efeitos sobre a densidade predominam causando ocorrência do comportamento retrógrado em determinadas faixas de pressões quando submetidos a aumento de temperatura (McHugh & Krukoni, 1994 citado por AZEVEDO, 2001).

Segundo COCERO & CALVO (1996), pressões de operação muito altas não são interessantes, devido ao alto custo energético associado.

Alguns dos solventes usados na extração supercrítica são: dióxido de carbono, etileno, propano, nitrogênio, óxido nitroso e monoclorofluoretano (Ooi et al., 1996 citado por SANTOS, 2000). As propriedades críticas de alguns solventes podem ser visualizadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades críticas de algumas substâncias

Solventes	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (bar)
CO ₂	31,1	73,8
Etano	32,2	48,8
Etileno	9,3	50,4
Propano	96,7	42,5
Propileno	91,1	46,2
Amônia	132,5	112,8
Água	374,2	220,5

Fonte: Adaptado de Mchough & Krukonis (1994) citado por AZEVEDO (2001).

3.3.1.1. Dióxido de carbono

O dióxido de carbono tem sido utilizado em processos descontínuos de extração de vários produtos de alto valor e estudado como um importante substituto para o hexano, o qual é altamente tóxico e inflamável, ocasionando danos ao meio ambiente quando liberado na atmosfera (SANTOS, BOSS & MACIEL FILHO, 2000).

Na maioria das vezes tem-se utilizado o dióxido de carbono para a extração supercrítica de produtos naturais (BOSS, 2000). A grande aceitação do dióxido de carbono deve-se: à sua atoxicidade em pequenas quantidades (REVERCHON & OSSÉO, 1994; VALLE et al., 2004 e RODRIGUES, 2005), à sua não-inflamabilidade (REVERCHON & OSSÉO, 1994; HU et al., 2004); ao seu ponto crítico ocorrer em condições relativamente brandas - temperatura crítica é de 31,0 °C e a pressão crítica é de 73,8 bar; à sua estabilidade química e à sua disponibilidade a baixo custo (REVERCHON & OSSÉO, 1994). Ainda não apresenta odor nem gosto, o que o torna interessante para indústria de alimentos (SANTOS, 2000).

3.3.1.2. Propano

Alguns trabalhos realizados sugerem o uso do fluido n-propano para extrair óleos, devido possuir um alto poder de extração e ser de custo mais efetivo do que o CO₂.

ILLÉS et al. (2000), estudaram a extração de óleo de sementes de coentro com dióxido de carbono e propano como solventes, em condições sub e supercríticas. Para o CO₂ utilizaram pressões de 200 e 300 bar e temperatura de 35 °C e para o propano de 50, 80 e 100 bar a 25 °C. E verificaram, que o poder de solvatação do propano foi muito maior do que do CO₂.

HEGEL et al. (2007), estudaram a fase de equilíbrio nas extrações dos óleos de sementes de soja e girassol com misturas de propano e dióxido de carbono. As análises do equilíbrio de fases indicaram que as melhores condições de extração corresponderam à concentração mínima de CO₂ na mistura solvente, o que garante a operação na região não inflamável. Citaram ainda que usando uma mistura dos solventes CO₂+propano para extrair óleos são atrativas do ponto de vista do poder de solvatação, da seletividade e da segurança.

HANDMAN et al. (2007), verificaram o efeito das condições de extração de óleo de cardomomo com CO₂ supercrítico e propano subcrítico, sobre os atributos de qualidade do óleo. Os estudos indicaram que o propano em condições subcríticas teve maior capacidade de extração do óleo das sementes, apresentando uma menor fração solvente/óleo e ainda óleo com melhores atributos de qualidade.

FREITAS et al. (2008), compararam a extração de óleo a partir de sementes de uva com dióxido de carbono e propano comprimidos, sobre o rendimento e características químicas. Constataram que o propano apresentou alto rendimento de extração e melhor cinética, o que pode ser atribuído a melhor solubilidade de óleos vegetais em propano do que em CO₂. Ainda, verificaram que em relação ao CO₂ comprimido, a temperatura e a densidade mostraram efeito positivo no rendimento da extração. Quanto às características químicas, observaram que o óleo obtido com propano apresentou menores concentrações de compostos glicerol livres do que com dióxido de carbono.

Pelos trabalhos realizados na extração de óleos com o solvente propano observa-se que o mesmo apresenta várias vantagens se comparado ao solvente dióxido de carbono, mais comumente utilizado. No entanto, não foram encontrados trabalhos relacionados a estudos do emprego deste solvente na extração de óleo de gergelim.

3.4.MODELAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Segundo SANTOS (2000) e BOSS (2000), se comparado à indústria petroquímica, por exemplo, o setor agroindustrial tem tido uma evolução mais lenta quanto às técnicas e otimização de processos, as quais têm demonstrado serem essenciais no melhoramento do desempenho de produção. E nesse intuito, muitos trabalhos científicos vêm sendo desenvolvidos visando otimizar os processos de extração de óleos principalmente com o uso de dióxido de carbono supercrítico. Estes trabalhos visam propor modelos matemáticos baseados em estudos da fenomenologia do processo executado em escala laboratorial e permitindo sua aplicação em escalas industriais.

No presente trabalho serão testados alguns modelos não difusivos propostos na literatura para representar o processo de extração de óleo de sementes de gergelim. Sendo que para avaliar a eficiência do processo é imperial o conhecimento da cinética de extração do óleo pelo solvente. Portanto inicialmente será abordado sobre os possíveis mecanismos de extração do óleo e na seqüência serão apresentados alguns modelos presentes na literatura.

3.4.1.Mecanismos de extração

A transferência de massa de solutos não adsorvidos, no interior de sólidos, cujos poros estejam completamente cheios pelo fluido extrativo, ocorre de acordo com Primeira Lei de Fick, ou seja, é proporcional a um coeficiente de transferência de massa e a um gradiente de concentração. Os primeiros trabalhos que investigaram a extração de sementes de oleaginosas, no entanto, identificaram dependência fraca e não proporcional da taxa de extração com o gradiente de concentração (Karnofski, 1949 citado por BOSS, 2000; Karnofski, 1949 e Othmer & Agarwal, 1955 citado por SANTOS, 2000).

Diante destas observações alguns mecanismos têm sido desenvolvidos. Cada um deles propõe etapas limitantes para o processo extrativo. O mecanismo da dissolução lenta do óleo admite que o solvente flua facilmente pelos poros,

preenchendo-os completamente. O mecanismo do escoamento capilar supõe que a resistência à extração esteja no escoamento do solvente e do óleo pelos espaços capilares do sólido (SANTOS, 2000). A seguir estes mecanismos são melhor explicados.

3.4.1.1.Mecanismo da dissolução lenta

Karnofsky (1949) citado por BOSS (2000), afirmou que o óleo presente no interior de partículas de sementes pode ser dividido numa porção dissolvida no solvente estagnado e outra porção não dissolvida. A resistência estaria, sobretudo, na dissolução do óleo não dissolvido, sendo a difusão do óleo dissolvido até o seio da micela um processo rápido.

Segundo KARNOFSKY (1986), os fosfatídeos presentes no óleo, pouco solúveis em hexano inibem a dissolução dos triglicerídeos.

3.4.1.2.Mecanismo do escoamento capilar

De acordo com Othmer & Agarwal (1955) citado por BOSS (2000) e Othmer & Agarwal (1955) citado por SANTOS (2000), a extração seria fundamentalmente um problema fluidodinâmico no qual o solvente e o óleo escoam num complicado sistema capilar formado por células vegetais rompidas com a quebra e laminação das sementes. A taxa de extração seria definida pela Lei de Hagen-Poiseulle para escoamento capilar sendo independente da difusão molecular, portanto, afetada por operação em contracorrente.

Segundo SANTOS (2000), inicialmente seria dissolvido o óleo da superfície das partículas e das células rompidas mais próximas. O solvente então penetraria pelos espaços capilares para dissolver maior quantidade de óleo. Gradientes de concentração seriam estabelecidos na rede de capilares. O escoamento capilar levaria o óleo até outras partículas onde novas dissoluções ocorreriam. Logo, o potencial para escoamento diminuiria juntamente com a taxa de extração à medida

que o equilíbrio fosse aproximado. Assim, alterações nas propriedades físicas da micela com a concentração de óleo influenciariam significativamente a taxa de extração, sendo que a mesma deve aumentar com os aumentos da tensão superficial e da densidade e diminuir com o aumento da viscosidade.

3.4.2. Modelagem matemática dos dados experimentais de extração

O projeto de engenharia dos processos de extração com fluidos supercríticos exige conhecimento de restrições termodinâmicas (solubilidade), bem como, de parâmetros de transferência de massa (FERREIRA & MEIRELES, 2002).

A extração a partir de substratos sólidos tanto a baixas quanto a altas temperaturas envolve duas fases, a sólida e a fluida. Para modelagem da taxa de transferência de massa interfacial é requerido um coeficiente de partição. Então para simplificar, a modelagem é realizada separadamente para cada fase (Brunner, 1994 citado por ARAUJO et al., 2000).

O mecanismo de transferência de massa predominante pode variar de sistema para sistema. Para alguns substratos a resistência pode ser localizada na fase sólida, para outros na fase líquida. E também pode ser possível que a resistência de ambas as fases tenham que ser consideradas.

Vários modelos que descrevem a transferência de massa para a extração com fluidos supercríticos têm sido citados na literatura (LEE et al., 1986; TAN & LIOU, 1989; REVERCHON, DONSI & OSSÉO 1993; SOVOVÁ, 1994; FERREIRA, 1996; SUBRA et al., 1998; MEIRELES, 1999). Para descrever a cinética de extração do óleo pode-se empregar modelos difusivos ou modelos empíricos de cinética de extração.

Os modelos difusivos, empregados por alguns autores para representar a cinética de extração, requerem que sejam conhecidas a geometria da fase sólida e a porosidade da matriz sólida (microporos ou macroporos). Além disso, nos modelos difusivos o esforço computacional para a resolução das equações é grande, em virtude da necessidade de se determinar o perfil de concentração do óleo na partícula. Segundo FLOGGER (1992) citado por POVH (2000), para uma modelagem mais completa seria preciso levar em consideração fatores como dispersão axial e

radial, difusão intraparticular, transferência de massa através da interface sólido/fluido, resistência à transferência de massa devido à reações químicas e transições de fase. Dentre estes modelos, destaca-se o modelo tradicional da literatura, especialmente na área dos reatores químicos, denominado modelo do núcleo não reagido. ROY et al. (1996) propuseram uma adaptação deste modelo à extração supercrítica do óleo essencial de gengibre. Na formulação do modelo apresentado por ROY et al. (1996) foi proposto fluxo difusivo em estado estacionário na região porosa, no entanto, com este modelo, obtiveram bom ajuste aos dados experimentais apenas para o maior diâmetro de partícula utilizado, que foi de 2,56 mm.

Outros autores têm preferido usar modelos empíricos, os quais se tornam possíveis após várias simplificações e apresentam solução analítica. Dentre eles destacam-se TAN & LIOU (1989), SOVOVÁ (1994) e SOUZA et al. (2008). TAN & LIOU (1989) utilizado também por ARAÚJO et al. (2000), considera que a cinética de extração é de primeira ordem em relação às concentrações do óleo no sólido. SOUZA et al. (2008), empregou um modelo de cinética empírica de segunda ordem para representar a cinética de extração de candeia. SANTOS, BOSS & MACIEL-FILHO (2000) e VARGAS et al. (2006), utilizaram o modelo de SOVOVÁ (1994) baseado na equação de convecção-difusão. Os modelos empíricos de cinética de extração não consideram a variação da concentração do óleo no interior da partícula (modelos de parâmetros concentrados), portanto, o esforço computacional é reduzido, pois a concentração do óleo na matriz sólida depende apenas da posição das partículas no interior do leito e do tempo. Por outro lado, os modelos mais simples consideram apenas os valores médios, ajustando-os aos dados experimentais e determinando parâmetros que podem não ter nenhum sentido físico.

Portanto, considerando-se a importância que tem sido atribuída aos processos de extração com fluidos supercríticos, devido ao rendimento e qualidade do extrato e por ser uma tecnologia limpa, bem como a tendência na busca de novos fluidos visando a eficiência do processo, optou-se em estudar o emprego do fluido n-propano pressurizado em comparação ao dióxido de carbono supercrítico e n-hexano convencional, uma vez que, o n-propano pressurizado ainda não foi usado na extração do óleo de gergelim e tem demonstrado boas propriedades de extração para outros óleos vegetais em estudos recentes.

4.MATERIAL E MÉTODOS

4.1.MATERIAL E REAGENTES

As sementes de gergelim (*Sesamum indicum L.*) do cultivar CNPA-G4 foram obtidas da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa (Bahia, Brasil). Para extração do óleo, os solventes utilizados foram: Dióxido de carbono com 99,5% de pureza da White Martins (Brasil), n-Propano com 99,5% de pureza da Aga (Brasil) e para a extração convencional n-Hexano p. a. da Cinética (Brasil). Para a análise calorimétrica diferencial por varredura – DSC, foram utilizados os gases oxigênio e nitrogênio com 99,9% de pureza, ambos obtidos da White Martins (Brasil). Para análise de composição do óleo utilizaram-se padrões de ácidos graxos (ácido láurico metil éster, ácido misístico metil éster, ácido palmítico metil éster, ácido palmitoléico metil éster, ácido esteárico metil éster, ácido oléico metil éster, ácido linoléico metil éster, ácido linolênico metil éster, ácido araquídico metil éster, ácido behênico metil éster, ácido lignocérico metil éster e padrão interno metilheptadecanoato), todos da marca Sigma-Aldrich e os gases nitrogênio (99,9% pureza) e hidrogênio (99,9% pureza) da White Martins (Brasil). E para a análise de proteínas, todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica, sendo os seguintes: sulfato de potássio p. a. (Synth), sulfato de cobre penta hidratado p. a. (Dinâmica), hidróxido de sódio p. a. (Nuclear), ácido bórico p. a. (Cinética), indicador vermelho de metila p. a. (Reagen), indicador verde de bromocresol p. a. (Nuclear) e ácido sulfúrico p. a. (Impex).

4.2.MÉTODOS

4.2.1.Composição química das sementes

4.2.1.1.Determinação da umidade

Para determinação da umidade as análises foram realizadas em triplicata.

Pesaram-se aproximadamente 5 g de sementes de gergelim em balança analítica Marte, modelo Am220 com precisão de 0,0002 g sobre placas de *petri* limpas e secas, sendo em seguida transferidas para estufa Nova Ética, modelo 400/4ND. A temperatura da estufa foi ajustada a 105 °C por 24 h, conforme metodologia oficial (BRASIL, 1992). Depois de retiradas da estufa as amostras foram transferidas para dessecador contendo sílica gel e deixadas até atingir a temperatura ambiente e em seguida pesadas. O percentual de umidade foi determinado através da diferença entre a massa da amostra antes e após secagem.

4.2.1.2.Determinação de proteínas

O total de nitrogênio das sementes de gergelim foi determinado em duplicata através do método de *Kjeldahl* descrito por PEARSON (1986). Inicialmente a amostra foi digerida com ácido sulfúrico concentrado em bloco digestor Solab aquecendo-se gradativamente até temperatura de 300 °C, na qual foi mantida até tornar-se límpido e transparente com tonalidade azul-esverdeado. Em seguida procedeu-se a destilação em destilador de nitrogênio Tecnal modelo TE 036/1. O nitrogênio liberado na forma de amônia foi fixado em solução de ácido bórico 4% e após titulado com solução de ácido sulfúrico 0,1N. O percentual de proteína bruta foi determinado através do produto do percentual de nitrogênio pelo fator geral 6,25, também utilizado por KHALID, BABIKER & EL TINAY (2003).

4.2.1.3.Determinação de lipídios

O percentual de lipídios existente nas sementes de gergelim foi determinado através de análises por extração com solvente, realizadas em duplicatas simultâneas utilizando equipamentos de extração soxhlet Vidrolabor, seguindo metodologia da AOAC (1995). Como solvente utilizou-se n-hexano (Temperatura de ebulição 68 °C). As determinações foram realizadas em base seca, sendo aproveitadas as amostras utilizadas na determinação da umidade. As amostras foram transferidas para

cartuchos de papel filtro Whatman nº 2, em seguida colocados nos extratores de Soxhlet, acoplados a balões de vidro previamente secados e numerados. As extrações foram conduzidas a exaustão por tempo superior a 20 h. Tempos de extração inferiores resultaram em incompleta extração do óleo como constatado previamente. A determinação da massa de óleo extraída foi realizada por pesagem do balão de vidro após completa evaporação do solvente.

4.2.1.4.Determinação do resíduo mineral fixo

Para determinação do resíduo mineral fixo seguiu-se a metodologia do ADOLFO LUTZ (1976). Pesaram-se 5 g da amostra em cápsula de porcelana, previamente aquecida em mufla, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente, e pesada. Após incinerou-se a amostra a 550°C por 4 horas. Resfriou-se em dessecador até temperatura ambiente e pesou-se. Repetiu-se a operação de aquecimento e resfriamento até o peso constante.

4.2.1.5.Determinação de carboidratos

O teor de carboidratos foi estimado subtraindo-se de 100, a soma das concentrações dos demais constituintes (umidade, proteína, lipídios e resíduo mineral fixo), conforme utilizado por MAIA et al. (1999).

4.2.2.Pré-tratamento das sementes

4.2.2.1.Secagem

As sementes de gergelim foram submetidas à secagem em estufa com circulação de ar da marca Nova Ética, modelo 400/4ND, a 45 °C por 12 h. O tempo

de secagem foi determinado em função de uma curva de secagem realizada previamente, na qual foram pesadas aproximadamente 5 g de sementes e secas em estufa a 45 °C. As sementes foram então pesadas em balança analítica da marca Marte, modelo AM 220, a cada 1 h até peso constante. Este procedimento foi realizado em triplicata.

Após as amostras atingirem peso constante, foram novamente submetidas à análise de umidade conforme descrito no item 4.2.1.1.

4.2.2.2. Moagem e peneiramento

Após serem secadas, as sementes foram moídas em liquidificador doméstico. Após a moagem as partículas foram peneiradas para retirada das partículas inferiores ao tamanho de 0,59 mm e das que excedessem ao tamanho de 1,00 mm.

4.2.2.3. Determinação da distribuição granulométrica das partículas

O diâmetro médio das partículas foi determinado através de microscopia eletrônica através do Microscópio Olympus, modelo BX41 CoolSNAP-Procf Color e do software Image-Pro Plus, pela análise de 138 partículas.

4.2.2.4. Determinação da área superficial específica das partículas

A determinação da área superficial específica (ASE) foi realizada no Laboratório de Química e mineralogia do solo da Universidade Estadual de Maringá através do método BET por adsorção em N₂, sendo as medidas de adsorção e dessorção efetuadas através do equipamento Quantachrome monosorb.

4.2.3. Planejamento experimental

A extração do óleo das sementes de gergelim utilizando a tecnologia de extração supercrítica foi efetuada no Laboratório de Tecnologia Supercrítica da Universidade Estadual de Maringá – UEM. No experimento foram testados três níveis de temperatura e pressão para os fluidos dióxido de carbono e n-propano, conforme pode ser visualizado na Tabela 6.

Tabela 6 – Níveis de temperatura e pressão utilizados nos ensaios de extração de óleo de gergelim

Fluido	Fatores	(-)	0	(+)
CO ₂	Temperatura (°C)	40	50	60
	Pressão (MPa)	19	22	25
n-propano	Temperatura (°C)	30	45	60
	Pressão (MPa)	8	10	12

Para ambos os fluidos, os experimentos foram conduzidos através de um planejamento fatorial com ponto central do tipo 2² (Tabela 7), nos quais buscou-se avaliar os efeitos da temperatura e pressão sobre a solubilidade do óleo nos solventes.

Tabela 7 – Planejamentos experimentais de extração do óleo de gergelim para os fluidos CO₂ e n-propano

Ensaio	Planejamento para o CO₂		Planejamento para o n-propano	
	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)
1	40	19	30	8
2	40	25	30	12
3	60	19	60	8
4	60	25	60	12
5	50	22	45	10
6	50	22	45	10
7	50	22	45	10

4.2.4.Extração com fluidos pressurizados

Os experimentos foram efetuados em uma unidade de escala laboratorial, em um aparato semicontínuo, com os fluidos CO₂ e n-propano. O Aparato consistiu basicamente em um reservatório para o solvente, uma bomba seringa marca Isco, modelo 500D e dois banhos termostáticos. O primeiro da marca Tecnal, modelo TE 184 com a finalidade de resfriar o fluido e comprimí-lo na bomba seringa e o segundo, da marca Quimis, modelo Q214-M2 para manter o extrator aquecido nas temperaturas desejadas (Figura 5).

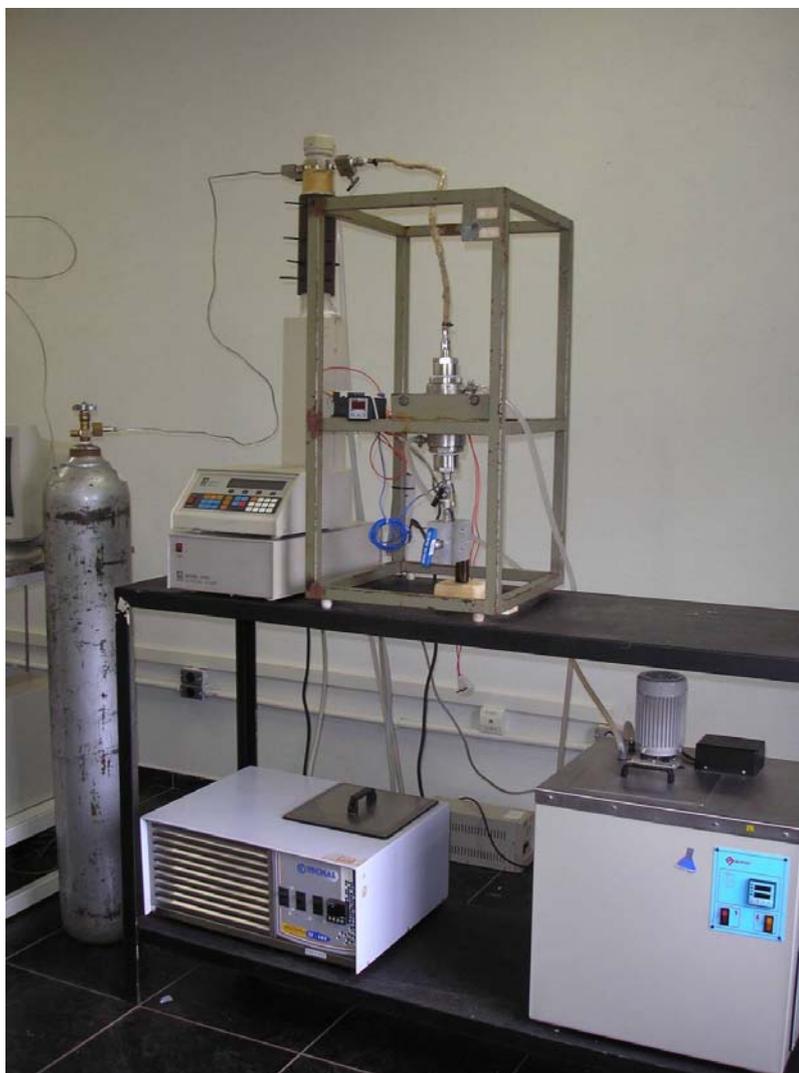


Figura 5 – Aparato utilizado para a extração do óleo de gergelim com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.

Aproximadamente 17 g das sementes de gergelim previamente secas, moídas e peneiradas foram introduzidas no extrator de 2 cm de diâmetro e 17 cm de altura, com capacidade para 53,4 cm³ de material. Bombeou-se o fluido para o interior do leito com um fluxo constante de 3 cm³/min para o CO₂ e 0,8 cm³/min para o n-propano, sendo o mesmo controlado através de uma válvula de expansão (Autoclave Engineers) mantida a 120 °C para o CO₂ e 145 °C para o n-propano através de um termorregulador da marca Tholz, modelo CTM-04E.

As condições de temperatura e pressão no extrator foram mantidas constantes, cujos valores para cada ensaio pode ser visualizado na Tabela 7.

O óleo extraído foi coletado através de recipiente de vidro âmbar, previamente pesado em balança analítica da marca Marte, modelo AM 220. Para os ensaios com o fluido dióxido de carbono supercrítico, a massa de óleo extraída foi pesada a cada 30 minutos. Já para os ensaios com n-propano, como a taxa de extração foi superior, pesou-se a massa de óleo extraída a cada 5 minutos nos primeiros 15 minutos de extração e após de 10 em 10 minutos. Para ambos os fluidos, finalizou-se o processo quando a massa pontual (massa de óleo extraída/tempo) passou a ser constante.

4.2.4.1. Determinação da porosidade do leito

Para determinação da porosidade do leito calculou-se inicialmente o volume ocupado pelo leito dentro do extrator cilíndrico, o qual correspondeu a 53,38 cm³ em função da altura (17 cm) e diâmetro (2 cm) do mesmo. Em seguida, efetuou-se o enchimento do mesmo com o fluido dióxido de carbono, do qual gastou-se 56,83 cm³ para o total enchimento do extrator. Após, com o extrator vazio, inseriu-se as partículas de gergelim moídas até o enchimento e completou-se o volume do mesmo com o fluido, sendo gasto 41,4 cm³ de dióxido de carbono para o enchimento, o que correspondeu portanto a um volume de sólido de 14,43 cm³. Na seqüência calculou-se a porosidade do leito (ε) pela Eq.1, considerando a densidade do óleo de gergelim a 20°C igual a 0,919 g/cm³, conforme BRASIL (1999).

$$\varepsilon = \frac{(V_l - V_s) - \left(\frac{m_e}{\rho_{\text{óleo}}}\right)}{V_l} \quad (1)$$

Onde V_l correspondeu ao volume ocupado pelo leito, e V_s o volume de sólido dentro do extrator e m_e a massa de óleo extraída.

4.2.4.2.Determinação da solubilidade do óleo de gergelim

A solubilidade experimental foi calculada através de um método dinâmico, no qual o soluto é extraído pelo solvente que escoar através do leito de sólidos (FERREIRA et al., 1999) conforme a equação 2.

$$S_{\text{exp}} = \frac{a}{b} \quad (2)$$

Sendo a o coeficiente linear da curva obtida para a massa de óleo extraída em função do tempo de extração e b o coeficiente linear da curva obtida para a massa de solvente usada na extração em função do tempo.

Para o solvente dióxido de carbono supercrítico, os dados da solubilidade experimental foram comparados com uma correlação comum proposta por VALLE & AQUILLERA (1988), apresentada na equação 3.

$$S_b = \frac{1}{\rho} \exp\left(40.361 - \frac{18708}{T} + \frac{2186840}{T^2} + 10.724 \ln \rho\right) \quad (3)$$

Onde S_b referiu-se a solubilidade do óleo de gergelim em CO_2 (g óleo/g CO_2), T a temperatura (K) e ρ a densidade do CO_2 (g/L).

4.2.5.Extração convencional –Soxhlet

A extração convencional do óleo de gergelim foi efetuada através do conjunto soxhlet. Aproximadamente 12 g de sementes de gergelim previamente secas, moídas e peneiradas foram submetidas à extração por 20 h com o solvente orgânico n-hexano, conforme método oficial descrito pela AOAC 920.39 (AOAC, 1995).

4.2.6. Modelagem matemática da cinética de extração do óleo de gergelim

No presente estudo foram testados três modelos matemáticos para descrever a cinética de extração, todos com solução analítica. Os modelos testados foram os seguintes: SOUZA et al. (2008), TAN & LIOU (1989) e SOVOVÁ (1994).

4.2.6.1.Modelo de Souza et al.

Para modelagem considerou-se que o solvente escoava com velocidade superficial u na direção axial através do leito formado pelas partículas moídas do material vegetal (sementes de gergelim) no extrator cilíndrico. O solvente estava livre do soluto na entrada do extrator e a temperatura e a pressão permaneceram constantes no interior do extrator. O leito foi formado por partículas homogêneas com respeito ao tamanho e a distribuição inicial do soluto. O soluto foi armazenado no interior das células das plantas e protegido pelas paredes celulares.

Foram realizadas as seguintes hipóteses:

- i) O processo ocorreu em regime transiente;
- ii) Processo isotérmico e isobárico;
- iii) As transferências de massa devido à dispersão axial e radial foram negligenciadas;
- iv) Modelo de parâmetros concentrados para a partícula;

- v) No início do processo considerou-se que o sistema estava em equilíbrio ($C = C_{eq}$);
- vi) O óleo foi tratado como pseudo-componente;
- vii) A densidade da mistura na fase fluida era igual a densidade do solvente;

Para este modelo o balanço de massa do óleo na fase fluida resulta na seguinte equação diferencial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_{bed}}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

Em que C é a concentração de óleo no solvente (g/cm^3); q é a concentração de óleo na matriz sólida ($\text{g óleo}/\text{g sólido}$); ρ_{bed} é a densidade do leito (g/cm^3); u é a velocidade intersticial (cm/min); t é o tempo de extração; ε é a porosidade do leito; e z é a coordenada na direção axial do leito.

Para representar a taxa de extração foi empregado um modelo de cinética empírica de segunda ordem, representado pela Eq.(4), o qual assume que a taxa de extração é proporcional ao produto da capacidade de extração do óleo pelo solvente na fase fluida ($C_{eq} - C$) e a concentração do óleo na matriz sólida.

A taxa de extração representada pela Eq.(5) leva em consideração ambas as concentrações do óleo da fase fluida e na matriz sólida, sendo que seu valor aumenta com a disponibilidade de óleo na matriz sólida e também com o grau de afastamento da concentração de óleo na fase fluida em relação a concentração de equilíbrio. Portanto, quanto menor a concentração de óleo na fase fluida, maior é a força motriz para a transferência de massa e maior será a taxa de extração.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -Kq(C_{eq} - C) \quad (5)$$

Em que K é a constante cinética ($\text{cm}^3/\text{g min}$) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio do óleo no solvente ($\text{g óleo}/\text{cm}^3$).

As condições iniciais e de contorno são as seguintes:

$$C(0, z) = C_{eq} \quad \text{e} \quad q(0, z) = q_0 \quad (6)$$

$$C(t,0) = \begin{cases} C_{eq} & t = 0 \\ 0 & t > 0 \end{cases} \quad (7)$$

Para a obtenção da solução analítica deste modelo, inicialmente fez-se a seguinte mudança de variáveis: $C^* = (C_{eq} - C)$ e $q^* = (q_0 - q)$ que aplicadas nas Eqs.(4)-(7), resulta no seguinte sistema de equações:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} + \frac{\rho_{bed}}{\varepsilon} \frac{\partial q^*}{\partial t} + u \frac{\partial C^*}{\partial z} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial q^*}{\partial t} = -K(q_0 - q^*)C^* \quad (9)$$

$$C^*(0,z) = 0 \quad \text{e} \quad q^*(0,z) = 0 \quad (10)$$

$$C^*(t,0) = \begin{cases} 0 & t = 0 \\ C_{eq} & t > 0 \end{cases} \quad (11)$$

O conjunto de equações (8)-(11) apresenta solução analítica e foi resolvido por BOHART & ADAMS (1920), sendo ainda hoje muito utilizado em problemas de adsorção em colunas de leito fixo.

A solução analítica do sistema de equações (8)-(11) é dada por BORBA et al. (2006):

$$\frac{C^*}{C_{eq}} = \begin{cases} 1 & t < t_r \\ \frac{1}{(e^A + e^{-B} - 1)e^B} & t > t_r \end{cases} \quad (12)$$

$$\text{Em que: } A = \frac{z}{u}\beta, \quad B = \frac{(-tu + z)\beta}{\alpha u}, \quad \beta = KC_{eq}\alpha \quad \text{e} \quad \alpha = \frac{\rho_{bed}q_0}{\varepsilon C_{eq}}$$

Para retornar a variável original do problema (C) deve-se fazer novamente a seguinte mudança de variável $C^* = (C_{eq} - C)$ na Eq.(12), desta forma obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{C}{C_{eq}} = \begin{cases} 0 & t < t_r \\ 1 - \frac{1}{(e^A + e^{-B} - 1)e^B} & t > t_r \end{cases} \quad (13)$$

A massa de óleo extraída em função do tempo foi calculada pela seguinte Eq. 14:

$$m_{oil} = \int_0^{t_e} C_{out} Q_F dt = \begin{cases} C_{eq} Q_F t & t < t_r \\ C_{eq} t Q_F - \frac{C_{eq} Q_F \alpha}{\beta} \ln \left(e^{\frac{z\beta}{u}} + e^{\frac{-(tv+z)\beta}{\alpha u}} - 1 \right) & t > t_r \end{cases} \quad (14)$$

Onde Q_F é a vazão volumétrica do solvente e C_{out} é a concentração de óleo na fase fluida na saída da coluna calculada pela Eq.(12) com a condição de que $z = L$, em que L é a altura do leito.

A constante K do modelo empírico da cinética de extração foi determinada minimizando a seguinte função objetivo:

$$F = \sum_{j=1}^{n_{exp}} \left(m_{oil_j}^{MOD} - m_{oil_j}^{EXP} \right)^2 \quad (15)$$

Em que: m_{oil}^{MOD} é a massa de óleo extraída calculada pelo modelo; $m_{oil_j}^{EXP}$ é a massa de óleo extraída determinada experimentalmente e n_{exp} é o número de dados experimentais da curva cinética.

4.2.6.2. Modelo de Sovová

No modelo proposto por SOVOVÁ (1994), além das considerações citadas anteriormente para o modelo de segunda ordem, considera-se ainda que parte das paredes foi rompida pelo processo de moagem, desta forma parte do óleo foi diretamente exposta ao contato com o solvente, portanto, a massa de óleo contida inicialmente na fase sólida (O) pode ser dividida em duas partes: uma na qual o

soluto é facilmente acessível ao solvente representado por (P) e uma outra na qual o soluto é mais difícil de ser extraído denotado por (K), a qual se encontra no interior das partículas da fase sólida. A massa do sólido inerte é denotada por (N). O montante de soluto relacionado a esta quantidade no início da extração é:

$$q(t=0) = q_0 = O/N = q_P + q_K = P/N + K/N \quad (16)$$

O balanço de massa para um elemento do leito foi conseguido por:

$$\rho_{bed}(1-\varepsilon)\frac{\partial q}{\partial t} = J(q, C) \quad e \quad (17)$$

$$\rho_F \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_F u \frac{\partial C}{\partial z} = J(q, C) \quad (18)$$

Em que: ε é a porosidade do leito formado pelas partículas, ρ_{bed} é a densidade da fase sólida, ρ_F é a densidade do fluido, z é a direção axial e J é a taxa de transferência de massa interfacial, q é a concentração de solvente livre de soluto na fase sólida (g óleo/g sólido) e C é a concentração de solvente livre de soluto na fase fluida (g de óleo/cm³). O modelo de Sovová para conseguir obter a solução analítica negligencia o primeiro termo da fase fluida do balanço, assumindo as seguintes condições de contorno:

$$q(z, t=0) = q_0 \quad e \quad (19)$$

$$C(z=0, t) = 0 \quad (20)$$

A equação matemática que define a taxa de extração é dividida em duas expressões de acordo com o mecanismo que controla o processo de transferência de massa, representada pelas Eq. (21) e (22). Inicialmente o soluto facilmente acessível pelo solvente é extraído, nesta etapa existe a etapa limitante do processo é a resistência do filme externo, isto é a difusão do soluto da superfície da matriz sólida até o seio da fase fluida. Posteriormente, após o término da primeira fase de extração, observa-se um decréscimo da taxa de extração e o mecanismo que passa a controlar a transferência de massa é a difusão interna na matriz sólida.

$$J(q, C) = K_F a (C_{eq} - C), \text{ para } q > r q_0 \quad (21)$$

$$J(q, C) = K_S a(q), \text{ para } q < r q_0 \quad (22)$$

Onde a refere-se a área interfacial, K_F é o coeficiente de transferência de massa entre as fases sólida-fluida, K_S é o coeficiente de transferência de massa interna. E r é a fração de óleo disponível de fácil acesso ao solvente.

O modelo matemático de Sovová apresenta solução analítica, e a expressão obtida para representar a massa de óleo extraída é dividida em três partes, representadas pelas Eqs.(23)-(25) (SOVOVÁ, 1994; FERREIRA & MEIRELES, 2002).

$$m_e = A[1 - \exp(-Z)], \text{ para } t < t_{CER} \quad (23)$$

$$\text{Em que: } A = Q_F C_{eq} t \text{ e } Z = \frac{m_s K_F a}{Q_F \rho_{bed}}$$

Onde Q_F é a vazão volumétrica do solvente (cm^3/min), C_{eq} é a concentração de óleo no equilíbrio (g óleo/volume do solvente), t é o tempo, m_s é a massa de sólido inerte (g), $K_F a$ é o coeficiente de transferência de massa (min^{-1}), e ρ_{bed} é a densidade do leito ($\text{g sólido}/\text{cm}^3$).

$$m_e = m_s q_0 \left[\psi - \frac{r}{Z} \exp(Z(h_k - 1)) \right], \text{ para } t_{CER} < t < t_{FER} \quad (24)$$

$$\text{Em que: } \psi = \frac{Q_F C_{eq} t}{m_s q_0}, Y = \frac{m_s K_S a q_0}{Q_F (1 - \varepsilon) C_{eq}} \text{ e } h_k = \frac{1}{Y} \ln \left\{ 1 + \left[\exp \left(Y \left(\psi - \frac{r}{Z} \right) - 1 \right) \right] / r \right\}$$

O termo h_k é uma coordenada adimensional que representa a fração do leito onde o soluto livre foi esgotado.

$$m_e = m_s q_0 \left\{ 1 - \frac{1}{Y} \ln \left[1 + (\exp(Y) - 1) \exp \left[Y \left(\frac{r}{Z} - \psi \right) (1 - r) \right] \right] \right\} \text{ t} > \text{t}_{FER} \quad (25)$$

No início do processo de extração pelo modelo de Sovová assume-se que a resistência no filme externo é a etapa que controla a transferência de massa. Portanto, a coordenada adimensional $h_k = 0$, pois todo o óleo disponível é de fácil acesso ao solvente, e a massa extraída pode ser calculada pela Eq.(23).

Com o decorrer da extração a concentração do óleo na matriz sólida diminui, e no tempo $t = t_{\text{CER}}$, a concentração de óleo na matriz sólida na entrada do leito atinge o valor $q = rq_0$. A partir deste tempo de extração, na parte superior do leito (onde é alimentação do solvente) quem predomina é a transferência de massa no sólido e na parte inferior do leito quem predomina é a transferência de massa no filme externo. Portanto, durante o intervalo de tempo: $t_{\text{CER}} < t < t_{\text{FER}}$ devem ser considerados os dois mecanismos de transferência de massa e a coordenada adimensional h_k se modifica com o tempo, sendo que:

(i)- quando: $t = t_{\text{CER}}$ tem-se que: $h_k = 0$ e

(ii)- quando: $t = t_{\text{FER}}$ tem-se que: $h_k = 1$.

A massa extraída de óleo no período na qual existem os dois mecanismos de transferência ao longo do leito é obtida pelo emprego da Eq.(24).

No instante de tempo $t = t_{\text{FER}}$ a concentração de óleo na matriz sólida na saída do extrator alcança o valor $q = rq_0$, portanto, $h_k = 1$, e em todo o leito a transferência de massa na partícula é a etapa limitante do processo. A massa de óleo extraída durante este período é obtida pelo emprego da Eq.(25).

A maioria dos autores que empregaram o modelo de Sovová estimaram os parâmetros: t_{CER} , t_{FER} , r , Y e Z a partir dos dados experimentais da curva cinética da extração. Neste caso, o modelo de Sovová ficaria com cinco parâmetros ajustáveis. Neste trabalho empregou-se uma abordagem diferente, sendo que para a simulação das extrações com CO_2 supercrítico, apenas os valores dos parâmetros Y e Z foram estimados a partir da curva de ruptura. O parâmetro r foi determinado a partir da curva cinética experimental (sem ajuste). Foram traçadas duas retas, uma sobre a parte linear inicial da curva e outra sobre a parte linear final da curva conforme apresentado no gráfico da Figura 6. O parâmetro t_{CTE} foi calculado a partir da interseção das curvas.

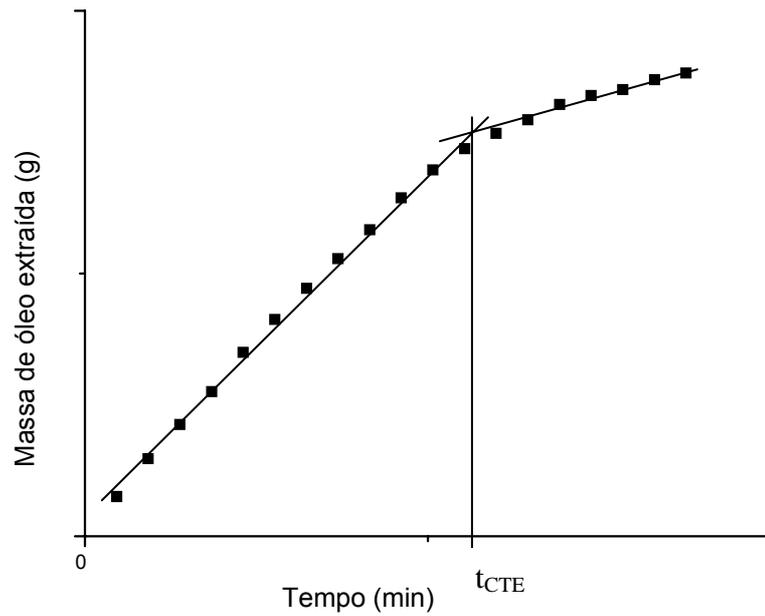


Figura 6 – Exemplo de curva de extração utilizada no cálculo de t_{CTE}

O valor do parâmetro (r) foi calculado a partir da seguinte equação:

$$r = \frac{m_{\text{extraída}}(t_{CTE})}{m_{\text{inicial de óleo}}} \quad (26)$$

Este procedimento permite estimar o parâmetro (r) sem necessidade de ajuste do modelo de Sovová aos dados experimentais da cinética de extração. Para a extração com o fluido n-propano pressurizado, além dos parâmetros Z e Y , o parâmetro r também foi ajustado.

Para encontrar o parâmetro t_{CER} empregou-se a seguinte estratégia: foram selecionados os primeiros pontos da curva de extração ($t < t_{CER}$) na qual a taxa de extração tem um comportamento linear. O valor do parâmetro Z foi estimado minimizando a seguinte função objetivo:

$$F_{OBJ} = \sum_{J=1}^{n_R} (m_{EXP_J}^2 - m_{MOD_J}^2) \quad (27)$$

Em que: n_R é o número de dados experimentais referentes a parte linear da curva de extração.

Determinado o valor do parâmetro Z do modelo de Sovová, pode-se obter o parâmetro t_{CER} a partir da equação do perfil de concentração do óleo na matriz sólida para o período de taxa com etapa controlada do filme externo que é dada por (Sovová et al., 1995):

$$q = q_0 [1 - Z\psi \exp(-Z\xi)] \quad (28)$$

Em que: ξ é a coordenada adimensional ($\xi = z/L$).

O tempo t_{CER} refere-se ao tempo na qual $q = rq_0$ na entrada do extrator ($\xi = 0$), aplicando estas duas condições na Eq.(26), tem-se que:

$$r = [1 - Z\psi_{CER}] \quad (29)$$

$$\text{Em que: } \psi_{CER} = \frac{Q_F C_{eq} t_{CER}}{m_s q_0}$$

O parâmetro Y das Eq.(24) e Eq.(25) foram calculados a partir da minimização da seguinte função objetivo:

$$F_{OBJ} = \sum (m_{EXP_j}^2 - m_{MOD_j}^2) \quad (30)$$

Para o cálculo da massa extraída de óleo pelas Eq.(24) e Eq.(25) é necessário conhecer o valor do parâmetro t_{FER} que foi obtido a partir da condição de que todo o óleo facilmente acessível ao solvente foi exaurido, neste caso, $h_k = 1$. Aplica-se esta condição na equação para o cálculo da coordenada adimensional h_k e obtém-se a seguinte expressão para o cálculo do parâmetro t_{FER} :

$$1 = \frac{1}{Y} \ln \left\{ 1 + \left[\exp \left(Y \left(\psi_{FER} - \frac{r}{Z} \right) - 1 \right) \right] / r \right\}$$

$$\text{Sendo: } \psi_{FER} = \frac{Q_F C_{eq} t_{FER}}{m_s q_0}$$

Conhecidos os valores dos parâmetros Z e Y do modelo de Sovová pode-se estimar os valores dos coeficientes de transferência de massa do filme externo ($K_F a$) e do sólido ($K_S a$) a partir das seguintes equações:

$$K_F a = \frac{Z Q_F \rho_{bed}}{m_s} \quad (31)$$

$$K_{Sa} = \frac{Y Q_F (1 - \varepsilon) C_{eq}}{m_s q_0} \quad (32)$$

4.2.6.3. Modelo de Tan e Liou

O modelo de TAN & LIOU (1989), considera as mesmas hipóteses utilizadas no modelo de segunda ordem e a equação para representar a transferência de massa do óleo no extrator é dada pela seguinte equação:

$$\varepsilon \rho_F \frac{\partial C}{\partial t} + u \rho_F \frac{\partial C}{\partial z} = \rho_{bed} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (33)$$

Para representar a taxa de extração, o modelo de TAN & LIOU (1989) propôs um modelo de cinética empírica de primeira ordem em relação a concentração de óleo na matriz sólida representado pela Eq.(34).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -kq \quad (34)$$

Com as seguintes condições de contorno iniciais:

$$C(z, 0) = 0 \quad (35)$$

$$C(0, t) = 0 \quad (36)$$

$$q(0) = q_0 \quad (37)$$

O comportamento dinâmico da relação de massa de soluto na fase fluida na saída do leito pode ser obtido resolvendo as Eqs. (33) e (34) com as condições de limite dadas pelas Eqs. (35) a (37), resultando em:

$$C(z, t) = \frac{\rho_{bed}}{\varepsilon} q_0 \frac{\rho_s}{\rho_F} \left[\exp\left(\frac{k\varepsilon z}{u}\right) - 1 \right] \exp(-kt) \quad (38)$$

A integração de Eq.(30) desde o início de extração até o tempo t , fornece a curva de extração global:

$$m_e = \int_0^t C(z=1, t) Q_F dt = A \left[1 - e^{kB} \right] (e^{-kt} - 1) \quad (39)$$

Com,

$$A = \frac{\rho_{bed} q_0}{\varepsilon k} Q_F \quad (40)$$

$$B = \frac{k \varepsilon z}{u} \quad (41)$$

Onde C é a relação de massa de soluto na fase fluida (g/cm^3) e q é a massa de soluto na fase sólida (g/g de sólido inerte), u é a velocidade superficial (cm/min), L é o comprimento do leito (cm), k é a constante de extração (min^{-1}), Q_F é a vazão do solvente (g/min), ρ_{bed} é a densidade do leito (g/cm^3), e ε é a porosidade do leito.

4.2.7. Composição química do óleo

4.2.7.1. Esterificação

A aplicação da técnica de quantificação dos ácidos graxos requer a conversão dos ácidos graxos presentes no óleo a ésteres metílicos. A esterificação foi realizada por meio da reação de derivatização com trifluoreto de boro metanol (BF_3/MeOH), utilizando método baseado na AOAC 969.33 (AOAC, 1997). Após os ésteres metílicos foram analisados por cromatografia gasosa.

4.2.7.2. Análise quantitativa de ácidos graxos por cromatografia gasosa

A quantificação dos ácidos graxos foi realizada usando um cromatógrafo gasoso Varian CP 3800, com um detector com deionização em chama DIC, com uma coluna capilar (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno) DB (Waxetr Carbowax), da marca J & W Scientific USA., sendo utilizado nitrogênio como gás de arraste.

A temperatura inicial da coluna foi mantida a 170 °C por 1 minuto e elevada a 210 °C a 10 °C min^{-1} e então a uma taxa de 5 °C min^{-1} foi elevada até 230 °C. O fluxo de gás utilizado foi de 1,5 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. As análises foram realizadas com injetor e detector a temperatura de 230 °C, e o volume injetado foi de 1,0 μL em split de 1:10.

4.2.8. Calorimetria diferencial de varredura do óleo

Para a determinação do comportamento térmico do óleo de gergelim extraído sob diferentes condições de temperatura, pressão e solvente, utilizou-se um calorímetro diferencial de varredura DSC, da marca Netzsch, modelo STA 409 PG, considerando-se o princípio de fluxo de calor.

Foram realizadas análises das amostras de óleos, em cuja extração foram utilizadas as condições extremas (inferior e superior) de temperatura e pressão no caso do n-propano e de densidade no caso do CO₂.

Para a realização da análise, colocou-se 5.0±0.5 mg de óleo dentro de uma cápsula de platina e introduziu-se no equipamento DSC. Cada amostra foi submetida a quatro diferentes temperaturas (110, 120, 130 e 140 °C), conforme metodologia proposta por TAN et al. (2002)

A amostra recebia energia na forma de calor através de uma fonte de energia, cuja temperatura foi ajustada de acordo com a programação definida para a análise em vigor. A diferença de temperatura entre a amostra e uma referência (cápsula vazia), devido às diferentes capacidades caloríficas foi medida como linha de base. Essa diferença foi registrada e a temperatura da amostra foi registrada em função do tempo sendo gerado simultaneamente um gráfico (termograma). Como a análise foi realizada a pressão constante, a energia fornecida à amostra foi assumida como a variação de entalpia da amostra. O equipamento estava conectado a um microcomputador, e através do software TASC 414/4 realizou-se a programação, operação e análise dos dados obtidos.

Os dados calorimétricos começaram a ser registrados quando a amostra atingia 25 °C e entrava em contato com oxigênio em um fluxo de 50 cm³/min, sendo então aquecida a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura estabelecida, na qual foi mantida até o início da oxidação observado no termograma.

4.2.9.Determinação de proteínas da torta

O teor de proteína bruta da torta obtida dos diferentes ensaios de extração do óleo foi determinado em duplicata através do método de *Kjeldahl* descrito por PEARSON (1986), conforme já descrito no item 4.2.1.2.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS SEMENTES DE GERGELIM

O teor médio dos constituintes químicos presentes nas sementes de gergelim utilizadas para o desenvolvimento do experimento, pode ser visualizado na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição química das sementes de gergelim – Média e desvio padrão

Constituinte	Concentração (g/ 100 g de semente)
Umidade	4,9 ± 0,1
Proteína bruta (N 6,25)	20,7 ± 0,2
Lipídios	52,6 ± 0,9
Resíduo mineral fixo	5,9 ± 0,3
Carboidratos ^a	15,9

^a Valor obtido por diferença.

Os resultados confirmaram um elevado teor de óleo para as sementes de gergelim.

ELLEUCH et al. (2007), encontrou para sementes de gergelim oriundas do Sudão valores semelhantes para teor de óleo (52,24%), proteína (25,77%), cinzas (4,68%) e umidade (4,71%).

EPSTEIN (2000), avaliando a composição média de sementes da Bahia, encontrou valores de óleo de 49,1%, para proteínas 18,6%, para cinzas 5,3%, umidade 5,4% e carboidratos totais 21,6%. Sendo que para o cultivar CNPAG4 o teor de óleo geralmente varia de 48 a 50%.

Pequenas variações na composição das sementes são esperadas uma vez, que as condições do solo e clima, por exemplo, interferem no desenvolvimento da planta.

Para efetuar o processo de extração, visando a eficiência do mesmo, submetem-se as sementes a secagem para reduzir ao máximo a umidade inicial que foi de 4,9%.

5.2. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SECAGEM DAS SEMENTES

Para determinar o tempo de secagem das sementes efetuou-se a secagem de 3 amostras a 45 °C, pesando-se de hora em hora até as mesmas atingirem peso constante.

Pela Figura 7 pode-se observar que as amostras deixaram de perder massa em aproximadamente 9 h de secagem a 45 °C, em estufa com circulação de ar. Determinando-se, portanto o tempo mínimo de secagem de 9 h.

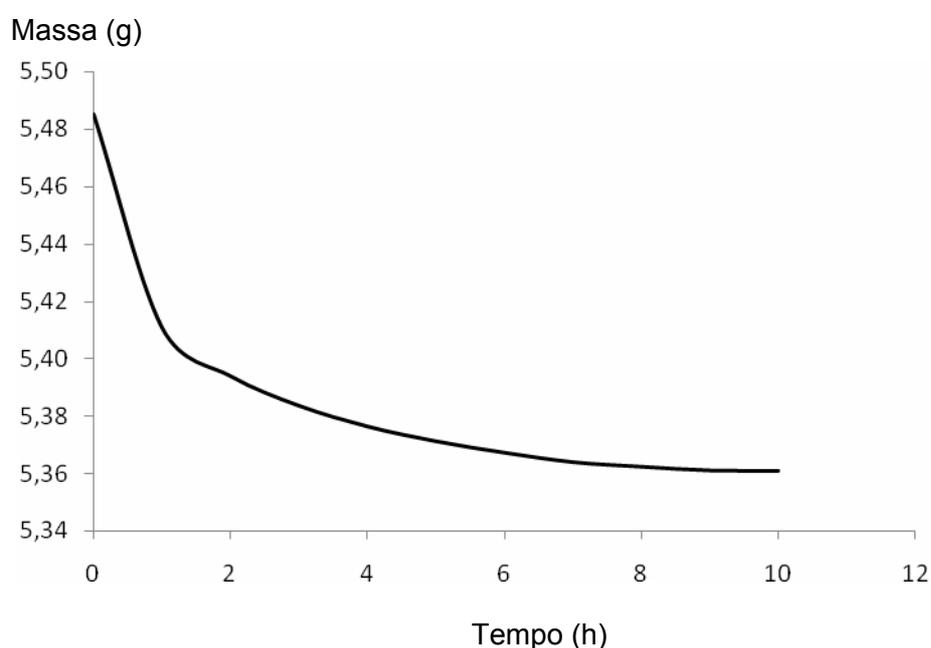


Figura 7 – Curva de secagem das sementes de gergelim

Após a secagem as amostras foram submetidas a uma análise de umidade, na qual verificou-se um teor médio de 2,08% com desvio padrão de 0,02%.

5.3. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DAS SEMENTES DE GERGELIM MOÍDAS E PENEIRADAS

Na figura 8 pode ser observada a distribuição normal do diâmetro de 138 partículas analisadas após os processos de secagem, moagem e peneiramento das

sementes de gergelim. A amostra utilizada nos experimentos apresentou diâmetro médio das partículas de 0,72 mm, com um desvio padrão de 0,15 mm.

Pela análise BET, verificou-se também que a área superficial específica das partículas foi de 0,53 m²/g.

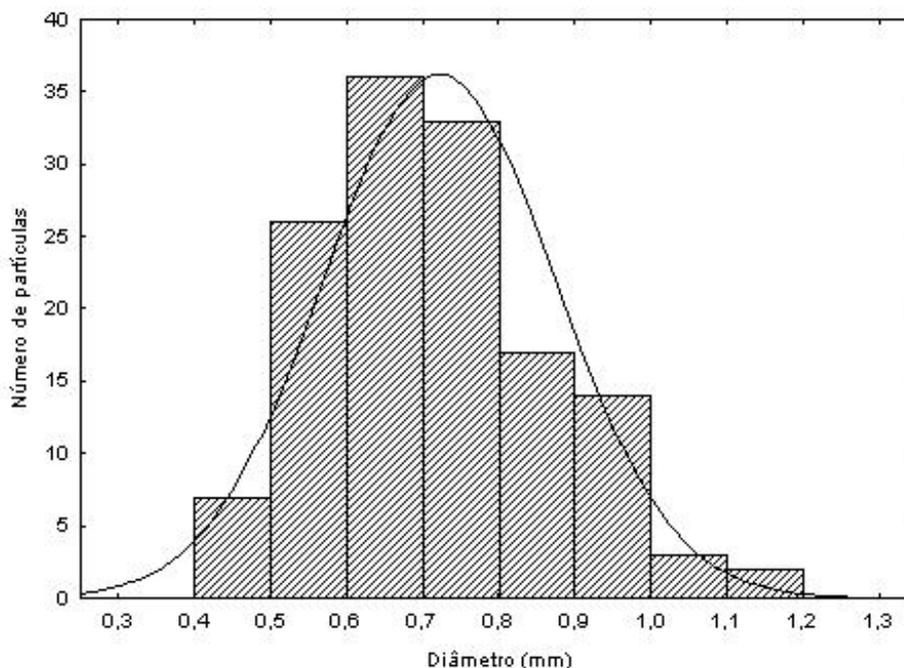


Figura 8 – Distribuição normal do diâmetro das partículas de sementes de gergelim após moagem e peneiramento.

5.4.EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE GERGELIM COM DIOXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO, N-PROPANO PRESSURIZADO E N-HEXANO CONVENCIONAL

5.4.1.Extração convencional

No processo convencional de extração com n-hexano realizado em duplicata, obteve-se um rendimento de óleo de 52,6 % em relação à quantidade inicial de sementes de gergelim, apresentando desvio padrão de 1,63 %. Ressalta-se que o tempo de processo foi de 20 horas em temperatura de ebulição do n-hexano (68 °C), ou seja, procedeu-se a extração de forma exaustiva até a completa extração do óleo, considerando-se que segundo EPSTEIN (2000), o cultivar utilizado no experimento apresenta teores de óleo variando entre 48 e 50%.

5.4.2.Extração com CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado

Neste trabalho foram estudados a influência da pressão, temperatura, densidade e tipo de solvente na taxa de extração do óleo de sementes de gergelim.

As Figuras 9 e 10 mostram as curvas de extração do óleo de gergelim com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado, conforme condições experimentais. As curvas foram representadas em coordenadas adimensionais para que as informações se tornassem independentes da quantidade de amostra utilizada na extração, possibilitando assim a comparação entre os processos, eliminando desta forma, a dependência dos resultados em relação a quantidade de amostra alimentada no extrator, as quais apresentaram um desvio médio de 0,9%, o que pode ser considerado aceitável. Segundo AZEVEDO (2001), reproduções de 20% são normalmente relatadas nos processos de extração supercrítica.

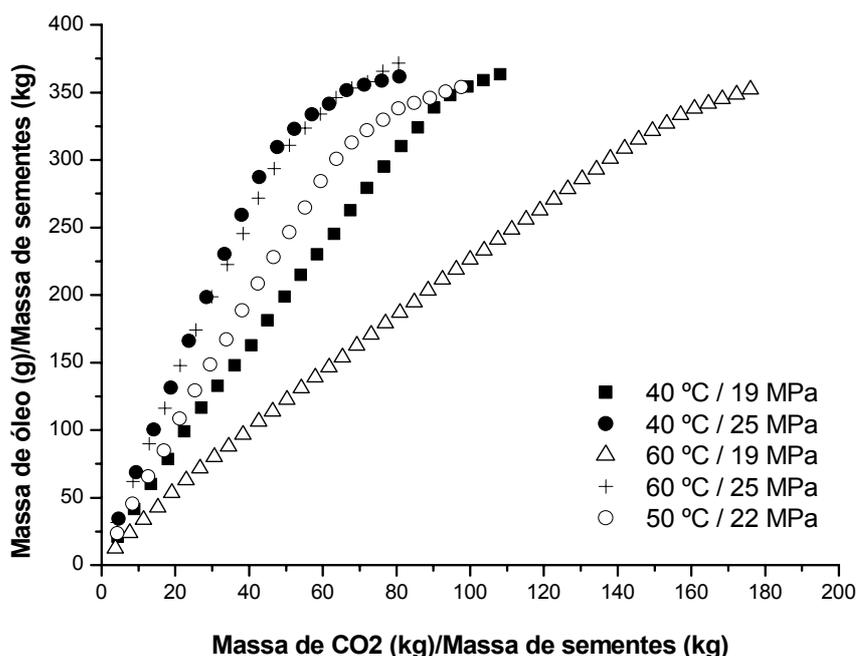


Figura 9 – Curva de extração do óleo de gergelim, em base adimensional, utilizando CO₂ supercrítico com vazão de 3 cm³/min.

Utilizando-se como solvente o dióxido de carbono, pode-se observar através da Figura 9, que as maiores frações massa de óleo (g)/ massa de solvente (kg) foram conseguidos em condições de pressão mais elevada (25 MPa). Esse efeito também foi constatado por HAMDMAN et al. (2008) e FREITAS et al. (2008).

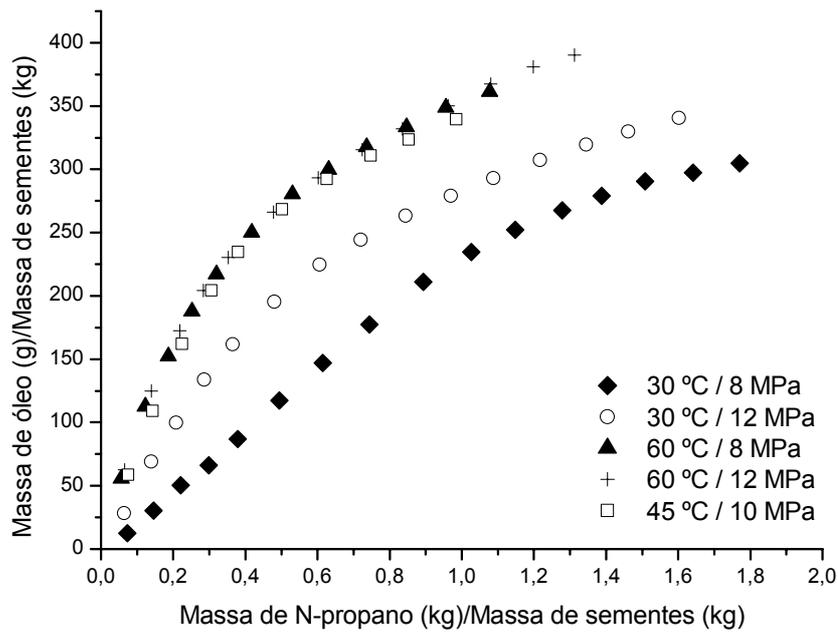


Figura 10 – Curva de extração do óleo de gergelim, em base adimensional, utilizando n-propano pressurizado com vazão de 0,8 cm³/min.

Já para o solvente n-propano as curvas mais favoráveis foram dos experimentos realizados em temperaturas mais elevadas 45 e 60 °C (Figura 10).

Na Figura 11 podem ser visualizadas as curvas cinéticas com os dois solventes nas melhores condições observadas.

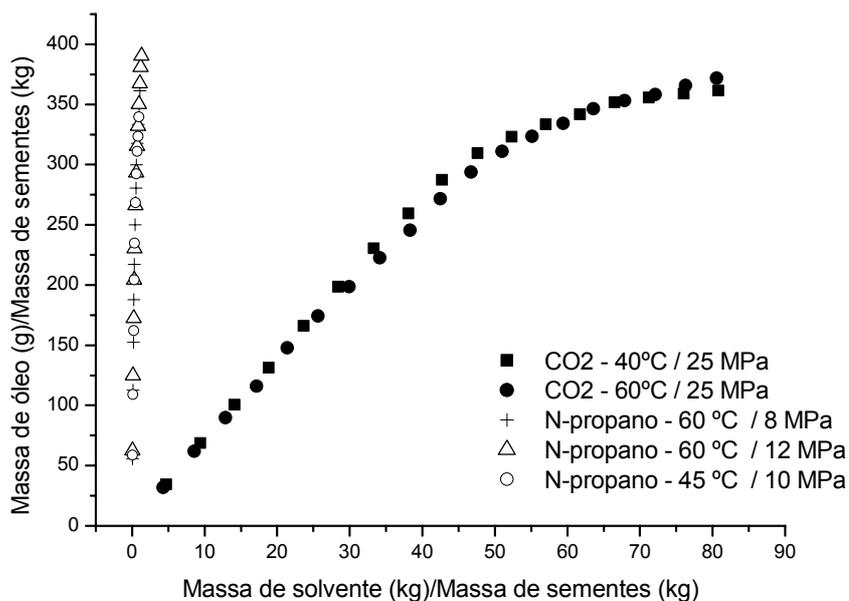


Figura 11 – Curvas de extração de óleo de gergelim, em base adimensional, utilizando como solventes, CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado.

Comparando-se os melhores resultados obtidos para os dois solventes, dióxido de carbono em condições supercríticas e n-propano pressurizado, apresentados na Figura 11, pode-se verificar que o rendimento de óleo em relação à massa de solvente foi muito superior para o n-propano.

Na Tabela 9, podem ser visualizadas as solubilidades experimentais do óleo de gergelim nos solventes dióxido de carbono e n-propano, obtidas pelo método dinâmico, bem como, a solubilidade calculada através da equação proposta por VALLE & AQUILERA (1988) para o óleo no solvente dióxido de carbono.

Tabela 9 – Solubilidade do óleo de gergelim nos solventes dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.

Corrida	Solvente	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Densidade (g/cm ³)	Sb experimental (g/g)	Sb calculada (g/g)	Desvio (%)
1	CO ₂	40	19	0,830	0,004	0,0030	22
2	CO ₂	40	25	0,880	0,007	0,0053	25
3	CO ₂	60	19	0,710	0,002	0,0018	16
4	CO ₂	60	25	0,790	0,006	0,0050	23
5	CO ₂	50	22	0,810	0,004	0,0039	14
6	CO ₂	50	22	0,810	0,004	0,0039	13
7	CO ₂	50	22	0,810	0,005	0,0039	20
8	Propano	30	8	0,505	0,243	-	-
9	Propano	30	12	0,515	0,401	-	-
10	Propano	60	8	0,460	0,617	-	-
11	Propano	60	12	0,475	0,576	-	-
12	Propano	45	10	0,490	1,170	-	-
13	Propano	45	10	0,490	0,786	-	-
14	Propano	45	10	0,490	0,664	-	-

Segundo McHough & Krukoni (1994), citado por AZEVEDO (2001), o efeito do aumento da pressão, à temperatura constante, no aumento da solubilidade é devido ao fato da capacidade de solubilização dos fluidos supercríticos estar diretamente relacionada com a densidade. Incrementos na pressão a temperatura constante elevam a densidade do fluido ocasionando um aumento no poder de solubilização.

De acordo com FREITAS et al. (2008), com o aumento da temperatura, as propriedades de transporte (coeficiente de difusão e viscosidade) do solvente são mais favoráveis, facilitando a penetração do solvente nos poros da matriz vegetal para solubilização do óleo. Também temperaturas altas aumentam a pressão de

vapor do óleo facilitação a extração pelo solvente. Um aumento na pressão facilita a penetração do solvente nos poros da matriz, propiciando o contato do solvente com os componentes a serem extraídos. Por outro lado um aumento da temperatura a pressão constante promove um decréscimo na densidade.

Para o dióxido de carbono supercrítico as melhores solubilidades foram observada nas corridas 2 e 4, nas quais foram utilizadas pressões mais elevadas. Na corrida 4 com o aumento da temperatura devido ao comportamento retrógrado houve uma diminuição da densidade em relação a corrida 2, mas mesmo assim o efeito da pressão prevaleceu mantendo a solubilidade.

O comportamento retrógrado muito comum em sistemas contendo fluidos supercríticos ocorre devido a existência de dois efeitos concorrentes quando se eleva a temperatura (McHoug & Krukoni, 1994) citado por AZEVEDO (2001): A densidade do solvente à pressão constante diminui quando este é submetido a um aumento da temperatura. Como o poder de solvência é função direta da densidade, a solubilidade do soluto no solvente deveria diminuir. Por outro lado, como a pressão de vapor do soluto é aumentada, resulta num aumento da solubilidade no fluido supercrítico. Entretanto segundo Model & Reid, (1993) e Fattori et al. (1988) citado por AZEVEDO (2001), à medida que a pressão aumenta a amplitude do decréscimo da densidade do solvente é reduzida e a pressão de vapor do soluto passa a exercer o efeito predominante.

Quando as extrações foram efetuadas com n-propano pressurizado, observou que a pressão não teve o mesmo efeito observado para o dióxido de carbono. E que as melhores solubilidades foram obtidas nas condições de temperatura mais elevadas, referentes às corridas 10 a 14, independente da pressão e em densidades mais baixas. FREITAS et al. (2008) investigando a solubilidade de óleo de uva em propano sob pressão de 10 MPa e testando duas temperaturas, 30 e 45 °C, obteve um aumento de 3,6% sobre o rendimento de óleo com o aumento da temperatura, sendo que a 30 °C obteve um rendimento de 10,43%, enquanto que em 45 °C, obteve 10,82%. Porém, não considerou relevante esta diferença.

HANDMAN et al. (2008) verificou um acréscimo na solubilidade de óleo de cardomomo com o aumento de pressão de 2 para 5 MPa, em temperatura constante de 25 °C, porém não avaliou o efeito de aumento de temperatura e ambas as condições eram subcríticas, diferentes do presente trabalho, onde utilizou-se condições de pressão supercríticas, porém de temperatura subcríticas.

Na execução dos ensaios relativos aos pontos centrais do planejamento experimental com o fluido n-propano, observou-se para a corrida 12 uma solubilidade superior às corridas 13 e 14, cujas foram realizadas nas mesmas condições de temperatura e pressão. Isso provavelmente ocorreu devido a mesma ter sido a primeira corrida a ser realizada com o n-propano. Portanto, devido ao alto poder de solvatação do propano, o mesmo pode ter removido resíduos resultantes de extrações anteriores incrustadas nas paredes do equipamento, acarretando num valor superior de óleo extraído. Ressalta-se que o mesmo efeito foi observado em outros experimentos realizados em condições semelhantes, e que o ideal seria repetir esta condição, mas devido à disponibilidade do fluido optou-se por considerar as duas repetições (corridas 13 e 14) suficientes, uma vez que ambas apresentaram valores bem próximos.

Para efeito de comparação, os rendimentos obtidos com dióxido de propano supercrítico, n-propano pressurizado e com n-hexano em uma extração convencional podem ser visualizados na Tabela 10.

Tabela 10- Rendimentos obtidos nas extrações com CO₂ supercrítico, n-propano pressurizado e n-hexano por extração convencional

Corrida	Solvente	Temperatura (°C)	Pressão (Mpa)	Densidade (g/cm ³)	Tempo de extração (min)	Rendimento (%) ^a	Massa de óleo/Massa de solvente (g/kg)
1	CO ₂	40	19	0,830	510	56,1	3,8
2	CO ₂	40	25	0,880	510	68,8	4,5
3	CO ₂	60	19	0,710	510	29,3	2,4
4	CO ₂	60	25	0,790	510	68,1	5,0
5	CO ₂	50	22	0,810	510	61,2	4,5
6	n-propano	30	8	0,505	40	44,7	228,7
7	n-propano	30	12	0,515	40	53,0	287,7
8	n-propano	60	8	0,460	40	63,5	393,8
9	n-propano	60	12	0,475	40	66,5	363,7
10	n-propano	45	10	0,490	40	64,4	344,7
11	n-hexano	-	-	-	1200	100,0	-

^a Razão entre a massa de óleo e a massa de sementes de gergelim utilizada na extração em relação ao total de óleo extraído pelo processo convencional com n-hexano (52,6%)

Analisaram-se os rendimentos e relação massa de óleo por massa de solvente, em tempos diferentes para cada solvente. Considerou-se para a escolha deste tempo o ensaio que obteve a estabilização da taxa de extração mais rápida. Portanto, para o CO₂, considerou-se 510 minutos, referente à estabilização do ensaio 2, para o n-propano, 40 minutos, referente ao ensaio 10. E para o n-hexano,

considerou-se o tempo total de extração, pois não contabilizou-se o rendimento em tempos intermediários.

Comparando-se os solventes pode-se constatar que empregando o n-propano pressurizado conseguiu-se rendimentos semelhantes aos obtidos com CO₂ supercrítico, porém em apenas 8% do tempo de extração e com quantidades de solventes extremamente inferiores, e pressão menor, o que torna o custo de processo mais favorável.

Com o solvente n-hexano obteve-se o melhor rendimento, mas ressalta-se que o tempo de extração foi bem superior. Na extração com CO₂ supercrítico o tempo de extração foi de 42,5% em relação ao tempo utilizado com n-hexano e para o n-propano foi de 3,3 %.

Segundo LANZA et al. (2005), a maior solubilidade de óleos vegetais em propano se deve a alta porcentagem de triacilgliceróis no óleo. O CO₂ é seletivo para compostos de peso molecular menor do que 500 Da.

ODABASI & BALABAN (2002) investigando a extração de óleo de gergelim com CO₂ supercrítico mais o co-solvente etanol, e HU et al. (2004) estudando a extração de óleo de gergelim com CO₂ supercrítico, obtiveram rendimentos de extração superiores ao obtido no presente estudo, porém ressalta-se que nestes trabalhos os processos de extração foram conduzidos com pressões superiores., conforme citado no item 3.3.

5.4.3. Análise estatística dos efeitos

Na Tabela 11 pode ser visualizada a estimativa estatística dos efeitos dos fatores temperatura e pressão sobre a solubilidade do óleo de gergelim no solvente dióxido de carbono supercrítico.

Tabela 11 - Estimativa de efeitos para as variáveis pressão e temperatura na extração de óleo de gergelim com CO₂ supercrítico

Fator	Efeito	Valor-p^a
Média	0,005	0,0001
Pressão	0,003	0,0016
Temperatura	-0,001	0,0172
Interação - Pressão x Temperatura	0,0005	0,0494

^a significância estatística p<0,05.

Pelos efeitos estimados apresentados na Tabela 11, observou-se que para o solvente CO₂ supercrítico, ambos os fatores, pressão e temperatura, bem como, a interação entre eles, foram significativos no intervalo de confiança de 95%. Sendo que a pressão teve efeito mais relevante e positivo, ou seja, a solubilidade foi aumentada com o aumento da mesma. Já a variável temperatura influenciou negativamente, sendo a maior solubilidade constatada na menor temperatura. A interação entre as variáveis teve efeito positivo, demonstrando uma atuação sinérgica. Estas observações podem ser evidenciadas na corrida 2.

Na figura 12 são apresentados os efeitos através de uma superfície de resposta.

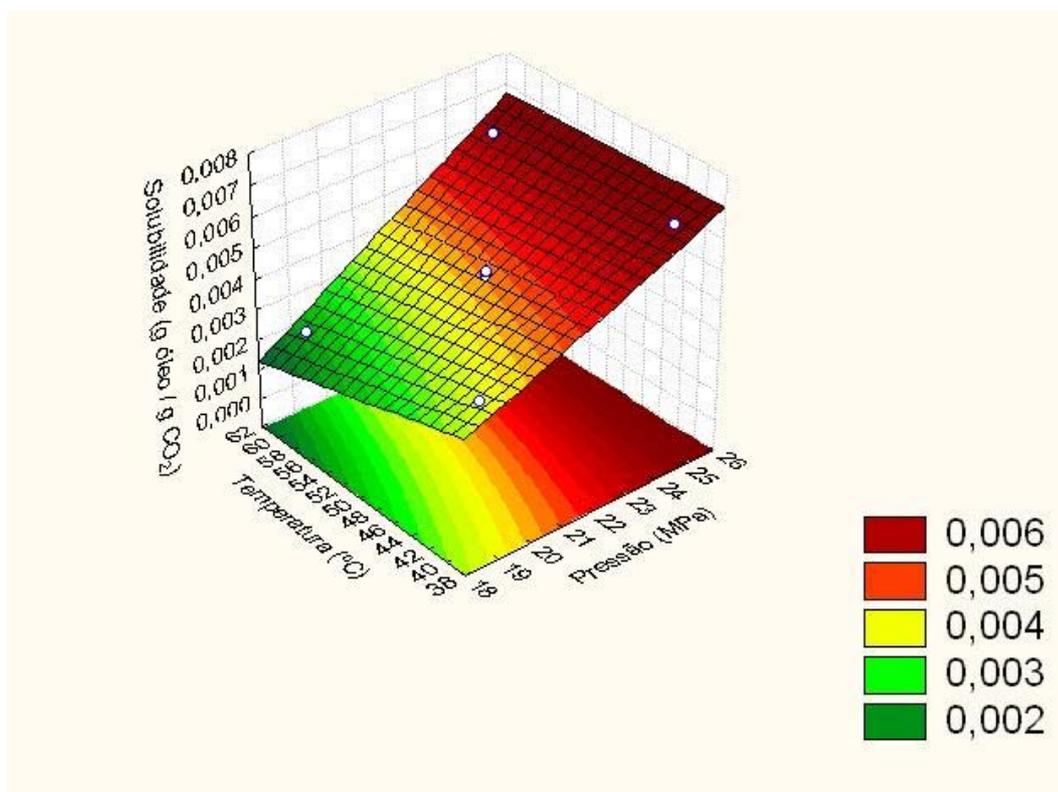


Figura 12 – Superfície de resposta da extração de óleo de gergelim com dióxido de carbono supercrítico com vazão de 3 cm³/min.

Pela Figura 12 pode-se observar a tendência no aumento da solubilidade do óleo no fluido CO₂ supercrítico com o aumento da pressão e diminuição de temperatura, devido ao aumento da densidade do mesmo.

Na Tabela 12 pode ser visualizada a estimativa estatística dos efeitos dos fatores temperatura e pressão sobre a solubilidade do óleo de gergelim no solvente n-propano pressurizado.

Tabela 12 - Estimativa de efeitos para as variáveis pressão e temperatura na extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado

Fator	Efeito	Valor-p ^a
Média	0,574	0,0036
Pressão	0,069	0,5280
Temperatura	0,346	0,0632
Interação - Pressão x Temperatura	-0,096	0,4051

^a significância estatística $p < 0,05$.

No experimento, cuja extração do óleo de gergelim foi efetuada com o solvente n-propano pressurizado, pode-se constatar conforme resultados apresentados na Tabela 12, que os fatores pressão e temperatura não tiveram efeitos estatisticamente significativos para o intervalo de confiança de 95%, sendo, porém observados efeitos positivos de ambas as variáveis, sendo mais relevante a variável temperatura. E quando alterados ambos os fatores sinergicamente, esta interação mostrou-se antagônica.

Na Figura 13 são apresentados os efeitos através de uma superfície de resposta.

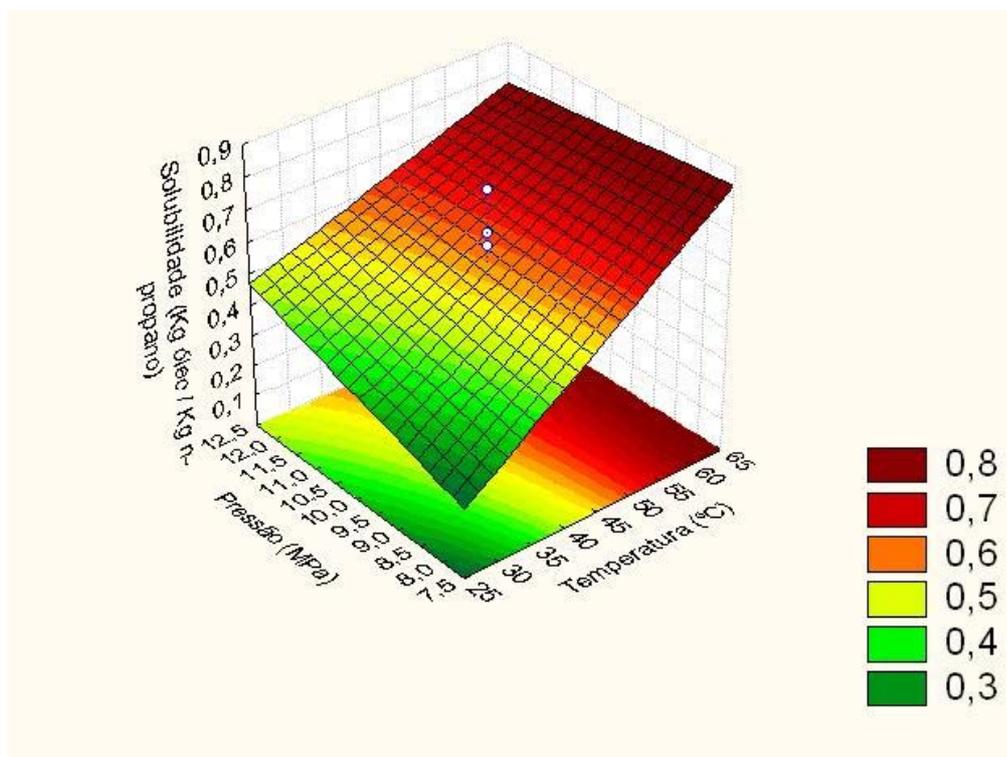


Figura 13 – Superfície de resposta da extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado com vazão de 0,8 cm³/min.

Pela superfície de resposta apresentada na Figura 13, verificou-se uma maior solubilidade com o aumento da temperatura e da pressão, principalmente em relação a temperatura. E ressalta-se que embora estatisticamente os efeitos das variáveis temperatura e pressão não tenham sido significativos, na prática, avaliando-se economicamente o aumento constatado no rendimento deve ser considerado.

Para um melhor estudo estatístico, recomenda-se uma abordagem mais completa através do uso de um planejamento de maior resolução como, por exemplo, o delineamento composto central rotacional - DCCR.

5.5.MODELAGEM MATEMÁTICA

A extração de substâncias a partir de matrizes vegetais utilizando solventes supercríticos é uma operação que envolve fenômenos fluidodinâmicos e de transferência de massa. Na maior parte dos casos, o sólido permanece no interior do extrator, formando o leito fixo, e o solvente flui continuamente através do leito. Para que a extração de um soluto a partir de uma matriz vegetal aconteça, o solvente precisa penetrar na partícula porosa, solubilizar os compostos e transportá-los até a fase fluida. Os fenômenos de transferência de massa no interior das partículas são extremamente importantes no processo de extração. Assim, a extração do óleo com dióxido de carbono em sistemas supercríticos, requer o conhecimento das limitações relativas tanto ao fenômeno de transferência quanto ao fenômeno de solubilização dos solutos. Neste processo a fase sólida é bastante complexa, mesmo que o produto natural tenha sido submetido a um pré-tratamento que inclua, por exemplo, desidratação e cominuição, o sólido conterá tanto células intactas quanto células “abertas”. Além disto, o sólido contém substâncias solúveis e insolúveis no solvente. E estas, por sua vez, interagem de maneira diferente entre si, com o sólido insolúvel (que também é uma mistura) e com o solvente (MEIRELES, 1999).

Os resultados obtidos com a aplicação dos modelos matemáticos SOVOVÁ (1994), TAN & LIOU (1989) e SOUZA et al. (2008), empregados para descrever o fenômeno de transferência de massa propostos na seção 4.2.6 em conjunto com os

resultados experimentais e os valores calculados de solubilidade (seção 5.4.2) serão abordados a seguir.

Para a modelagem, no início do processo considerou-se que o sistema estava em equilíbrio ($C = C_{eq}$), sendo que, a C_{eq} resultou do produto da densidade do solvente pela solubilidade do óleo no mesmo.

Desta maneira, para os modelos de Sovová e Tan e Liou considerou-se como a massa inicial de óleo no sólido inerte (q_0), como a quantidade de óleo disponível na matriz sólida, sendo calculado conforme Eq. 42.

$$q_0 = \frac{\text{massa de óleo extraída}}{\text{massa de inerte}} \quad 42$$

Já para o modelo de Souza et al., considerou-se também para a determinação de q_0 a massa de óleo solubilizada devido a pressurização (m_{osp}), determinada pela Eq. 43.

$$m_{osp} = C_{eq} \cdot V_l \cdot \varepsilon \quad 43$$

Assim:

$$q_0 = \frac{\text{massa de óleo extraída} - m_{osp}}{\text{massa de inerte}} \quad 44$$

A análise dos modelos foi efetuada através da comparação dos índices estatísticos: função objetivo, erro médio absoluto (ADD), coeficiente de determinação (R^2) e fator bias (Fbias). As funções objetivos para cada modelo foram apresentadas na seção 4.2.6. O erro médio absoluto de uma medida é calculado como sendo a diferença entre valor experimental ou medido e o valor predito pelo modelo que no caso é o valor médio. Sendo que quanto menor forem os valores da função objetivo e do erro médio absoluto, melhor é o ajuste do modelo. Segundo SARMENTO (2006), o quadrado do coeficiente de correlação (R), chamado de coeficiente de determinação, ou simplesmente R^2 , é uma medida da proporção da variabilidade em

uma variável que é explicada pela variabilidade da outra. E o fator bias, é uma estimativa da diferença média entre os valores observados e preditos, considerando um desvio relativo médio. Assim, se o valor do fator bias for igual a 1, significa que a resposta predita é igual a observada; se o valor do fator bias for maior que 1, a resposta predita é maior que a observada e se o valor do fator bias for menor que, significa que a resposta predita é menor que a observada experimentalmente.

5.5.1. Modelagem matemática da extração de óleo de gergelim com CO₂ supercrítico

Na Tabela 13 são apresentadas as informações referentes a cada experimento utilizadas nos modelos testados: Tan e Liou, Sovová e Souza et al. Além de informações já apresentadas anteriormente, tais como: diâmetro do leito (2 cm), altura do leito (17 cm) e vazão do fluido (3 cm³/min).

Tabela 13- Informações dos experimentos necessárias para a modelagem da extração de óleo de gergelim com CO₂ supercrítico.

Corrida	T (°C)/ P (Mpa)	ρ_F^a (g/cm ³)	ρ_{bed}^b (g/cm ³)	q_0^c (g/g)	q_0^d (g/g)	C_{eq}^e (g/cm ³)	ϵ^f	r^g	t_{CER}^h (min)
1	40/ 19	0,830	0,198	0,571	0,562	0,0031	0,588	0,051	599
2	40/ 25	0,880	0,199	0,566	0,548	0,0059	0,588	0,081	292
3	60/ 19	0,710	0,202	0,544	0,539	0,0015	0,591	0,070	1155
4	60/ 25	0,790	0,196	0,591	0,576	0,0049	0,585	0,110	342
5	50/ 22	0,810	0,206	0,548	0,537	0,0038	0,588	0,069	463

^a Densidade do fluido

^b Densidade do leito

^c Massa inicial de óleo no sólido inerte para os modelos de Sovová e Tan e Liou

^d Massa inicial de óleo no sólido inerte para o modelo de Souza et al.

^e Concentração de equilíbrio de óleo no fluido

^f Porosidade do leito

^g Fração de óleo de fácil acesso ao solvente

^h Período de taxa de extração constante

5.5.1.1. Modelo de Souza et al.

A estimação do parâmetro (K) do modelo cinética de segunda ordem para as extrações com CO₂ supercrítico, foi obtida a partir dos dados experimentais e da minimização da função objetivo, dada pela Eq. (14). Obtiveram-se diferentes valores deste parâmetro para cada uma das curvas cinéticas, cujos valores são

apresentados na Tabela 14. Na Tabela 14 também podem ser visualizados os valores da função objetivo, o erro médio absoluto, o coeficiente de determinação e o valor do fator bias de cada corrida.

Tabela 14 – Valores estimados para o parâmetro K e índices estatísticos do modelo de Souza et al. para as extrações realizadas com CO₂ supercrítico.

Corrida	Condições operacionais	K^a (m ³ /kg min)	F _{OBJ}	ADD (%)	R ²	Fbias
1	T = 40 °C, P = 19 MPa	17,1	1,0	8,2	0,99	1,1
2	T = 40 °C, P = 25 MPa	4,1	0,2	3,0	0,99	1,0
3	T = 60 °C, P = 19 MPa	29,3	3,1	11,5	0,98	1,1
4	T = 60 °C, P = 25 MPa	4,0	0,4	5,5	0,99	1,1
5	T = 50 °C, P = 22 MPa	5,4	0,3	4,1	0,99	1,0

^a Valor de K estimado

Pode-se observar que o parâmetro K não apresentou uma correlação padrão com os valores de C_{eq} para as condições avaliadas. SOUZA et al. (2008), estudando a extração supercrítica de candeia com CO₂, apresentaram valores de K maiores para os experimento realizados em condição de maior densidade do solvente e maior C_{eq} .

Foram realizadas simulações utilizando-se valores do K estimado e posteriormente com o K médio para cada condição experimental. Na Figura 14 encontram-se as curvas cinéticas das extrações experimentais e simuladas usando o modelo proposto para as condições operacionais conduzidas.

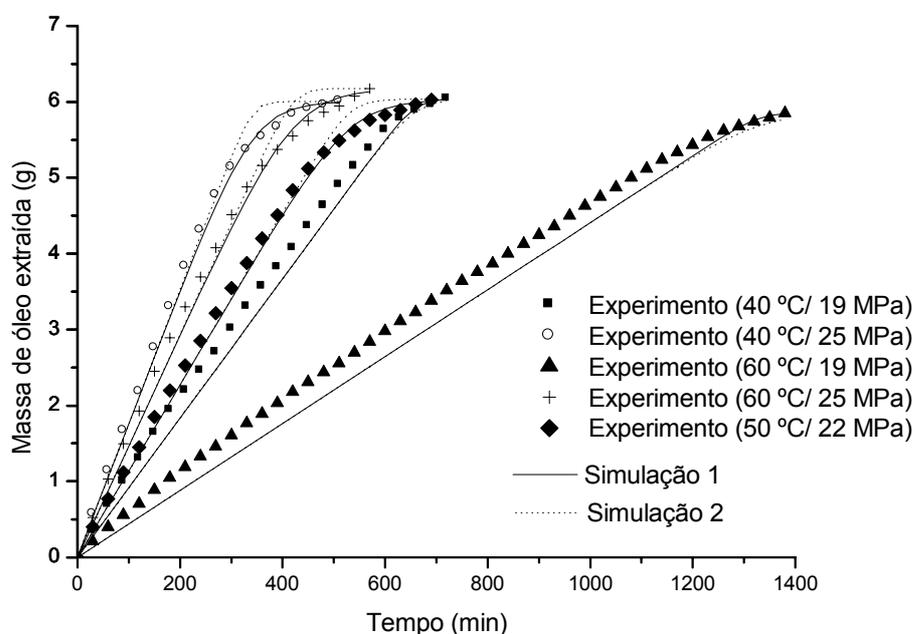


Figura 14 – Curvas experimentais e previstas pelo modelo de Souza et al., da extração de óleo de gergelim com CO₂ supercrítico a 3 cm³/min sob diferentes condições de temperatura e pressão. Simulação (1): referente a simulação com K ajustado para cada modelo; Simulação (2): referente a simulação com K médio.

Pela Figura 14, pode-se observar que o modelo matemático proposto representou apropriadamente a cinética de extração do óleo de gergelim, apresentando melhor ajuste quanto efetuado com os valores de K estimado do que efetuando-se a simulação com o valor de K médio ($11,98 \text{ m}^3/\text{kg min}$), obtido com todos os experimentos.

5.5.1.2. Modelo de Sovová

A estimação dos parâmetros Z e Y através do modelo proposto por SOVOVÁ (1994) para as extrações com CO_2 supercrítico, foi obtida a partir dos dados experimentais e das Eqs. 27 e 30, respectivamente. Também foram determinados os coeficientes de transferência de massa na fase sólida e fluida, $K_F a$ e $K_S a$ respectivamente, através das equações 31 e 32, todas apresentadas na seção 4.2.6.2. Os valores obtidos para estes parâmetros para cada uma das curvas cinéticas e os valores da função objetivo, o erro médio absoluto, o coeficiente de determinação e o valor do fator bias de cada corrida, estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores estimados para os parâmetros, coeficientes de transferência de massa e índices estatísticos do modelo de Sovová para as extrações efetuadas com CO_2 supercrítico.

Corrida	T (°C)/ P (MPa)	Z	Y	$K_F a$ (min^{-1})	$K_S a$ (min^{-1})	F _{OBJ}	ADD (%)	R ²	Fbias
1	T = 40, P = 19	25,4	42,6	1,4	0,03	1,0	8,2	0,99	1,1
2	T = 40, P = 25	26,4	8,9	1,5	0,01	0,2	2,7	0,99	1,0
3	T = 60, P = 19	25,3	1,0	1,4	0,0003	3,1	11,6	0,98	1,5
4	T = 60, P = 25	24,8	8,1	1,4	0,008	0,4	5,3	0,99	1,1
5	T = 50, P = 22	25,1	12,0	1,4	0,009	0,3	4,1	0,99	1,0

Constantes de transferência de massa com ordem de grandeza semelhante foram encontradas por SOVOVÁ et al. (1995), porém observou-se que as mesmas não apresentaram um comportamento padrão se relacionada a C_{eq} .

Na Figura 15 encontram-se as curvas cinéticas da SFE experimentais e calculadas usando o modelo de Sovová.

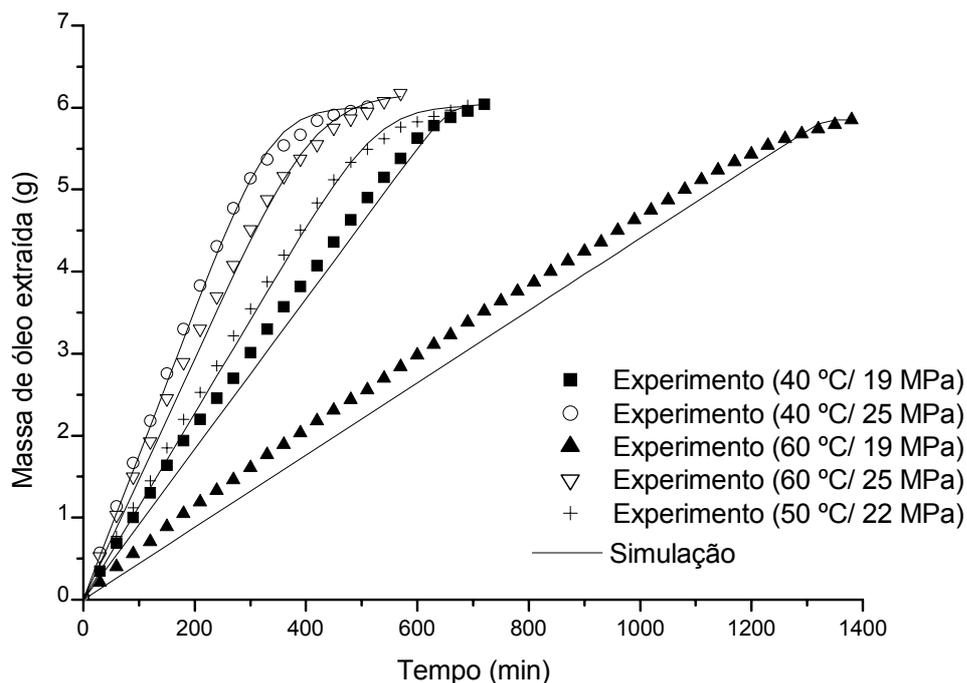


Figura 15 - Curvas experimentais e previstas pelo modelo de Sovová, da extração de óleo de gergelim com CO₂ supercrítico a 3 cm³/min sob diferentes condições de temperatura e pressão.

Pela Figura 15 pode-se observar que o modelo matemático proposto se ajustou bem aos dados experimentais.

5.5.1.3. Modelo de Tan e Liou

Os valores estimados para o parâmetro (k) e para os índices estatísticos do modelo Tan e Liou para as extrações com CO₂ supercrítico estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Valores estimados para o parâmetro k e índices estatísticos do modelo de Tan e Liou para as extrações realizadas com CO₂ supercrítico.

Corrida	Condições operacionais	k (min ⁻¹)	F _{OBJ}	ADD (%)	R ²	Fbias
1	T = 40 °C , P = 19 MPa	0,002	2,3	11,0	0,97	0,9
2	T = 40 °C , P = 25 MPa	0,004	1,1	9,7	0,98	1,1
3	T = 60 °C , P = 19 MPa	0,001	14,6	20,1	0,89	1,2
4	T = 60 °C , P = 25 MPa	0,003	0,5	5,7	0,99	1,1
5	T = 50 °C , P = 22 MPa	0,002	1,4	9,4	0,98	1,1

Observando-se a Tabela 16, verificou-se que o parâmetro k do modelo de Tan e Liou apresentou valores maiores para os experimentos de maior C_{eq} , seguindo um comportamento padronizado.

O modelo de Tan e Liou tem sido utilizado por vários autores na modelagem da cinética de extração em meio supercrítico. Entretanto, verificou-se que este modelo apresenta uma inconsistência com a física do problema, pois a quantidade de óleo disponível na extração não é constante e varia com o valor do parâmetro (k). A massa de óleo disponível para extração pode ser calculada pela seguinte equação. $m^T = q_0 m_s$, em que: q_0 é a massa inicial de óleo e m_s é a massa de sólido inerte. Portanto, na Eq. (39) quando $t \rightarrow +\infty$, o valor da massa extraída deverá ser igual a m^T .

$$m^T = q_0 m_s = \frac{\rho_{bed} q_0}{\varepsilon k} Q_F \left[1 - e^{-kB} \right] \quad (42)$$

Logo,

$$m_s = \frac{\rho_{bed}}{\varepsilon k} Q_F \left[1 - e^{-kB} \right] \quad (43)$$

Portanto, para ser consistente com a física do problema o valor de (k) deve ser obtido pelo emprego da Eq.(42). Nesta equação fica explícito que a massa total de óleo varia com o valor de k , isto é inconsistente com a realidade física, pois a quantidade total de óleo disponível é constante, e não deve variar com a constante do modelo. Neste trabalho foi empregado o modelo de Tan e Liou, entretanto, por não satisfazer esta condição pode-se considerar tratar-se de um modelo empírico.

Na Figura 16 encontram-se as curvas cinéticas experimentais e calculadas, da extração supercrítica do óleo de gergelim com CO₂, usando o modelo de Tan e Liou.

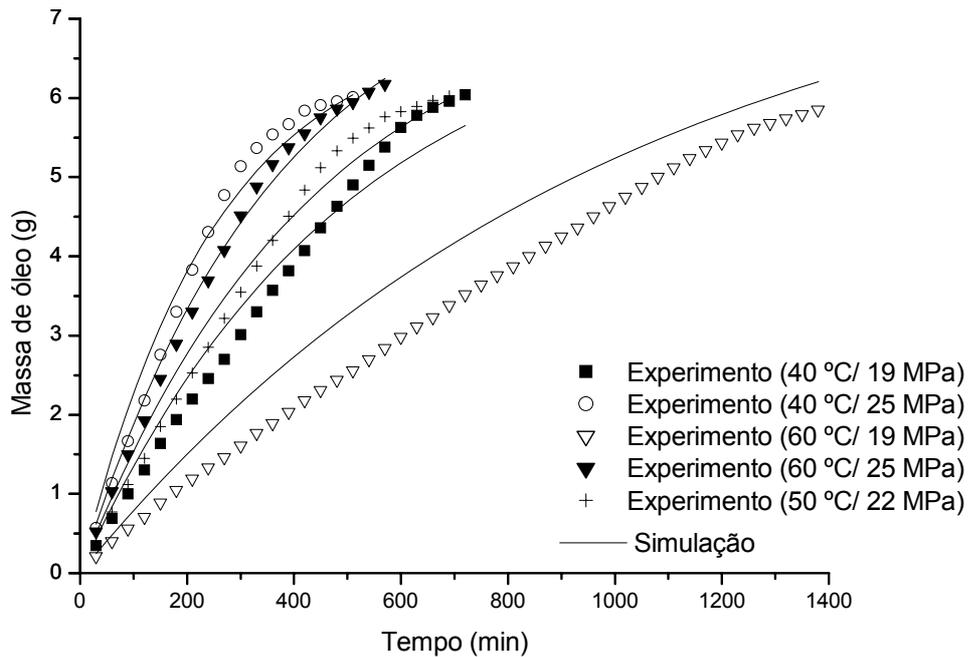


Figura 16 – Curvas experimentais e preditas pelo modelo de Tan e Liou, da extração de óleo de gergelim com CO₂ supercrítico a 3 cm³/min sob diferentes condições de temperatura e pressão.

Através da Figura 16, pode-se observar que o modelo de Tan e Liou não ajustou-se adequadamente aos dados experimentais para a extração de óleo de gergelim nas condições de temperatura e pressão avaliadas.

5.5.2. Modelagem matemática para as extrações de óleo de gergelim com n-propano pressurizado

Na modelagem da extração do óleo de gergelim também foram empregados os modelos de Souza et al., Sovová e Tan e Liou. A princípio o modelo de segunda ordem não pode ser empregado, pois a massa de óleo calculada devido a pressurização foi superior a massa extraída. No cálculo da massa de óleo solubilizada (m_{osp}) foi utilizada a seguinte equação:

$$M_{osp} = C_{eq} \cdot V_l \cdot \varepsilon \tag{44}$$

Em que, C_{eq} , é a concentração de equilíbrio de óleo na fase fluida (massa de óleo por volume do solvente), V_l é o volume do leito e ε é a porosidade.

A Eq.(44) considera que todo volume de vazios é ocupado pelo solvente. Para o CO_2 , os valores calculados pela Eq.(44) foram coerentes com a física do problema, isto é, a massa de óleo solubilizada devido a pressurização foi menor que a massa total de óleo extraída, pois a solubilidade do óleo no dióxido de carbono é baixa, neste caso, a consideração de que o volume ocupado pelo solvente é igual ao volume de vazios é uma boa aproximação. Porém, quando as extrações são realizadas com n-propano, o óleo apresenta uma alta solubilidade no solvente e desta maneira, a hipótese citada não é mais válida, uma vez que na mistura a quantidade de óleo passa a ser considerável.

Portanto, para estimar a massa de óleo solubilizada para o propano, deve-se conhecer o volume do propano na mistura (óleo+solvente). A princípio o volume de propano na mistura poderia ser calculado a partir de uma equação de Estado, por exemplo, Peng-Robinson e regra de mistura de Van der Waals. Sendo que as propriedades críticas e o fator acêntrico do óleo podem ser estimados a partir da composição do óleo conforme NDIAYE et al. (2006).

Foram feitos testes empregando esta equação de estado, porém o valor estimado para o volume de propano na mistura quando empregado para o cálculo da massa de óleo solubilizada continuava fornecendo valores superiores a massa total de óleo extraída. Em função destes resultados, optou-se em acrescentar mais um parâmetro ajustável no modelo, ε_p que representa a fração de volume ocupado pelo propano na fase fluida. Portanto, o volume do solvente na fase fluida para o propano foi estimado a partir da seguinte equação:

$$V_{solvente} = \varepsilon_p \cdot V_l \quad (45)$$

Desta maneira, para representar a cinética de extração do óleo de gergelim com o solvente n-propano pressurizado, através dos modelos de Souza et al. e Tan e Liou, utilizaram-se dois parâmetros ajustáveis: ε_p e K . Enquanto que, para o modelo de Sovová foram necessários quatro parâmetros ajustáveis: ε_p , r , Y e Z .

A princípio, tentou-se aplicar o modelo de Sovová para extração com n-propano, utilizando-se o parâmetro r calculado a partir da curva cinética de extração conforme descrito anteriormente na seção 4.2.6.2, porém, desta maneira, não foi

possível obter-se um bom ajuste como ocorreu nas extrações com CO₂. Portanto, foi necessário acrescentar este parâmetro ajustável, o qual representa a fração de óleo disponível de fácil acesso ao solvente.

Na Tabela 17, estão apresentadas as informações referentes a cada corrida, utilizadas nos modelos de Tan e Liou, Sovová e Souza et al. Considerando-se ainda, o diâmetro do leito (2 cm), a altura do leito (17 cm) e a vazão do fluido (0,8 cm³/min).

Tabela 17 - Informações dos experimentos necessárias para a modelagem da extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado.

Corrida	T (°C)/ P (MPa)	ρ_F^a (g/cm ³)	ρ_{bed}^b (g/cm ³)	q_0^c (g/g)	q_0^d (g/g)	C_{eq}^e (g/cm ³)	ε_p^f	r^f	t_{CER}^g (min)
1	30/ 8	0,505	0,218	0,438	0,303	0,126	0,234	0,770	40
2	30/ 12	0,515	0,204	0,516	0,255	0,227	0,234	0,266	15
3	60/ 8	0,460	0,198	0,566	0,211	0,299	0,234	0,181	15
4	60/ 12	0,475	0,189	0,640	0,352	0,401	0,136	0,102	9
5	45/ 10	0,490	0,207	0,514	0,198	0,357	0,183	0,154	12

^a Densidade do fluido

^b Densidade do leito

^c Massa inicial de óleo no sólido inerte para os modelos de Sovová e Tan e Liou

^d Massa inicial de óleo no sólido inerte para o modelo de Souza et al.

^e Concentração de equilíbrio de óleo no fluido

^f Parâmetros ajustáveis

^g Período de taxa de extração constante

Pode-se observar pelos dados da Tabela 17, que nos experimentos cuja C_{eq} foi maior (corridas 4 e 5), o parâmetro ε_p foi menor, devido ao menor volume de n-propano na mistura.

Os resultados obtidos para as simulações dos dados experimentais da extração do óleo de gergelim, com n-propano pressurizado para os três modelos testados, serão apresentados a seguir.

5.5.2.1. Modelo de Souza et al

Na Tabela 18, estão apresentados os valores da função objetivo, o erro médio absoluto, o coeficiente de determinação, o valor do fator bias e do parâmetro K de cada corrida obtidos no modelo de cinética empírica de segunda ordem para as extrações de óleo de gergelim com n-propano pressurizado.

Tabela 18 – Valores estimados para o parâmetro K e índices estatísticos do modelo de Souza et al. para as extrações realizadas com n-propano pressurizado.

Corrida	Condições operacionais	K^a (m ³ /kg min)	F_{OBJ}	ADD (%)	R^2	Fbias
1	T = 30 °C, P = 8 MPa	0,66	0,4	8,1	0,99	0,9
2	T = 30 °C, P = 12 MPa	0,26	0,1	3,0	0,99	1,0
3	T = 60 °C, P = 8MPa	0,26	0,5	6,6	0,98	1,1
4	T = 60 °C, P = 12MPa	0,17	0,2	2,3	0,99	1,0
5	T = 45 °C, P = 10 MPa	0,31	0,1	3,0	0,99	1,0

^a Valor de K estimado

Pelos valores estimados para o parâmetro K obtido pelo modelo de cinética empírica de 2ª ordem, usando-se n-propano pressurizado, não se verificou um comportamento padrão do parâmetro em relação às condições de extração ou a C_{eq} . Assim como observado nas extrações com CO₂ supercrítico.

Na Figura 17 encontram-se as curvas cinéticas das extrações experimentais e simuladas usando o modelo proposto para as condições operacionais conduzidas.

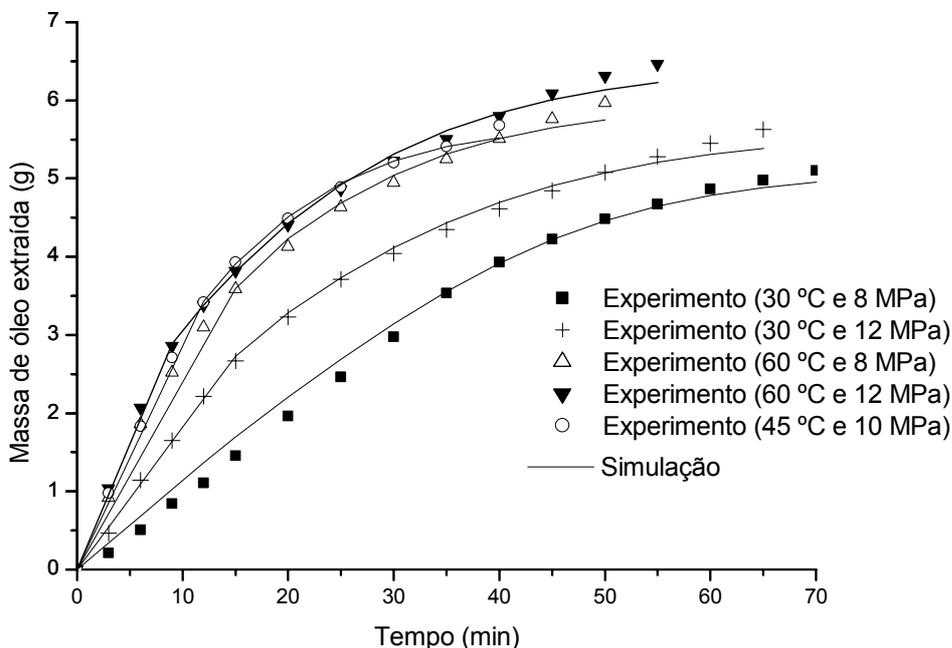


Figura 17 – Curvas experimentais e previstas pelo modelo de Souza et al., da extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado a 0,8 cm³/min sob diferentes condições de temperatura e pressão.

Pela Figura 17 pode-se observar que o modelo matemático proposto por SOUZA et al. (2008) apresentou um bom ajuste aos dados experimentais.

5.5.2.2. Modelo de Sovová

A estimação dos parâmetros Z e Y através do modelo proposto por SOVOVÁ (1994) para as extrações com n-propano pressurizado, os coeficientes de transferência de massa, $K_F a$ e $K_S a$, os valores para a função objetivo e demais índices estatísticos avaliados para cada corrida realizada, estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Valores estimados para os parâmetros, coeficientes de transferência de massa e índices estatísticos do modelo de Sovová para as extrações efetuadas com n-propano pressurizado.

Corrida	T (°C) / P (MPa)	Z	Y	$K_F a$ (min ⁻¹)	$K_S a$ (min ⁻¹)	F _{OBJ}	ADD (%)	R ²	Fbias
1	T = 30, P = 8	2,0	2,4	0,040	0,034	0,4	6,4	0,99	1,0
2	T = 30, P = 12	5,7	1,7	0,041	0,085	0,5	5,4	0,98	1,0
3	T = 60, P = 8	24,5	1,9	0,059	0,367	0,3	10,2	0,96	0,9
4	T = 60, P = 12	24,4	1,5	0,063	0,365	1,1	6,8	0,97	1,1
5	T = 45, P = 10	24,7	2,4	0,098	0,369	0,4	5,6	0,98	1,1

Pode-se observar através dos parâmetros apresentados na Tabela 19, que com o aumento da temperatura houve um aumento nas constantes de transferência de massa, $K_F a$ e $K_S a$. Resultados semelhantes foram encontrados para o parâmetro $K_S a$ por SOVOVÁ et al. (1995), a qual analisou a extração de lipídios e óleo essencial de pimenta preta com CO₂ supercrítico em temperaturas de 24, 40 e 60 °C. Porém no estudo de Sovová, o parâmetro $K_F a$ foi levemente reduzido com o acréscimo na temperatura.

Na Figura 18 encontram-se as curvas cinéticas experimentais e preditas da extração usando o modelo de Sovová.

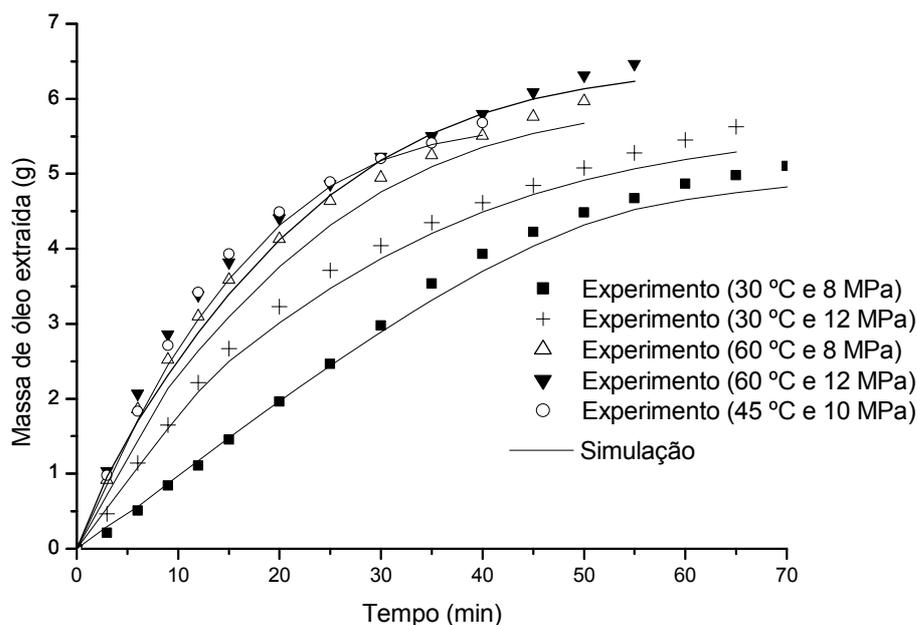


Figura 18 - Curvas experimentais e previstas pelo modelo de Sovová, da extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado a $0,8 \text{ cm}^3/\text{min}$ sob diferentes condições de temperatura e pressão.

Pode-se observar pelos resultados apresentados na Figura 18 que o modelo de Sovová representou adequadamente os dados experimentais.

5.5.2.3. Modelo de Tan e Liou

Na Tabela 20 estão apresentados os valores estimados para o parâmetro (k) do modelo Tan e Liou para as extrações com n-propano. Na Tabela 20 também podem ser visualizados os valores da função objetivo, o erro médio absoluto, o coeficiente de determinação e o fator bias de cada condição experimental.

Tabela 20 – Valores estimados para o parâmetro k e índices estatísticos do modelo de Tan e Liou para as extrações realizadas com n-propano pressurizado.

Corrida	Condições operacionais	k (min^{-1})	F_{OBJ}	ADD (%)	R^2	F bias
1	T = 30 °C , P = 8 MPa	0,010	0,6	9,9	0,99	1,1
2	T = 30 °C, P = 12 MPa	0,012	3,8	14,9	0,90	1,2
3	T = 60 °C, P = 8 MPa	0,013	6,2	20,7	0,79	1,3
4	T = 60 °C, P = 12 MPa	0,014	9,2	21,8	0,74	1,3
5	T = 45 °C, P = 10 MPa	0,018	4,3	18,3	0,81	1,2

Assim como observado para as simulações da extração do óleo de gergelim com CO₂ supercrítico, utilizando-se n-propano, verificou-se o mesmo comportamento do parâmetro k do modelo de Tan e Liou em relação a C_{eq} . Sendo que o mesmo apresentou valores maiores para os experimentos de maior C_{eq} , os quais foram realizados com temperaturas mais altas.

Na Figura 19 encontram-se as curvas cinéticas experimentais e preditas da extração do óleo de gergelim com n-propano pressurizado usando o modelo de Tan e Liou.

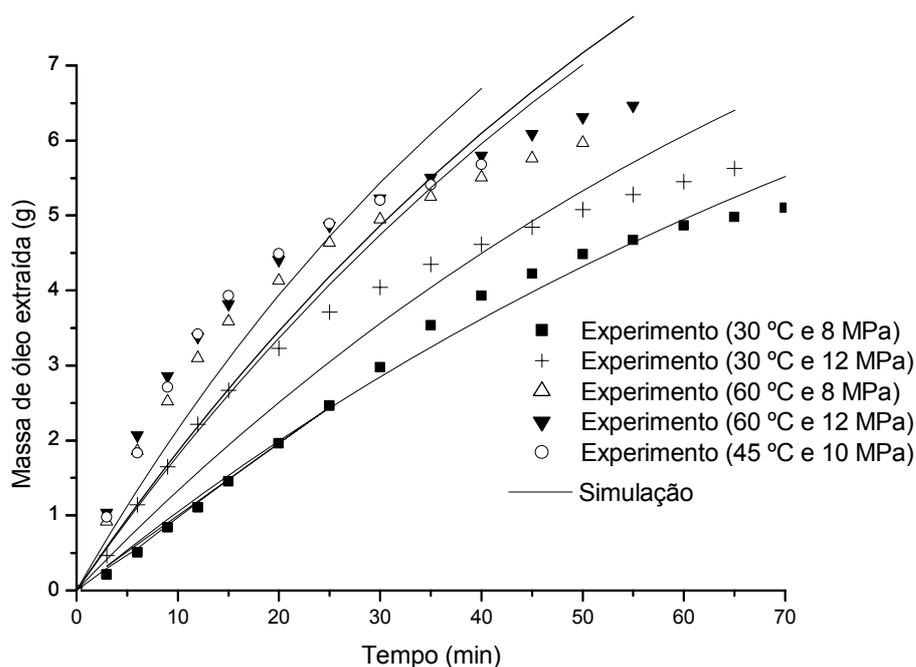


Figura 19 – Curvas experimentais e preditas pelo modelo de Tan e Liou, da extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado a 0,8 cm³/min sob diferentes condições de temperatura e pressão.

Através da Figura 19, verificou-se que o modelo de Tan e Liou (1989) não se ajustou aos dados experimentais obtidos na extração de óleo de gergelim com n-propano pressurizado.

5.5.3. Avaliação dos modelos testados

Na Tabela 21 estão apresentadas as médias obtidas para os parâmetros,

função objetivo, erro médio absoluto, coeficiente de determinação e fator bias para os modelos testados para representar a cinética de extração do óleo de gergelim com CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado.

Tabela 21 – Valores médios da função objetivo, erro médio absoluto, R² e fator bias para os três modelos testados.

<i>Modelos</i>	Solvente	Função objetivo	ADD	R²	F bias
		Média ± Desvio padrão			
Souza et al.	CO ₂	0,9 ± 1,2	6,5 ± 3,4	0,99 ± 0,01	1,1 ± 0,04
Sovová		1,0 ± 1,2	6,4 ± 3,5	0,99 ± 0,01	1,1 ± 0,20
Tan e Liou		3,9 ± 5,9	11,2 ± 5,4	0,96 ± 0,04	1,1 ± 0,05
Souza et al.	n-propano	0,2 ± 0,2	4,4 ± 2,6	0,99 ± 0,01	1,0 ± 0,06
Sovová		0,5 ± 0,3	6,9 ± 1,9	0,98 ± 0,02	1,0 ± 0,05
Tan e Liou		4,8 ± 3,2	17,1 ± 4,8	0,84 ± 0,10	1,2 ± 0,00

Conforme resultados apresentados, pode-se verificar que os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram o de Souza et al., seguido pelo de Sovová, pois ambos apresentaram em média, menor valor para a função objetivo, menor erro médio absoluto e maior valor de R². O modelo de Souza et al. destacou-se ainda por apresentar o valor do fator bias mais próximo a 1, sendo que para os três modelos testados, os valores do Fbias foram ligeiramente superiores a 1, indicando que os valores médios preditos foram maiores que os observados.

Para as extrações realizadas com CO₂ supercrítico, observou-se também um alto valor para o desvio padrão para todas as médias dos parâmetros função objetivo e ADD. Isso provavelmente se deve aos dados da corrida 3 (60 °C e 19 MPa), a qual devido a baixa densidade do fluido CO₂ supercrítico, teve um período de extração muito longo, apresentando desta forma comportamento diferente das demais corridas, bem como também um possível acréscimo nos erros, conforme pode ser observado nas Figuras 14, 15 e 16, nas quais se verifica um pior ajuste para esta condição nos três modelos testados.

5.6.COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE GERGELIM

O teor de ácidos graxos das amostras de óleos de gergelim obtidas sob

diferentes condições de temperatura e pressão com os solventes CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado, bem como o óleo extraído sob condições convencionais com n-hexano, está apresentado na Tabela 22.

Tabela 22 - Composição química dos óleos de gergelim obtidos sob diferentes condições de temperatura e pressão com os fluidos CO₂ supercrítico, n-propano pressurizado e n-hexano por extração convencional.

Ácidos Graxos ^a	Literatura ^b	Corridas ^c										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 ^d
Láurico	< 0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mirístico	< 0,5	0,0	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
Palmítico	7,0 - 12,0	10,5	10,4	11,0	10,3	10,5	10,3	10,4	10,3	10,3	10,1	10,3
Palmitoléico	< 0,5	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	0,1	0,2	0,2
Estearico	3,5 - 6,0	5,2	5,0	4,9	5,0	5,3	5,2	5,2	5,3	5,2	5,3	5,2
Oléico	35,0 - 50,0	37,1	36,1	36,1	36,2	37,0	37,5	36,8	36,7	37,8	37,5	36,4
Linoléico	35,0 - 50,0	46,2	46,9	46,8	47,1	45,9	45,8	46,3	46,2	45,7	46,0	46,8
Linolênico	< 1,0	0,3	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4
Araquídico	< 1,0	0,5	0,5	0,4	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,3	0,4	0,6
Behênico	< 0,5	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1

^a Valores expressos em g/100g

^b BRASIL (1999)

^c Corridas 1 a 5, óleos obtidos com CO₂ (3,0 cm³/min); 6 a 10, óleos obtidos com n-propano (0,8 cm³/min)

^d Óleo obtido com n-hexano

Pode-se observar pelos resultados obtidos que todas as amostras apresentaram-se dentro dos limites previstos pela legislação. Sendo os ácidos linoleico e oléico, encontrados em maior quantidade, seguidos pelos ácidos palmítico e estearico. Resultados semelhantes foram encontrados por ODABASI & BALABAN (2002), os quais avaliaram a composição de óleos de gergelim extraídos com CO₂ supercrítico.

Os dados da Tabela 22 foram submetidos a uma análise de variância – ANOVA, em programa Excel, através da qual constatou-se que não houve diferença no nível de significância de 5% (p<0,05) entre as amostras obtidas sob diferentes condições, demonstrando que os processos de extração e os diferentes solventes não interferiram significativamente na composição química referente aos principais ácidos graxos do óleo. Resultado semelhante foi encontrado por FREITAS et al. (2008).

Ressalta-se que não foram quantificados os componentes presentes em menores quantidades como os ésteres metílicos e etílicos, e os esteróis. FREITAS et al. (2008) analisando óleos de uva obtidos com dióxido de carbono e com propano

observaram que, o óleo extraído com propano apresentou um menor número dos compostos glicéricos livres do que o extraído com CO₂. O fato foi atribuído a alta hidrofobicidade do propano se comparado ao CO₂.

5.7. ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DE GERGELIM

A oxidação de óleos vegetais é uma reação exotérmica. Durante o aquecimento, os triglicérides, que formam 96 a 98% dos óleos comestíveis, produzem compostos voláteis, que são constantemente removidos pelo vapor gerado, sendo os ácidos graxos insaturados como, por exemplo, o linoleico (principal ácido graxo presente na composição do óleo de gergelim), os primeiros a serem decompostos.

O início da oxidação nos óleos vegetais comestíveis é caracterizado pela absorção de oxigênio pelas cadeias de ácidos graxos, seguido da formação de peróxidos. Esse comportamento geralmente é identificado por um inicial aumento de massa. E, com base no tempo de início da decomposição térmica, pode-se estabelecer qual condição de extração favorece a estabilidade dos óleos analisados (SOUZA et al., 2004, a).

O óleo de gergelim é considerado um dos óleos de maior estabilidade oxidativa devido à presença em sua composição de constituintes antioxidantes, principalmente o tocoferol, o sesamol e demais lignanas (MOHAMED & AWATIF, 1997; SHYU & HWANG, 2001).

No entanto, segundo GARCIA-MESA, CASTRO & VALCARCEL (1993), a estabilidade de óleos vegetais além da composição química, depende também da qualidade da matéria-prima e as condições a que foram submetidas durante estocagem e processamento.

No presente estudo buscou-se verificar o efeito das condições de temperatura e pressão utilizadas nas extrações de óleo de gergelim com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado e da extração convencional com n-hexano, sobre o tempo de indução da oxidação (T_0) observado nos termogramas obtidos pela calorimetria diferencial de varredura.

Nas figuras 20, 21, 22 e 23 podem ser observados os termogramas para cada amostra nas temperaturas de análise de 110, 120, 130 e 140 °C.

O tempo de indução da oxidação (T_0) foi obtido pelo termograma conforme Figura 20-A, como também utilizado por TAN et al. (2002).

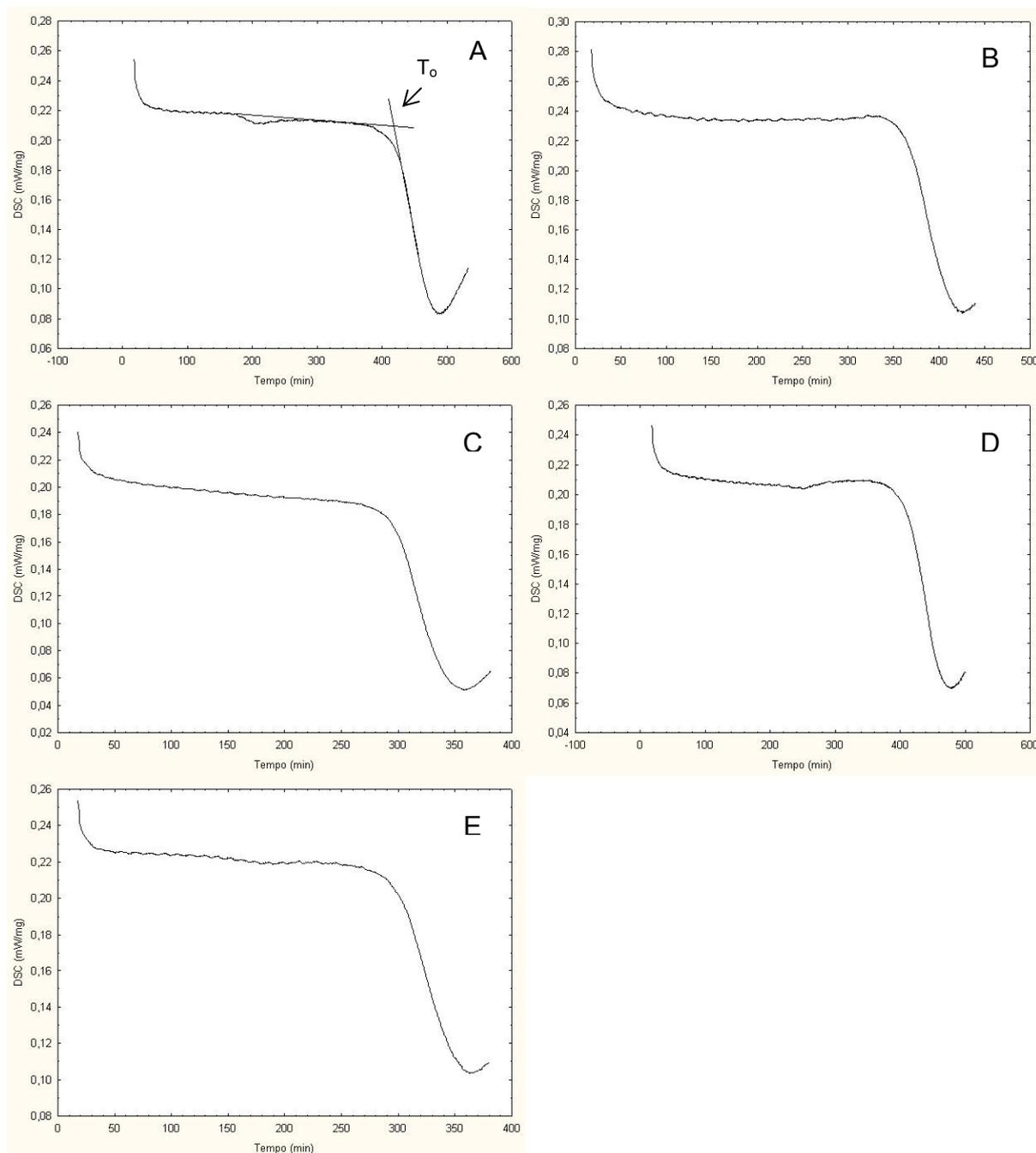


Figura 20 – Curva oxidativa por calorimetria diferencial de varredura a 110 °C das amostras de óleo de gergelim. A) Óleo extraído com CO_2 a 40 °C e 25 MPa. B) Óleo extraído com CO_2 a 60 °C e 19 MPa. C) Óleo extraído com n-propano a 30 °C e 8 MPa. D) Óleo extraído n-propano a 60 °C e 12 MPa. E) Óleo extraído convencionalmente com n-hexano.

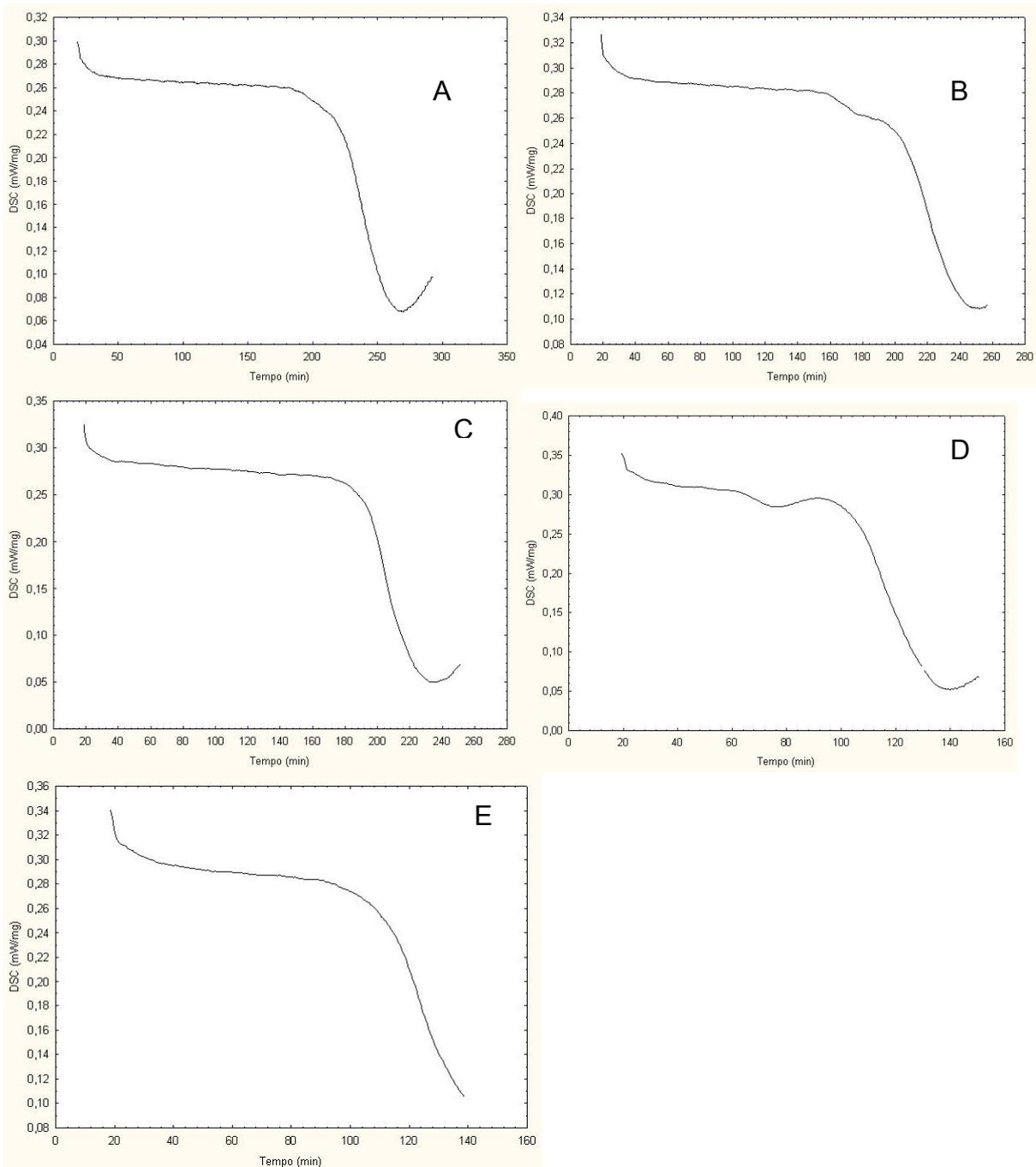


Figura 21 – Curva oxidativa por calorimetria diferencial de varredura a 120 °C das amostras de óleo de gergelim. A) Óleo extraído com CO₂ a 40 °C e 25 MPa. B) Óleo extraído com CO₂ a 60 °C e 19 MPa. C) Óleo extraído com n-propano a 30 °C e 8 MPa. D) Óleo extraído n-propano a 60 °C e 12 MPa. E) Óleo extraído convencionalmente com n-hexano.

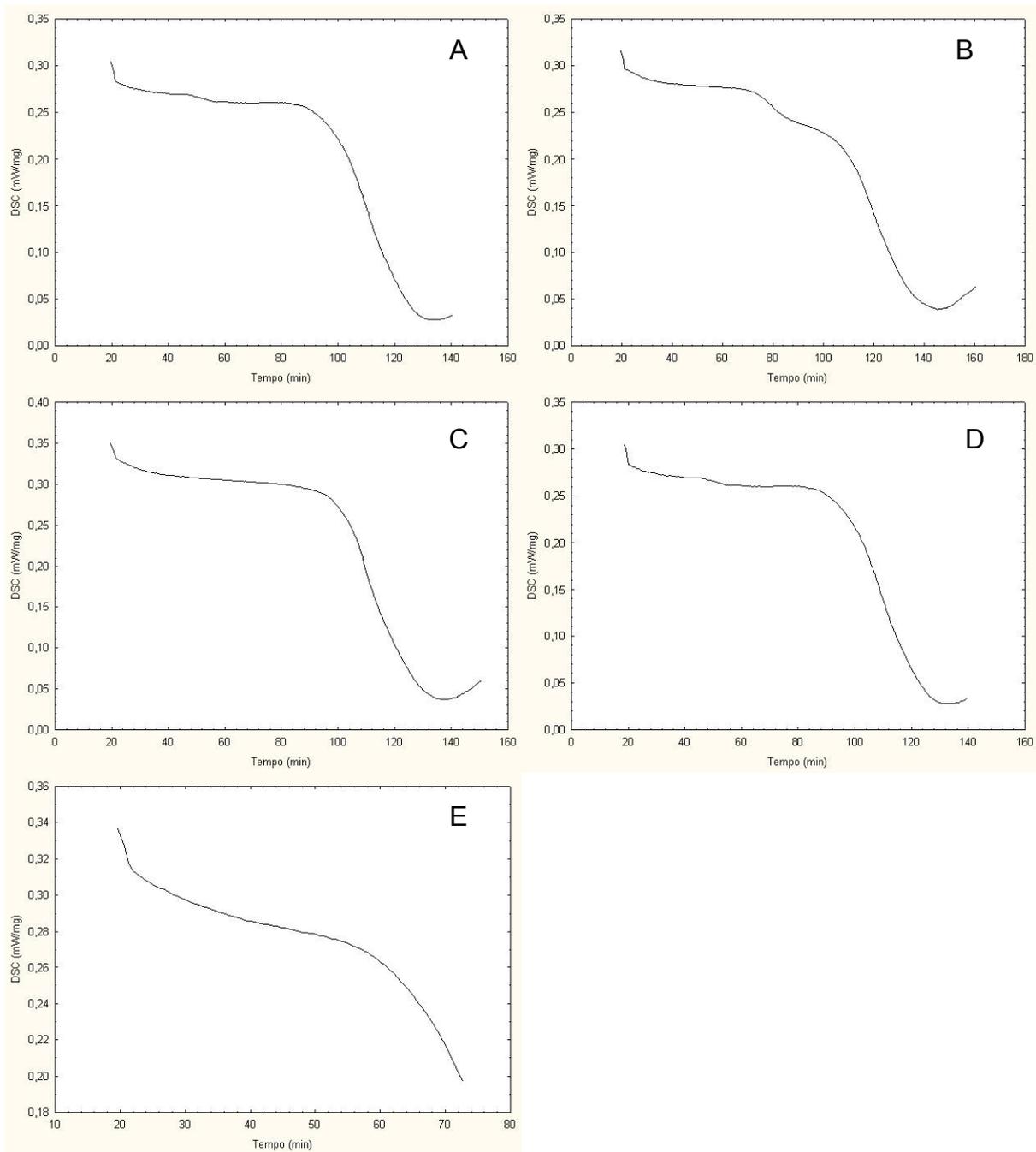


Figura 22 – Curva oxidativa por calorimetria diferencial de varredura a 130 °C das amostras de óleo de gergelim. A) Óleo extraído com CO₂ a 40 °C e 25 MPa. B) Óleo extraído com CO₂ a 60 °C e 19 MPa. C) Óleo extraído com n-propano a 30 °C e 8 MPa. D) Óleo extraído n-propano a 60 °C e 12 MPa. E) Óleo extraído convencionalmente com n-hexano.

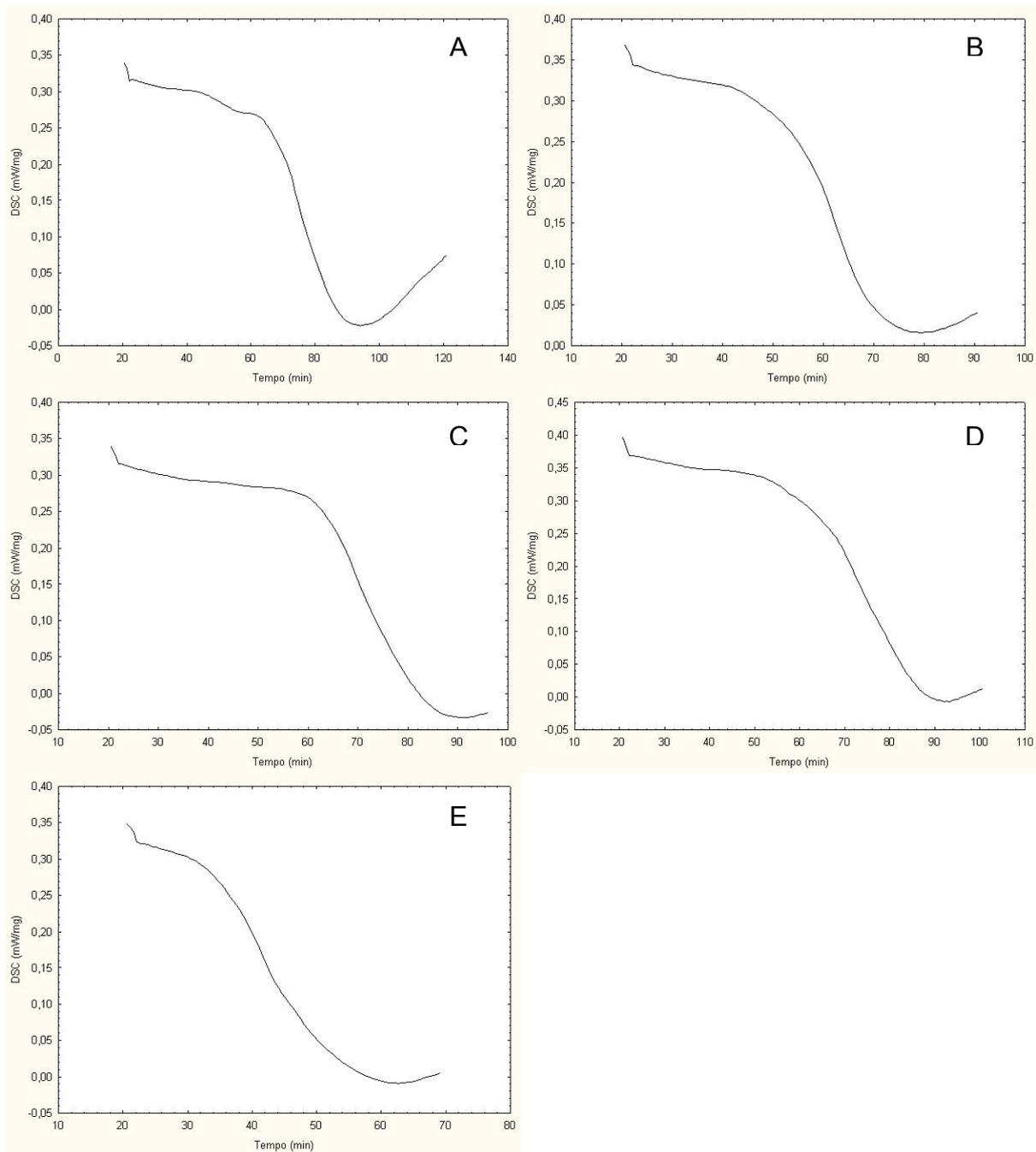


Figura 23 – Curva oxidativa por calorimetria diferencial de varredura a 140 °C das amostras de óleo de gergelim. A) Óleo extraído com CO₂ a 40 °C e 25 MPa. B) Óleo extraído com CO₂ a 60 °C e 19 MPa. C) Óleo extraído com n-propano a 30 °C e 8 MPa. D) Óleo extraído n-propano a 60 °C e 12 MPa. E) Óleo extraído convencionalmente com n-hexano.

Para a análise utilizou-se as amostras extraídas em condições extremas de pressão e temperatura, para o solvente n-propano e para o dióxido de carbono, utilizou-se amostras em condições extremas de densidade.

Pode-se observar pela análise dos termogramas que tanto a extração com dióxido de carbono supercrítico como com n-propano pressurizado apresentaram maior tempo para iniciar a oxidação do que o óleo obtido por extração convencional com n-hexano para as quatro temperaturas avaliadas.

Na Tabela 23 a seguir podem ser verificados os T_0 para cada condição de extração nas temperaturas de 110, 120, 130 e 140 °C. Bem como a equação de regressão logarítmica entre os valores de T_0 e temperaturas das isotermas.

Tabela 23 – Tempo de indução oxidativa obtido por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e sua equação de regressão logarítmica entre os T_0 e as temperaturas das isotermas para óleos de gergelim extraídos com dióxido de carbono supercrítico, n-propano pressurizado e n-hexano.

^a Nível de significância $p < 0,05$.

Solvente	Condições do processo		DSC T_0 (min)				Equação de Regressão ^a	Coeficiente de determinação (R^2)
	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C		
CO ₂	40	25	417	215	96	66	$T = 203,1 - 35,7 \text{ Log}_{10} T_0$	0,9909
CO ₂	60	19	293	199	107	52	$T = 207,9 - 39,0 \text{ Log}_{10} T_0$	0,9915
n-propane	30	8	360	191	100	62	$T = 208,5 - 38,7 \text{ Log}_{10} T_0$	0,9978
n-propane	60	12	405	104	96	62	$T = 194,8 - 33,3 \text{ Log}_{10} T_0$	0,9081
n-hexane ^b			295	104	62	34	$T = 187,5 - 32,0 \text{ Log}_{10} T_0$	0,9865

^b Processo de extração convencional

Pelos resultados obtidos, verificou-se que os maiores tempos de indução oxidativa foram obtidos para o dióxido de carbono a 40 °C e 25 MPa, devido provavelmente ao fato da baixa temperatura de extração e por favorecer a extração de compostos antioxidantes naturais das sementes de gergelim. Segundo FREITAS et al. (2008), comparando extrações de óleo de uva com propano a 30 e 45 °C, verificou que as amostras a 30°C apresentaram menos picos (através de técnica cromatográfica), sugerindo que em baixas temperaturas a hidrólise de triacilgliceróis com formação de ácidos graxos livres foi menos favorável, assim como também a oxidação.

Na extração com n-propano, a 110 °C o maior tempo de indução foi obtido a 60 °C e 12 MPa, porém, para as temperaturas de 120, 130 e 140 °C a condição de extração mais favorável foi 30 °C e 80 MPa, sendo muito próximos ou maiores que para CO₂ a 40 °C e 25 MPa. De forma geral, na extração com n-hexano convencional obteve-se os piores tempos de indução oxidativa.

TAN et al. (2002), avaliou óleos vegetais comestíveis por calorimetria diferencial de varredura e encontrou para óleo de gergelim comercial, valores de T_0

de 542,7 min a 110 °C, 251,7 min a 220 °C, 139,4 min a 130 °C e 69,6 min a 140 °C. Considerando-se os valores encontrados no presente trabalho principalmente quando utilizado dióxido de carbono supercrítico a 40 °C e 25 Mpa, pode-se verificar que foram bastante próximos dos encontrados por TAN et al. (2002). Porém, ressalta-se ainda, que em óleos comerciais são adicionados antioxidantes sintéticos, enquanto que no experimento utilizou-se óleo bruto.

Pela Tabela 23, pode-se verificar também que o tempo de indução teve comportamento linear com relação à temperatura de isoterma, apresentando coeficientes de regressão (R^2) superiores a 0,9, permitindo desta maneira, prever a estabilidade oxidativa de diferentes condições de extração para o óleo de gergelim quando a temperatura de exposição for uma variável conhecida.

5.8. TEOR PROTEICO DO FARELO

Após a extração do óleo a torta restante foi analisada quanto ao teor de proteínas, considerando a importância destas para o valor nutritivo da mesma. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 24.

Tabela 24 – Composição protéica das tortas obtidas da extração de óleo de gergelim com CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado.

Material	Solvente	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Densidade (g/cm ³)	Teor proteico	
					Média ^a	Desv. Pad.
Torta 1	CO ₂	40	19	0,830	32,67 ^{ad}	0,20
Torta 2	CO ₂	40	25	0,880	32,49 ^{ac}	0,06
Torta 3	CO ₂	60	19	0,710	31,78 ^{ac}	0,23
Torta 4	CO ₂	60	25	0,790	33,21 ^{ad}	0,35
Torta 7	CO ₂	50	22	0,810	32,49 ^{ac}	0,63
Torta 8	Propano	30	8	0,505	29,45 ^b	0,47
Torta 9	Propano	30	12	0,515	31,20 ^c	0,23
Torta 10	Propano	60	8	0,460	32,64 ^{ad}	0,27
Torta 11	Propano	60	12	0,475	34,00 ^d	0,06
Torta 14	Propano	45	10	0,490	31,15 ^c	0,24
Torta 15	N-Hexano				43,26 ^e	0,59
<i>DMS^b</i>					1,49	

^a Letras diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias considerando-se as linhas

^b Diferença mínima significativa ($p < 0,05$), considerando-se 11 médias em estudo associadas a 10 graus de liberdade do resíduo.

Pode-se observar pelos resultados apresentados na Tabela 24, que a torta com melhor teor protéico foi a extraída com n-hexano, pela extração convencional, o que já era esperado considerando-se que esta retirou mais óleo das sementes. Porém, ressalta-se que o tempo de extração foi bem superior.

Comparando-se as extrações com CO₂ e n-propano como solventes, pode-se observar que nas condições de 60 °C e 12 MPa e 60 °C e 8 MPa, o n-propano apresentou melhor resultado quanto ao teor protéico com diferença estatística significativa ($p < 0,05$), assim como o dióxido de carbono nas condições de 40 °C e 19 MPa e 60 °C e 25 MPa, uma vez que nestas condições o rendimento de óleo na extração foi superior, resultando portanto, em uma torta mais pura quanto a composição protéica.

Portanto, utilizando-se n-propano pressurizado foi possível obter uma torta de mesma qualidade protéica do que com dióxido de carbono supercrítico, porém em tempo de extração bem inferior.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o estudo do efeito da pressão e temperatura no processo de extração de óleo de gergelim com os solventes CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado atingiram-se os objetivos propostos no presente trabalho, podendo-se concluir que para as extrações com CO₂ supercrítico nas condições estudadas, pressões mais elevadas e temperaturas mais baixas aumentaram a solubilidade do óleo, apresentando ambas as variáveis, efeitos significativos ($p < 0,05$). Já para as extrações com n-propano pressurizado, as melhores solubilidades foram obtidas em condições de maior temperatura, independente da pressão. Embora, estatisticamente as variáveis pressão e temperatura não tenham apresentado efeitos significativos sobre a solubilidade, economicamente, pequenas variações devem ser consideradas e avaliadas.

O fluido n-propano apresentou maior taxa de extração, com maior proporção massa de óleo por massa de solvente, utilizando condições de pressão inferiores, sendo, portanto, consideravelmente mais vantajoso do que o CO₂ supercrítico. Em relação ao hexano, o mesmo apresentou um alto rendimento, porém com tempo de extração extremamente alto se comparado ao n-propano pressurizado. Ressalta-se, portanto, a praticidade operacional no uso do solvente n-propano nos processos de extração, uma vez que, o processo torna-se muito mais rápido.

Pela composição química do óleo, pode-se concluir que os diferentes processos e condições não interferiram sobre a quantidade dos ácidos graxos, considerados principais constituintes do óleo. Sendo que o óleo extraído tanto em condições supercríticas com CO₂, como o extraído com n-propano pressurizado apresentou melhor estabilidade oxidativa, indicada pelo tempo de indução da oxidação, do que o extraído convencionalmente com n-hexano. Indicando, portanto, que o uso do n-propano pressurizado mostrou-se viável também quanto a qualidade do óleo extraído.

Quanto ao teor protéico da torta, com n-propano pressurizado foi possível obter uma torta semelhante à obtida com CO₂ supercrítico, porém em tempo de extração bem inferior. E, apesar do n-propano não ser atóxico como ocorre com o CO₂, pelas condições físicas do processo de extração estima-se a possibilidade do uso da torta para a alimentação humana tendo em vista a sua importância

nutricional, recomendando-se, no entanto, análises que atestem a ausência de resíduo do solvente no farelo.

Quanto aos modelos aplicados para representar a cinética de extração do óleo de gergelim, verificou-se que os modelos cinéticos de Souza et al. e Sovová apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, representando adequadamente os processos de extração do óleo para ambos os solventes, CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado. Já o modelo de Tan e Liou não apresentou um ajuste satisfatório aos valores observados na prática.

7.RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se para novos trabalhos as seguintes abordagens:

-Estudo do equilíbrio de fases para o sistema óleo de gergelim+CO₂ e óleo de gergelim+n-propano e modelagem.

-Estudo da introdução de co-solventes na extração do óleo de gergelim com n-propano.

-Otimização do processo de extração visando a incorporação dos compostos antioxidantes no óleo de gergelim (sesamol e tocoferóis), bem como a purificação destes compostos com finalidade de aplicação em outros produtos alimentícios.

-Estudo da aplicação do farelo obtido a partir da extração do óleo em meio supercrítico ou pressurizado em produtos para alimentação humana.

REFERÊNCIAS

- ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. v. 1, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1976. 352 p.
- ALMEIDA-DORIA, R. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Antioxidant activity of rosemary and oregano ethanol extracts in soybean oil under thermal oxidation**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 20, n. 2, p. 197-203, maio/ago. 2000.
- ANTONIASSI, R. **Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras**. *Boletim Ceppa*, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 353-380, jul./dez. 2001.
- ANTONIASSI, R.; FIRMINO, P. T.; ARRIEL, N. H. C.; DALVA, A.; ROSA, R.; JABLONKA; VIEIRA, D. J. Avaliação da composição química de cultivares de gergelim desenvolvidos pela EMBRAPA. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 1997, Rio de Janeiro. **Anais...**
- ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. **Supercritical extraction of pupunha (*Guilielma speciosa*) oil in a fixed bed using carbon dioxide**. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 17, n. 3, São Paulo, Sept. 2000.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 15. ed. Washington, 1995. 109 p.
- AZEVEDO, A. B. A. **Extração e fracionamento de gordura de cupuaçu das sementes com fluidos supercríticos**. Campinas: Faculdade de Engenharia química, Universidade estadual de Campinas, 2001. 111p. Tese (Mestrado).
- BARBIERI, J. Técnica de extração natural agrega valor aos produtos. *Jornal da UNICAMP*, Campinas, v. 13-19, Jun. 2005. Disponível em: <www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/jornalpdf/ju291pg11.pdf> Acesso em: 13 set. 2007.

- BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. **Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine.** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 42, p. 523-544, 1920.
- BORBA, C. E. **Modelagem de adsorção de metais pesados em coluna de leito fixo.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 172 p. Tese (mestrado).
- BOSS, E. A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 105 p. Tese (Mestrado).
- BRASIL. Ministério da Agricultura e da Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes**, 1992, 365 p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução nº 482 de 23 de setembro de 1999.** Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de óleos e gorduras vegetais. Brasília, D.O.U. - Diário Oficial da União nº196-E, Seção 1, página 82 a 87, de 13 de outubro de 1999.
- CARVALHO, P. G. B.; BORGHETTI, F.; BUCKERIDGE, M. S.; MORHI, L.; FERREIRA FILHO, E. X. **Temperature-dependent germination and endomannase activity in sesame seeds.** *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*. Lavras, v. 13, n. 2, p.139-148, 2001.
- CERT, A.; MOREDA, W.; PÉREZ-CAMINO, M. C. **Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable Oils.** *Journal Chromatography A.*, v. 881, p.313-148, 2000.
- COCERO, M. J.; CALVO, L. **Supercritical fluid extraction of sunflower seed oil with CO₂ – etanol mixtures.** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 73, n. 11, p. 1573-1578, 1996.

- DROZDOWSKI, B.; SZUKALSKA, E. **A rapid instrumental method for the evaluation of the stability of fats.** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 64, n. 7, p. 1008-1011, 1987.
- ELLEUCH, M; BESBES, S.; ROISEUX, O.; BLECKER, C.; ATTIA, H. **Quality characteristics of sesame seeds and by-products.** *Food Chemistry*, v. 103, p. 641-650, 2007.
- EMBRAPA. Gergelim - Apresentação do Produto. 2000. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/produtos/gergelim> > Acesso em: 10 maio 2006.
- EPSTEIN, L. Cultura – Gergelim. SDA / DDA – SEAGRI – SALVADOR, Ago. 2000. Disponível em: < <http://bahia.ba.gov.br/seagrill/gergelim.htm#O%20óleo> > Acesso em: 28 Jun. 2006.
- FARFAN, J. A. **Alimentação alternativa: análise crítica de uma proposta de intervenção nutricional.** *Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro*, v. 14, n. 1, p. 205-212, jan./mar. 1998.
- FERREIRA, S. R. S. **Cinética de Transferência de Massa na Extração Supercrítica de Óleo Essencial de Pimenta do Reino.** Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 218 p. Tese (Doutorado).
- FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. **Modeling the Supercritical Fluid Extraction of Black Pepper (*Piper nigrum* L.) Essential Oil,** *Journal Food Engineering*, v. 54, p.263, 2002.
- 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* L.) essential oil.** *The journal of supercritical Fluids*. v.14, p.235-245, 1999.
- FIRMINO, P. T.; BELTRÃO, N. E.M. **Valor protéico das sementes de gergelim (*Sesamun indicum* L.) cultivar CNPA G-2.** Campina Grande: EMBRAPA CNPA, 1997. 4p.

- FRANK, J.; GEIL, J. V.; FREASO, R. **Automatic determination of oxidation stability of oil and fatty products.** *Food Technology*, v. 36, n. 6, p. 71-76, 1982.
- FREITAS, L. S.; OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. **Extraction of Grape Seed Oil Using Compressed Carbon Dioxide and Propane: Extraction Yields and Characterization of Free Glycerol Compounds.** *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. v. 56, p. 2558–2564, 2008.
- GARCIA-MESA, J. A.; CASTRO, M. D. L; VALCARCEL, M. **Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils.** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 70, n. 3, p. 245-247, 1993.
- HAMDAN, S.; DAOOD, H. G.; TOTH-MARKUS, M.; ILLÉS, V. **Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 44, p. 25-30, 2008.
- HEGEL, P. E.; ZABALOY, M. S.; MABE, G. D. B.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E. A. **Phase equilibrium engineering of the extraction of oils from seeds using carbon dioxide+propane solvent mixtures.** *Journal of Supercritical Fluids*, v. 42, p. 318-324, 2007.
- HU, Q.; XU, J.; CHEN, S.; YANH, F. **Antioxidant activity of extracts of black sesame seed (*Sesamun indicum L.*) by supercritical carbon dioxide extraction.** *Journal of agricultural and chemistry*, v. 52, p. 943-947, 2004.
- IEA. Instituto de economia agrícola. **Agricultura de alimentos x de energia: impacto nas cotações internacionais.** *Análises e Indicadores do agronegócio*, v. 3, n. 1, Jan. 2008.
- ILLÉS, V.; DAOOD, H. G. PERNECZKI, LS.; SZOKONYA, L.; THEN, M. **Extraction of coriander seed oil by CO₂ and propane at super- and subcritical conditions.** *Journal of Supercritical Fluids*, v. 17, p. 177-186, 2000.
- KARNOFSKY, G. **Design of Oilseed Extractors I. Oil Extraction.** *Journal of The American Oil Chemists' Society*, Pittsburgh, v. 63, n. 8, p. 1111-1114, Aug. 1986.

- KHALID, E. K.; BABIKER, E. E.; EL TINAY, A. **Solubility and functional properties of sesame seed proteins as influenced by pH and/or salt concentration.** *Food Chemistry*, v. 82, p. 361-366, 2003.
- KIM, H. J. S.; LEE, B.; PARK, K. A.; HONG, I. K. **Characterization of extraction and separation of rice bran oil rich in EFA using SFE process.** *Separation and Purification Technology*, v. 15, p. 1-8, 1999.
- KOPCAK, U. **Extração de cafeína das sementes da planta de guaraná (Paullinia cupana) com dióxido de carbono supercrítico e co-solventes.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 2003. 237 p. Tese (Mestrado).
- LAGO, A. A.; CAMARGO, O. B. de A., SAVY FILHO, A. et al. **Maturação e produção de sementes de gergelim cultivar IAC-China.** *Pesquisa agropecuária brasileira*, Brasília, v. 36, n. 2, p. 363-369, fev. 2001.
- LANZA, M.; NDIAYE, P. M.; TAVARES, F. W.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. **Phase behavior of castor oil in compressed propane and n-butane.** *Journal of Supercritical Fluids*, v. 34, p. 215–221, 2005.
- LEE, A. K. K.; BULLEY, N. R.; FATTORY, M.; MEISEN, A. **Modeling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oil seed in fixed beds.** *Journal of American Oil Chemistry Society*, v. 63, n. 7, p. 921-925, 1986.
- MACHMUDAH, S.; KAWAHITO, Y.; SASAKI, M.; GOTO, M. **Supercritical of rosehip seed oil: Fatty acids composition and process optimization.** *Journal of Supercritical Fluids*, v. 41, p. 421-428, 2007.
- MAIA, G. A., CALVETE, Y. M. de A., TELLES, F. J. S. et al. **Eficiência da farinha desengordurada de gergelim como complemento protéico da farinha extrudada de caupi.** *Pesquisa agropecuária brasileira*, Brasília, v. 34, n. 7, p. 1295-1303, jul. 1999.

- MEIRELES, M. A. A, 1999. **Tecnologia supercrítica aplicada ao processamento de óleos essenciais, óleos vegetais, corantes, estevia, amido, celulose, etc.** Campinas, 1999, 65 p. Projeto Temático - FAPESP.
- MILANI, M.; GONDIM, T. M. Cultura do Gergelim, 2005. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/produtos/gergelim>> Acesso em: 18 maio 2006.
- MIYAHARA, Y., HIBASAMI, H., KATSUZAKI, H., IMAI, K., KOMIYA, T. **Sesamol from sesame seed inhibits proliferation by inducing apoptosis in human lymphoid leukemia Molt 4B cells.** *International Journal of Molecular Medicine*, v. 7, p. 369-371, 2001.
- MOHAMED, H. M. A.; AWATIF, I. I. **The use of sesame oil unsaponifiable matter as a natural antioxidant.** *Food Chemistry*. v. 62, n. 3, p. 269-276, 1998.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos.** São Paulo: Varela, 1998. 150 p.
- MÜNÜKLÜ, P.; WUBBOLTS, F.; LOOS, T. W.; JANSENS, P. J. **The phase behavior of systems of supercritical CO₂ or propane with edible fats and a wax.** *Journal of Supercritical Fluids*, v. 39, p. 1-5, 2006.
- NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. **Food chemistry**. 2 ed., New York: Marcel Dekker, 1985. p. 176.
- NDIAYE, P. M.; LANZA, M.; TAVARESI, F. W.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. **Phase behavior of olive and soybean oils in compressed propane and n-butane.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. V. 23, n. 03, p. 405-415, Jul./Sep., 2006.
- NORULAINÉ, N. A. N.; AHMAD, A.; OMAR, F. M.; BANANA, A. A. S.; ZAIDUL, I. S. M., KADIR, M. O. A. **Sterilization and extraction of palm oil from screw pressed palm fruit fiber using carbon dioxide.** *Separation and Purification Technology*, v. 60, p. 272-277, 2008.

- ODABASI, A. Z.; BALABAN, M. O.; **Supercritical CO₂ extraction of sesame oil from raw seeds.** *Journal of Food Science and Thecnology.* v. 39, n. 5, p. 496-501, 2002.
- PEARSON, D. **Técnicas de laboratório para el analisis de alimentos.** Zaragoza: Acribia, 1986, p. 62-68.
- PENEDO, P. L. M.; COELHO, G. L. V. **Desenvolvimento e projeto de uma unidade de extração supercrítica para purificação de óleos vegetais.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 17, n. 4, Dez., 1997.
- POVH, N. P. **Obtenção o óleo essencial da camomila (*Matricariarecutita L. Rauschert*) por diferentes métodos: Destilação por arraste a vapor, Extração com solventes orgânicos e Extração com CO₂ supercrítico.** Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2000.Tese (Doutorado).
- RAMALHO, V., C.: JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos.** *Revista química Nova*, São Paulo, v. 29, n.4, p. 64-65, Ago. 1996.
- RECANSENS, F.; ABAROUDI, K.; TRABELSI, F.; CALLOUD-GABRIEL, B. **Mass transport enhancement in modified supercritical fluid.** *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 3505-3518, 1999.
- REVERCHON, E. **Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Essential Oils and Related Products.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 10, n. 1, p.1, 1997.
- REVERCHON, E., OSSÉO, L.S. **Comparison of Processes for the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil from Soybean Seeds.** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 71, n. 9, p. 1007-1012, Sep. 1994.
- REVERCHON, E.; DONSI, G.; OSSÉO, L. S. **Modeling supercritical fluid extraction from herbaceous matrices.** *Industry Engineering Chemical Research*, v. 32, n. 11, p. 2721-2726, 1993.

- REZENDE, D. F.; MACIEL FILHO, R. **Estudo exploratório de aplicabilidade dos meios supercríticos para extração e processamento de óleos vegetais com ênfase em controle aplicado à unidade extratora.** Campinas: Faculdade de engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 178 p. Tese (Doutorado).
- RODRIGUES, R. F. **Extração da cumarina a partir das sementes da Emburana (*Torresea cearensis*) utilizando dióxido de carbono supercrítico.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 73 p. Tese (Mestrado).
- ROLEMBERGER, M. P. **Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicérides: determinação experimental e modelagem.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 171 p. Tese (Doutorado).
- ROY, C. B; GOTO M.; HIROSE, T. **Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experimental and modeling.** *Industrial & Engineering chemistry Research*, v. 35, p. 607-612, 1996.
- SANKAR, D., SAMBANDAM, G., RAO, M.R., PUGALENDI, K.V. **Impact of sesame oil on nifedipine in modulating oxidative stress and electrolytes in hypertensive patients.** *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, v. 13, n. 107. 2004.
- SANTOS, M. G. M. **Modelagem dinâmica e análise do processo de extração supercríticas de oleaginosas.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 147 p. Tese (Mestrado).
- SANTOS, M. M.; BOSS, E. A.; MACIEL FILHO, R. **Supercritical extraction of oleaginous: Parametric sensitivity analysis.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, São Paulo, v. 17, n. 4-7, Dez. 2000.
- SARMENTO, C. M. P. **Extração supercrítica de óleo de farelo de arroz e obtenção de frações enriquecidas em tocoferóis e tocotrienóis.**

Florianópolis: Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. 110 p. Tese (Mestrado).

SARMENTO, C. M. P. **Modelagem do crescimento microbiano e avaliação sensorial no estudo da vida de prateleira de mortadela e lingüiça em armazenamento isotérmico e não isotérmico.** Florianópolis: Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. 146 p. Tese (Doutorado).

SENRANS, F. J.; IBANEZ, E.; CAVERO, S.; TABERA, J.; REGLERO, G. **Liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of supercritical - fluid extracts of rosemary plants.** *Journal of Chromatografy. A*, v. 870, p. 491-499, 2000.

SESAMOL. Disponível em: <www.em.wikipedia.org/wiki/sesamol> Acesso em: 12 Jul. 2007.

SHYU, Y. S; HWANG, L. S. **Antioxidative activity of the crude extract of lignan glycosides from unroasted Burma black sesame meal.** *Food research International*, v. 35, p. 357-365, 2002.

SOARES, S. E. **Ácidos Fenólicos como Antioxidantes.** *Revista de Nutrição*, Campinas, v. 15, n. 1, p. 71-81, Jan/Abr. 2002.

SOUZA (a), A. G.; SANTOS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; PRASAD, S. **A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 2, p. 265-273, Apr./Jun., 2004.

SOUZA (b), A. T.; CORAZZA, M. L.; CARDOZO-FILHO, L.; GURIALDELLO R.; MEIRELES, M. A. A. **Phase equilibrium measurements for the system Clove (*Eugenia caryophyllus*) oil + CO₂.** *Journal of Chemical and Engineering Data*. V. 49, n. 2, 2004.

SOUZA, A. T.; BENAZZI, T. L.; GRINGS, M. B.; CABRAL, V.; SILVA, E. A.; CARDOZO FILHO, L.; ANTUNES, O. A. C. **Supercritical extraction process and phase equilibrium of Candeia (*Eremanthus erithropappus*) oil using**

- supercritical carbon dioxide.** *The Journal of Supercritical Fluids*. v. 47, p. 182-187, 2008.
- STEFFANI, E.; ATTI-SANTOS, A. C.; ATTI-SERAFINI, L.; PINTO, L. T. **Extraction of ho-sho (*Cinnamomum camphora* nees and eberm var. *Linaloolifera fujita*).** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 2, p. 259-266, april/june. 2006.
- SOVOVÁ, H. **Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂ – I and II Modelling of Extraction Curves.** *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 3, p. 409,1994.
- SOVOVÁ, H.; JEZ, J.; BÁRTOVLÁ, M.; ST' ASTOVÁ, J. **Supercritical carbon dioxide extraction of Black pepper.** *The Journal of Supercritical Fluids*. n. 8, p. 295-301, 1995.
- ST. ANGELO, A. J. **Lipid oxidation in foods.** *Food Science and Nutrition*, v. 36, n. 3 p. 175-224, 1996.
- SUBRA, P.; CASTELLANI, S.; JESTIN, P.; AOUIFI, A. **Extraction of β -carotene with supercritical fluids – Experiments and modelling.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 12, p. 261-269, feb./1998.
- TAN, C. S.; LIOU, D. S. **Modeling of Desorption at Supercritical Conditions.** *American Institute of Chemical Engineering Journal*, v. 35, n. 6, p.1029, 1989.
- TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B.; SELAMATB, J.; YUSOFFC, M. S. A. **Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods.** *Food Chemistry*, v. 76, p. 385–38, 2002.
- TEIXEIRA, D. F. Drogas que contém óleos fixos e gorduras. p.17. Disponível em: <http://www.aleixoassociados.com.br/biblioteca/NUTRICLIN/NUC_Dulcineaia3.pdf> Acesso em: 12 Jul. 2007.
- TIPSRISUKOND, N.; FERNANDO, L. N.; CLARKE, A. D. **Antioxidant effects of essential oleoresin of black pepper from supercritical carbon dioxide**

- extractions in ground pork.** *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. v. 46, p. 4329-4333, 1998.
- TUNDE-AKINTUNDE, T. Y.; AKINTUNDE, B. O. **Some physical properties of sesame seed.** *Biosystems Engineering*, v. 88, n. 1, p. 127-129, 2004.
- VALLE, J. M.; AQUILERA, J. M. **An Improved Equation for Predicting the Solubility of Vegetable Oils in Supercritical CO₂.** *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 27, p.1551-1553, 1988.
- VALLE J. M.; RIVERA, O.; MATTEA, M.; RUETSCH, L.; DAGHERO, J.; FLORES, A. **Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics.** *Journal of Supercritical Fluid*, v. 31, p.159–174, 2004.
- WERE, A. A.; ONKWARE, A., WELANDER, S. G. M.; CARLSSON, A. S. **Seed oil content and fatty acid composition in East African sesame (*Sesamum indicum* L.) accessions evaluated over 3 years.** *Field Crops Research*, v. 97, p.254–260, 2006.
- XU, J.; CHEN, S.; HU, Q. **Antioxidant activity of brown pigment and extracts from black sesame seed (*Sesamum indicum* L.).** *Food Chemistry*, v. 91, p. 79-83, 2005.
- YEPEZ, B.; ESPINOSA, M.; LOPEZ, S.; BOLANOS, G. **Producing antioxidant fractions from herbaceous matrixes by supercritical fluid extraction.** *Fluid Phase Equilibria*, p. 879-884, 2002.
- ZIZOVIC, I.; STAMENIC, M.; ORLOVIC, A.; SKALA, D. **Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils** from plants with secretory ducts: mathematical modeling on the micro-scale. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2006.