

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

ANÁLISE DOS EFEITOS DA TEMPERATURA E PRESSÃO NA EXTRAÇÃO
SUPERCRÍTICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE CANOLA COM DIÓXIDO DE
CARBONO SUPERCRÍTICO E N- PROPANO PRESSURIZADO

MÁRCIA MANTOVANI PEDERSSETTI

TOLEDO – PR
2008

MÁRCIA MANTOVANI PEDERSSETTI

**ANÁLISE DOS EFEITOS DA TEMPERATURA E PRESSÃO NA EXTRAÇÃO
SUPERCRÍTICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE CANOLA COM 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.**

Orientador: Prof. Dr. Fernando Palú
Co-orientador: Prof. Dr. Edson A. da Silva

TOLEDO - PR

2008

DEDICO

A Deus, quem me deu o dom da vida e me acompanha em todos os momentos.

Aos meus pais pelo apoio e incentivo que me deram nos momentos difíceis.

Ao meu filho Lucas, razão das minhas buscas, das minhas lutas, das minhas conquistas.

A todos que de alguma forma contribuíram para essa conquista.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento do Curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus Toledo.

Em especial ao Prof. Dr. Fernando Palú e ao Prof. Dr. Edson Antônio da Silva pela orientação e incentivo durante a realização deste trabalho.

A Universidade Estadual de Maringá, em especial ao Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, pelo suporte oferecido na execução da parte experimental deste trabalho.

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

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

(Renato Kehl)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Canola	4
2.1.1 Composição química da semente de canola	6
2.1.2 Óleo de canola	7
2.1.3 Farelo de canola	9
2.2 Métodos Empregados na Extração de Óleos	9
2.2.1 Extração convencional	9
2.2.2 Processo de extração supercrítica	9
2.2.2.1 Fluidos Supercríticos	11
2.3 Solubilidade	14
2.4 Modelagem Matemática do Processo de Extração Supercrítica	15
2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i> – DSC)	16
3 MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1 Materiais e Reagentes	19
3.2 Métodos	19
3.2.1 Composição química das sementes	19
3.2.1.1 Determinação da umidade	20
3.2.1.2 Determinação de proteínas	20
3.2.1.3 Determinação de lipídios	20
3.2.1.4 Determinação do resíduo mineral fixo	21
3.2.1.5 Determinação de carboidratos	21
3.2.2 Pré-tratamento das sementes de canola	22
3.2.2.1 Secagem	22
3.3 Caracterização das Partículas	22
3.3.1 Determinação do diâmetro médio das partículas	22
3.3.1.2 Determinação da porosidade das partículas	22
3.3.1.3 Determinação da porosidade do leito	23
3.3.2 Planejamento experimental	23
3.3.3 Extração com CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado	25

3.3.3.1 Determinação da solubilidade experimental do óleo de canola	26
3.3.4 Modelagem da extração do óleo da canola.....	27
3.3.4.1 Modelo de segunda ordem	27
3.3.4.2 Modelo de Sovová	29
3.3.4.3 Fator bias.....	34
3.3.5 Extração convencional	34
3.3.6 Determinação da proteína do resíduo	35
3.3.7 Análise de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	35
3.3.8 Análise de ácidos graxos	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Composição Centesimal da Semente.....	37
4.2 Secagem das Sementes de Canola	37
4.3 Determinação do Diâmetro Médio das Partículas	38
4.3.1 Determinação da porosidade das partículas	39
4.3.2 Determinação da porosidade do leito.....	39
4.3.3 Extração com dióxido de carbono supercrítico e n-propano Pressurizado.....	39
4.3.4 Extração convencional	45
4.3.5 Teor de proteína da torta	45
4.4 Estabilidade oxidativa – DSC	47
4.5 Solubilidades do Óleo de Canola.....	49
4.6 Modelagem Matemática	51
4.6.1 Modelo de segunda ordem	51
4.6.1.1 Modelo de Sovová	52
4.7 Planejamento Fatorial Completo 2 ²	56
4.8 Análise dos Ácidos Graxos	61
5 CONCLUSÃO	64
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Plantação de Canola - Foto: G. O. Tomm.....	5
Figura 2 - Diagrama genérico de fases	11
Figura 3 - Fotografia do sistema utilizado para as extrações com fluídos supercríticos.(A) – cilindro de gás; (B) – bomba de alta pressão; (C) – extrator; (D) e (E) banhos termostáticos; (F) – válvula micrométrica; (G) – válvula de expansão; (H) – frasco coletor; (I) – saída do óleo; (J) – controlador de temperatura	25
Figura 4 - Exemplo de curva de extração utilizada no cálculo de t_{CTE}	32
Figura 5 – Curva de secagem das sementes de canola	38
Figura 6 – Distribuição Normal do diâmetro das partículas de semente de canola.....	38
Figura 7 - Curvas cinéticas do óleo de canola nas diferentes condições de extração utilizando o CO ₂ supercrítico como solvente.....	40
Figura 8 - Curvas cinéticas do óleo de canola nas diferentes condições de extração utilizando o n-propano como solvente.....	43
Figura 9 - Curva de extração para a condição de 40 °C a 25 MPa utilizando n-propano pressurizado e 60°C a 12 MPa utilizando CO ₂ supercrítico.....	44
Figura 10 - Curva isotérmica por calorimetria diferencial de varredura do óleo de canola a 110°C, obtido com CO ₂ nas condições de temperatura e pressão de 40 °C e 25 MPa.....	47
Figura 11 - Curva isotérmica por calorimetria diferencial de varredura do óleo de canola a 110°C, obtido com n-propano nas condições de temperatura e pressão de 60 °C MPa.....	47
Figura 12 Curva isotérmica por calorimetria diferencial de varredura do óleo de canola a 110°C, obtido com n-hexano.....	48
Figura 13 - Regressão linear da curva cinética Massa de óleo <i>versus</i> Tempo.....	49
Figura 14 - Regressão linear da curva cinética Massa de CO ₂ <i>versus</i> Tempo.....	50
Figura 15 - Curva de extração do óleo de canola experimentais e com os modelos de Sovová e de Segunda Ordem, para as diferentes condições operacionais utilizando CO ₂ supercrítico. A) 40 °C a 20 MPa. B) 40 °C a 25 MPa. C) 60 °C a 20 MPa. D) 60 °C a 25 MPa. E) 50 °C a 22.5 MPa.....	54

Figura 16 - Curva de extração do óleo de canola experimentais e com os modelos de Sovová e de Segunda Ordem, para as diferentes condições operacionais utilizando n-propano pressurizado. A) 30 °C a 80 MPa. B) 30 °C a 12 MPa. C) 60 °C a 80 MPa. D) 60 °C a 12 MPa. E) 45 °C a 10 MPa.....	55
Figura 17 - Efeitos da Temperatura e Pressão (Gráfico de Pareto).....	58
Figura 18 - Superfície de Resposta dos experimentos utilizando CO ₂ supercrítico como solvente.....	58
Figura 19 - Efeitos da Temperatura e Pressão.....	60
Figura 20 - Superfície de Resposta dos experimentos utilizando n-propano pressurizado como solvente.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de canola	7
Tabela 2 - Condições críticas de alguns solventes utilizados na extração Supercrítica	11
Tabela 3 - Condições operacionais de temperatura e pressão utilizados nos experimentos de extração da semente de canola	21
Tabela 4 - Condições operacionais utilizadas para a extração do óleo da semente de canola.....	22
Tabela 5 - Composição química da semente de canola.....	34
Tabela 6 - Condições de extração e rendimento utilizando o CO ₂ como solvente supercrítico para amostra de semente de canola.....	36
Tabela 7 - Rendimento de óleo extraído utilizando o CO ₂ como solvente supercrítico no tempo final de extração.....	36
Tabela 8 - Condições de extração e rendimento utilizando n-propano como solvente para amostra de semente de canola.....	37
Tabela 9 - Valores da Razão da massa de óleo extraído com n-propano pressurizado e CO ₂ supercrítico pela massa de solvente	38
Tabela 10 - Teores de proteínas do resíduo obtido em diferentes condições operacionais de extração	40
Tabela 11 - Condições de extrações e tempos de indução da oxidação (T ₀) para as diferentes condições experimentais realizadas	40
Tabela 12 - Valores da Solubilidade Experimental e Solubilidade calculada	44
Tabela 13 - Valores estimados para o parâmetro <i>K</i> e índices estatísticos do modelo de Segunda Ordem, para as extrações realizadas com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.....	49
Tabela 14 - Parâmetros para aplicação do modelo de transferência de massa de Sovová	46
Tabela 15 - Valores experimentais e condições de extração de óleo de canola utilizando o CO ₂ supercrítico como solvente	49
Tabela 16 - Estimativa de efeitos para variáveis temperatura e pressão na extração do óleo de canola utilizando CO ₂ supercrítico como solvente.....	49
Tabela 17 - Valores experimentais e condições de extração de óleo de canola	

utilizando o propano pressurizado como solvente.....	51
Tabela 18 - Estimativa de efeitos para variáveis temperatura e pressão na extração do óleo de canola utilizando n-propano pressurizado como solvente	52
Tabela 19 - Teores de ácidos graxos e condições de extração do óleo de canola utilizando o CO ₂ como solvente.....	54
Tabela 20 - Teores de ácidos graxos e condições de extração do óleo de canola utilizando n-propano como solvente	54
Tabela 21 - Teores de ácidos graxos e condições de extração do óleo de canola utilizando n-hexano como solvente	55

LISTA DE SIGLAS

ASE	- Área Superficial Específica
CHD	- Coronary Heart Disease
COCAMAR	- Cooperativa de Cafeicultores e Agropecuaristas de Maringá
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
UEM	- Universidade Estadual de Maringá
USCA	- Associação de Canola dos Estados Unidos

PEDERSSETTI, Márcia Mantovani. **Análise dos efeitos da temperatura e pressão na extração supercrítica do óleo essencial de canola com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO

Nos dias atuais observa-se um grande interesse no consumo do óleo de canola devido à indicação por médicos e nutricionistas como alimento funcional para pessoas interessadas em uma dieta saudável em razão da sua excelente composição de ácidos graxos. O processo mais comumente utilizado para a extração do óleo de canola é a utilização de solventes orgânicos, geralmente é usado o n-hexano que é tóxico, inflamável, provindo de fonte não renovável e perigosa a saúde de funcionários. Produtos farmacêuticos, alimentícios e cosméticos podem ser obtidos através do uso de um solvente na fase supercrítica com as vantagens de se utilizar solventes atóxicos e de se trabalhar a temperaturas relativamente baixas, sendo facilmente separado do produto final, devido a sua alta volatilidade, resultando em rendimento e seletividades superiores aos obtidos nos processos convencionais. Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento da solubilidade da canola, utilizando CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado, em diferentes condições experimentais e comparar com a extração convencional. As condições operacionais utilizando o CO₂ supercrítico como solvente foram: temperaturas de 40, 50 e 60 °C e pressões de 20, 22,5 e 25 MPa. Para o solvente n-propano foram estabelecidas temperaturas de 30, 45 e 60 °C e pressões de 8, 10 e 12 MPa. O planejamento experimental utilizado nesse estudo foi o Planejamento Fatorial com ponto central do tipo 2². As amostras de óleo extraídas nas diferentes condições operacionais foram submetidas à análise de estabilidade oxidativa através da técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória. Realizou-se também análise de proteína da torta. Foi realizada a modelagem matemática através de um modelo empírico de segunda ordem e do modelo de Sovová, para os dados experimentais obtidos nas extrações com CO₂ e n-propano. Os resultados para as extrações utilizando o CO₂ como solvente mostraram que o óleo de canola é mais solúvel em condições de baixa temperatura e pressão elevada. Para o solvente n-propano pressurizado, o melhor rendimento de massa ocorreu na condição de maior

temperatura e pressão. O tempo de extração com n-propano foi consideravelmente menor quando comparado aos outros solventes, se mostrando um melhor solvente a ser utilizado na extração do óleo de canola. A extração convencional com n-hexano apresentou um alto rendimento, no entanto a extração ocorreu em um tempo de 20 horas, muito acima quando comparado ao tempo de extração utilizando o CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado. Na análise da estabilidade oxidativa dos óleos, observou-se que os óleos obtidos nos três métodos de extração apresentaram um bom tempo de indução oxidativa. As análises de proteína realizadas nas tortas demonstraram que os valores entre os solventes CO₂ e n-propano foram próximos, diferindo apenas das tortas extraídas com n-hexano, porém o tempo de extração com esse solvente foi maior quando comparado aos demais. O modelo matemático de segunda ordem, assim como o modelo de Sovová, aplicado aos dados experimentais na extração com CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado, se ajustaram em todas as condições operacionais para a extração do óleo de canola.

Palavras-chave: Extração supercrítica, canola, estabilidade oxidativa, farelo.

PEDERSSETTI, Márcia Mantovani. **Analysis of the effect of the temperature and pressure in the supercritical extraction of the canola essential oil with supercritical carbon dioxide and pressurized n-propano.** 2008. Dissertation (Master's Degree in Chemical Engineering) – State University of the West of Paraná.

ABSTRACT

Currently it is possible to observe a great interest in the consumption of canola oil due to medical and nutritionist indication as a functional food for people who are interested in a healthy diet, for the reason of its excellent composition of fatty acid. The most common employed process to the canola oil extraction is the use of organic solvents, normally it is used the n-hexane that is toxic, flammable, coming from non-renewable source and hazardous to the employees' health. Pharmaceutical products, food and cosmetics can be got with the use of a solvent in the supercritical phase with the advantage of using non-toxic solvents and of working on very relatively low temperatures, being easily separated of the final product due to its high volatility, resulting in higher increase and selectivity to the ones found in the conventional processes. This work had as objective to study the behavior of canola solubility by using supercritical CO₂ and pressurized n-propane in different experimental conditions and comparing to the conventional extraction. The operational conditions by using the supercritical CO₂ as a solvent were: the temperatures of 40, 50 e 60 °C and pressure of 20, 22,5 e 25 MPa. For the n-propane solvent were established temperatures of 30, 45 e 60 °C and pressure of 8, 10 e 12 MPa. The experimental planning applied on this study was the Factorial Planning with a central point of the type 2². The extracted samples in the different operational conditions were submitted to the oxidative stability analysis through the techniques of Exploratory Differential Calorimeter. It was accomplished the protein analysis of a bran. It was also accomplished a mathematical model through of a second order empirical model and the model of Sovová, to the experimental data obtained in the extraction with CO₂ e n-propane. The results for the extraction by using the CO₂ as a solvent have shown that the canola oil is more soluble in low temperature and high-pressure conditions. For the pressurized n-propane solvent, the best mass increase has occurred in the condition of higher temperature and

pressure. The time for extraction with the n-propane was considerable shorter when compared to other solvents, being a better solvent to be used in the extraction of the canola oil. The conventional extraction with n-hexane has presented a high increase, even though the extraction has happened within a time of 20 hours, much higher when compared to the time of extraction using the supercritical CO₂ and the pressurized n-propane. In the oxidative stability analysis of the oils was observed that the obtained oils within the three methods of extraction presented a good time of oxidative induction. The analysis done with the pies have shown that the values between the solvents CO₂ and n-propane form next, just changing from the extracted pies with n-hexane, however the time of extraction with this solvent was higher when compared to the others. The mathematical model of a second order as the Sovová model, applied to the experimental data in the extraction with supercritical CO₂ and pressurized n-propane, in all the operational conditions has adjusted to the canola oil.

Key-words: Supercritical extraction, canola, oxidative stability, bran.

1 INTRODUÇÃO

A plantação de canola no Brasil teve início em 1974 e vem conquistando espaço na rotação de culturas de inverno. As pesquisas e o cultivo iniciaram em 1974 no Rio Grande do Sul, nos anos 80 no Paraná e em 2003 em Goiás (TOMM, 2006).

A canola é uma semente oleaginosa que possui cerca de 38% de óleo e 34-38% de proteína em sua composição. O óleo de canola tem um alto percentual de gorduras insaturadas (93%), e menor percentual de gordura saturada (7%) (TOMM, 2000). O principal ácido graxo encontrado no óleo de canola é o ácido oléico, em torno de 70% (BRASIL, 2008).

A extração de óleo de sementes é tradicionalmente baseada no uso de solventes orgânicos. O solvente mais utilizado para extração de óleos vegetais é o hexano, um derivado de petróleo que possibilita a extração quase total do óleo, separando-o do farelo, porém nesse método pode-se perder uma variedade de vitaminas, pigmentos e lipídeos fosforados. A extração com fluídos supercríticos tem sido investigada como uma tecnologia alternativa a extração convencional com o hexano.

A extração com fluido supercrítico tem sido amplamente estudada e seu emprego para obtenção de óleos essenciais, princípios ativos e outros constituintes de plantas têm se mostrado viável, além do grande potencial em escala de laboratório. Essa técnica de extração é uma operação unitária, onde são empregados solventes acima de seus pontos críticos para extraírem componentes solúveis de uma mistura (WILLIAMS, 1981).

O processo de extração com fluídos supercríticos, principalmente dióxido de carbono supercrítico, e o crescente interesse por esta tecnologia limpa está associado às vantagens do processo, que resultam em produtos de elevada qualidade sem que ocorram alterações das propriedades das matérias primas além de ter baixo custo e não degradar o meio ambiente.

De acordo com BOSS (2000), existe uma dificuldade em substituir a extração de óleos com solvente hexano pela extração com dióxido de carbono supercrítico devido a construção de equipamentos para operar em elevadas pressões e na ausência de dados operacionais que propiciem estudos mais apropriados de

procedimentos que possam viabilizar economicamente o processo. Deste modo, restringe-se o processo de extração com dióxido de carbono supercrítico à extração de substâncias com elevados valores agregados e em processos descontínuos com capacidade relativamente baixa, se comparada à do processo convencional com hexano.

Segundo SUTTER et al. (1994), as perspectivas do emprego da extração supercrítica no Brasil são grandes e o processo de implantação está diretamente relacionado aos resultados das pesquisas em andamento no país e no exterior, à escolha adequada de matérias-primas, à viabilidade econômica e à disseminação dos conhecimentos existentes sobre esta operação unitária no meio industrial.

Desta maneira, o presente trabalho visa realizar a extração do óleo de canola utilizando a extração supercrítica com dióxido de carbono, avaliando os a qualidade dos ácidos graxos presentes no óleo de canola, assim como a extração empregando n-propano pressurizado, uma vez que não há estudos realizados com esse solvente.

2.OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

O presente trabalho visa investigar a extração supercrítica de dióxido de carbono e n-propano pressurizado para a extração do óleo de canola utilizando os fluidos dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar os solventes CO₂ e n-propano utilizados nas extrações;
- Avaliar os efeitos da pressão e temperatura dos solventes na extração do óleo de canola;
- Modelar o processo de extração do óleo da semente de canola;
- Analisar a estabilidade oxidativa dos óleos extraídos nas diferentes condições operacionais, pelo método DSC;
- Avaliar a composição em ácidos graxos do óleo extraído em função das condições operacionais e dos solventes utilizados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Canola

Originalmente, a colza (Canola), é uma planta oleaginosa cultivada em todo o mundo, destacando produção na Índia, China, Canadá e Europa, adaptando-se a climas subtropicais ao temperado. Desde a Idade Média é plantada, sendo utilizada como forragem verde e palha para os animais, adubo verde e para recuperação de solos, para a extração do óleo no uso de iluminação, fabricação de sabões além de diversos usos industriais. Seu uso na alimentação humana foi limitado devido seus elevados teores de ácido erúico que provocavam lesões no coração pelo acúmulo de gordura no músculo cardíaco. A presença do alto teor de glucosinolato no farelo afeta o paladar da proteína provocando rejeição pelos animais (MARTIN; NOGUEIRA, 1993).

Segundo DAUN & BUSHUK (1982), a primeira extração de óleo de colza comestível ocorreu no Canadá, em 1956-57, dando início a uma rápida expansão industrial.

Em 1970, no Rapessed Congress Meeting, em Quebec, foi anunciado que o alto teor de ácido erúico era suspeito de causar lesões no coração e formar uma camada de gordura ao redor do coração (CARR, 1990). Em 1974, o Dr. Baldur Stefansson, um fitogeneticista da Universidade de Manitoba, no Canadá, desenvolveu a primeira variedade de colza “double low”, com níveis reduzidos de ácido erúico e glucosinolatos. Esta variedade de *Brassica napus*, batizada de “Tower” foi a primeira a preencher todos os requisitos de qualidade usados para identificar o cultivo dessa semente fortemente melhorada e conhecida como canola. Este nome, derivado de Canadian Oil Low Acid, foi registrado, inicialmente, pela *Western Canadian Oilseed Crushers Association* para referir-se ao óleo, torta e semente provenientes das variedades contendo menos de 5% de ácido erúico no óleo e 3 mg ou menos de glucosinolato por gramas normalmente medido na torta (TOMM, 2000). Em 1980, os direitos de registro da marca foram transferidos para o *Canola Council of Canada*.

A canola (*Brassica napus*) produzida no Brasil é uma planta oleaginosa modificada geneticamente, que além de possuir um alto teor de óleo, apresenta

excelente qualidade pela rica composição em ácidos graxos (TOMM, 2000).

Essa planta possui um desenvolvimento lento, porém no estado roseta cobre bem o solo, evitando a evaporação da água e a competição com plantas daninhas. A semeadura da canola se dá em abril/maio e faz-se a colheita em agosto/setembro, podendo ser feito logo o plantio de soja, milho e girassol. Suas características de floração lhe dão uma grande capacidade de recuperação diante da perda das mesmas por geadas, granizo, etc., pois essa planta pode desenvolver novas flores a partir de botões florais. Suas flores são de coloração amarela.

A Figura 1 mostra uma plantação de canola no estado de GO, no ano de 2004.



Figura 1 - Plantação de Canola - Foto: G. O. Tomm (2004).

A canola é a terceira maior *commodity* mundial, sendo responsável por 16% da produção de óleos vegetais, logo atrás da soja (33%) e da Palma (34%), além do óleo de canola ser também o terceiro mais consumido (EMBRAPA, 2008a).

O plantio da canola constitui uma alternativa para a diversificação de cultivos de inverno, pois reduz a ocorrência de doenças, contribuindo para que o trigo semeado no inverno seguinte produza mais, tenha maior qualidade e menor custo de produção (TOMM, 2000).

No período de 2002/2003, a produção cresceu 42%, passando de 14.633 para 20.826 toneladas. A área de plantio da canola, no ano de 2004, no Brasil foi de 12.415 hectares, sendo 10.804 no estado do Rio Grande do Sul (IBGE/RS), 1.611 ha no Paraná (DERAL/PR) e 2.417 ha em Goiás.

Para cobrir a demanda, o Brasil importa grãos, óleo e farelo de canola, do Paraguai. Em 2004, foram semeados 30.000 ha de canola, em 2005 e 2006, 60.000 ha (TOMM, 2006).

A EMBRAPA faz pesquisas constantes sobre a canola, no intuito de tornar essa planta tão produzida no Brasil quanto à soja. Segundo TOMM (2006) há mais procura do que oferta desse produto.

2.1.1 Composição química da semente de canola

A semente de canola possui um formato ovóide, quase esférica, muito pequena, tendo um diâmetro de 1/8 de polegada (DICK, 1993).

A composição química da canola pode variar de acordo com a variedade genética e fatores ambientais. Segundo VASCONCELOS (1998), são encontrados teores de óleo que variam de 33,2 a 47 %, teores de proteína na faixa de 29,5 a 57,5%, levando em consideração a umidade de 8,5%. A canola contém duas vezes mais óleo que a soja, e seu farelo, quando desengordurado, contém menos proteína.

Os grãos das variedades produzidas no Brasil têm apresentado cerca de 40-46% de óleo. O farelo de canola apresenta um teor de proteína de 34-38% (TOMM, 2000).

O óleo bruto obtido pelo processo de prensagem ou por extração com solventes possui cerca de 95 a 98% de triglicerídeos e outros constituintes presentes em menor quantidade como fosfatídeos, ácidos graxos livres, esteróis, hidrocarbonetos e álcoois, tocoferóis, pigmentos e lipocromos, compostos de enxofre e de minerais. A eliminação total do ácido erúico na canola não é desejada, pois em pequenas quantidades ele é benéfico para o óleo extraído. A lipoxigenase é inibida pelo ácido erúico, presentes principalmente na soja, que oxida os ácidos graxos insaturados, ocasionando a rancidez de vários legumes e sementes oleaginosas (GRIMALDI, 1994).

2.1.2 Óleo de canola

Os óleos vegetais são extraídos das sementes de várias plantas, e por meio de processamentos industriais, são refinados para perder a cor, sabor, e odor originais. Não possuem gordura trans e nem colesterol. Esse grupo de alimentos é de grande importância na dieta, como fornecedores de energia, e fontes de ácidos graxos essenciais e indispensáveis, supridos somente pela dieta

De acordo com SIZER (2003), óleos vegetais são importantes fontes de ácidos graxos indispensáveis, omega-3 (linolênico) e omega-6 (linoléico), os quais o organismo necessita para suas funções básicas e não podem ser produzidos partir de outras substâncias do organismo ou outros ácidos graxos, sendo suprido somente pela dieta. O óleo de canola é rico em ácidos graxos, por isso muito é indicado por médicos as pessoas que desejam ter uma vida saudável.

O interesse nos ácidos linoléicos é pela importância dele no organismo, esse ácido não é sintetizado pelo organismo humano. Esses ácidos são capazes de se converter em outros ácidos da mesma família, atuando nas estruturas das membranas e como materiais iniciais na síntese de hormônios (VASCONCELOS, 1998).

No óleo de canola o ácido graxo mais abundante é o oléico e sua concentração é aproximadamente 70% (MORETTO, 1998). CARRARO (1993), afirma ainda que esse óleo possui o menor teor de ácidos graxos saturados (6%) em comparação com outros óleos (15% na soja, 11% no girassol e 14 % no óleo de oliva).

O organismo humano é capaz de sintetizar o ácido oléico, portanto ele não é um ácido graxo essencial, mas estudos comprovaram que dietas ricas em ácidos oléicos são tão efetivas quanto ao ácido linoléico, no combate ao colesterol do plasma (VLES & GOTTENBOS, 1989).

Nos dias atuais, há um interesse crescente no consumo do óleo de canola devido às informações sobre o benefício que esse óleo tem. Segundo informações de Guy H. Johnson, em nome da U.S Canola Association – Associação de Canola dos Estados Unidos (USCA), o óleo de canola tem um alto percentual de gorduras insaturadas saudáveis (93%), não contém colesterol nem gordura trans-saturada. Esta composição ajuda a reduzir o risco de cardiopatias vasculares, com a redução do colesterol total do sangue e da lipoproteína de densidade baixa (mau colesterol).

Nos Estados Unidos o óleo de canola é considerado um alimento funcional. Baseada nas avaliações da agência pública “Food and Drug Administration” (Administração de Alimentos e Medicamentos) dos EUA (Qualified Health Claim Petition – Unsaturated Fatty Acids from Canola Oil and Reduced Risk of Coronary Heart Disease (Docket Nº 2006Q-0091), foram apresentadas e aceitas evidências científicas pertinentes para permitir a associação entre o uso de óleo de canola a benefícios à saúde, desde que descritos adequadamente. O critério para que um alimento seja autorizado a portar a declaração inclui: “conter no mínimo 4,75g de óleo de canola por quantidade de referência normalmente consumida, não mais de um grama de gordura trans-saturada e baixos índices de gordura saturada e de colesterol”. Portanto, desde 6 de outubro de 2006, o óleo de canola foi autorizado a portar a **declaração de saúde qualificada** pela sua capacidade de reduzir o risco de cardiopatia coronária (Coronary Heart Disease – CHD) em função do seu conteúdo de gordura insaturada (TOMM, 2006).

No Brasil, o óleo de canola não é considerado um alimento funcional, porém a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, visando um maior controle sanitário dos alimentos, fixou características mínimas para assegurar a qualidade dos óleos e gorduras vegetais, baseada no teor dos principais constituintes dos óleos que são os ácidos graxos. A Tabela 1 apresenta os principais ácidos graxos que compõem o óleo de canola comercializado.

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de canola

Ácidos graxos	Composição (%)
C 14:0 mirístico	<0,2
C 16:0 palmítico	2,5 – 6,5
C 16:1 palmitoléico	<0,6
C 18:0 esteárico	0,8 – 3,0
C 18:1 oléico	53,0 – 70,0
C 18:2 linoléico	15,0 – 30,0
C 18:3 linolênico	5,0 – 13,0
C 20:0 araquídico	0,1 – 1,2
C 20:1 eicosenóico	0,1 – 4,3
C 22:0 behênico	<0,6
C 22:1 erúcico	<2,0
C 24:0 lignocérico	<2,0
C 24:1 tetracosenóico	<2,0

Fonte: Brasil, 2008

2.1.3 Farelo de canola

O farelo de canola é o produto resultante da moagem das sementes de canola após a extração do óleo para consumo humano e apresenta potencial para ser utilizado na alimentação animal.

O resíduo ou torta que sobra depois da extração do óleo no método convencional, sofre um tratamento para remover o restante do solvente, aplicando vapor no farelo. O processo final e a secagem é feita em caldeiras e o farelo emerge livre do solvente, contendo ainda 1,5% de óleo e uma umidade na faixa de 8 a 10% (VASCONCELOS, 1998).

Depois de ser resfriado, o farelo é granulado com uma consistência uniforme, sendo então paletizado ou enviado para estocagem, estando pronto para comercialização. Esse farelo é uma ótima fonte de proteína (37-38%), constituindo um alimento alternativo, de alta qualidade que pode ser empregado em rações de aves, suínos, peixes, ovinos e bovinos.

Em estudos realizados na Embrapa Suínos e Aves, verificou-se que o farelo de canola pode ser incluído em rações, à base de milho e farelo de soja, para frangos de corte, sem comprometer o desempenho, no período de 1 a 49 dias de idade. A inclusão deve ser no máximo de 12; 10 e 8%, nos períodos de 1 a 21, 22 a 42 e 43 a 49 dias de idade dos frangos, respectivamente (BRUM et al.,1998), MOREIRA et al. (1996) avaliaram níveis de inclusão de 6, 12 e 18% de farelo de canola em rações à base de milho e soja para suínos durante a fase de crescimento, concluíram que o farelo de canola pode ser incluído até ao nível de 18% nas rações sem prejuízo ao desempenho dos animais.

2.2 Métodos Empregados na Extração de Óleos

2.2.1 Extração convencional

Os óleos vegetais são substâncias obtidas através da extração de sementes, realizada por uma etapa de extração mecânica (esmagamento de sementes), que tem por finalidade quebrar as estruturas as sementes e facilitar a difusão do solvente

e por uma etapa de extração com solventes orgânicos. O solvente mais utilizado nesta etapa é o hexano, um derivado de petróleo que possibilita a extração da quase totalidade do óleo, separando-o do farelo. Porém tem alguns inconvenientes relacionados com a qualidade dos produtos gerados, como a periculosidade no ambiente de produção, com impacto ambiental e com custos de processamento. Ressaltar-se que os óleos vegetais são importantes fontes de produtos com altos valores agregados como uma variedade de vitaminas, pigmentos e lipídios fosforados que ou são destruídos ou não totalmente aproveitados no processo convencional, devido o tempo de extração e a alta temperatura empregada no processo (BOSS, 2000).

Recentemente, devido a fatores econômicos e sociais está havendo um grande interesse por parte de governos e indústrias em busca de solventes mais econômicos e mais seguros.

2.2.2 Processo de extração supercrítica

A extração com fluído supercrítico teve início na Alemanha no final da década de 70, com o processo de descafeinação do café (MOORE et al. 1994).

Nas últimas décadas a extração supercrítica vem sendo utilizada com muito sucesso na obtenção de produtos de grandes interesses para setores alimentício, químico e farmacêutico. Essa técnica se destaca pela rapidez do seu processo de extração e a conservação dos constituintes da amostra.

Segundo FERREIRA (1991) citado por JAHN (2004), existe uma grande variedade de aplicações possíveis de extração com gases pressurizados. O processo de extração supercrítico pode ser utilizado em produtos naturais e alimentos (descafeinação de café e chá; desodorização dos óleos e gorduras; remoção de óleo de batata chips; óleos e gorduras vegetais de sementes), em processamentos de hidrocarbonetos pesados (como na separação de frações do petróleo e na liquefação do carvão), regeneração do carvão ativado, adsorventes, catalisadores e filtros. ANKLAN et al. (1995) citados por FREITAS et al. (2008), cita ainda como exemplos de aplicação da extração supercrítica em indústria de cerveja, extraíndo os princípios amargos e aromáticos do lúpulo.

O processo de extração supercrítica de matrizes sólidas consiste de duas

etapas: (1) a extração e (2) separação do extrato do solvente. Na extração, o solvente supercrítico atravessa um leito fixo de partículas sólidas, de maneira contínua, dissolvendo os componentes solúveis da matriz. O solvente é alimentado no extrator e distribuído uniformemente no interior do leito fixo.

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

2.2.2.1 Fluidos Supercríticos

Segundo KING et al. (1992), um fluido supercrítico é qualquer fluido cujas as condições de temperatura e pressão estão acima dos seus valores críticos, apresentando características físico-químicas intermediárias entre o estado líquido e o estado gasoso.

No diagrama Pressão *versus* Temperatura apresentado na Figura 2, a região supercrítica demarca o final da coexistência de fases líquido 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 (RODRIGUES, 2005).

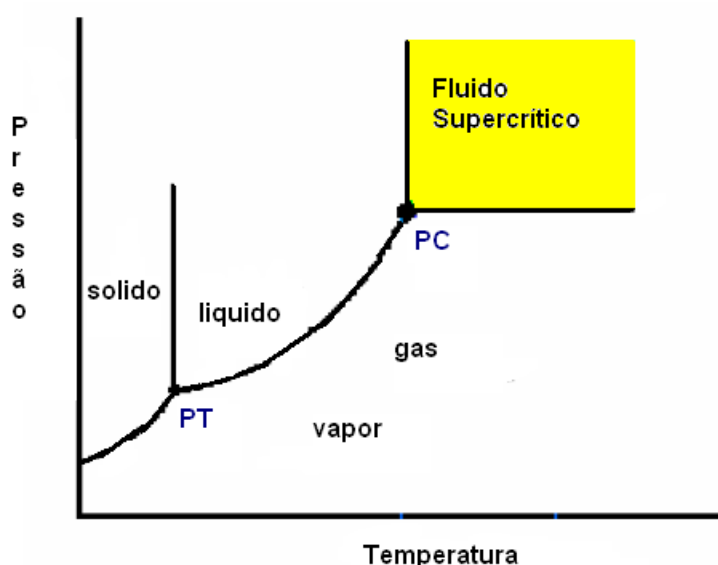


Figura 2 - Diagrama genérico de fases

De acordo com STEFFANI (2003), nestas condições, o gás comprimido

apresenta elevada densidade (próxima à de líquidos) e baixa viscosidade (próxima à de gases), além de alta difusividade. Esta combinação de características permite que os fluidos supercríticos tenham boas condições de ser utilizados em processos de extração de solutos a partir de matrizes sólidas.

Quando se aumenta a pressão sob temperaturas baixas, há um aumento da densidade do fluido, aproximando-se das características de um líquido consequentemente aumentando seu poder de solvatação. Mas quando sob pressões acima do ponto crítico o aumento da temperatura diminui a densidade do fluido, este pode ser atenuado aumentando excessivamente a pressão (PENEDO, 2006).

O processo de extração supercrítica é baseado principalmente na solubilização do soluto de interesse em solventes no estado supercrítico. Assim, a solubilidade do produto desejado em solventes supercríticos é um dado de fundamental importância para a escolha do solvente, determinação dos rendimentos, dimensionamento e otimização do processo de extração.

Os fluidos utilizados na extração supercrítica devem apresentar alguns requisitos como: boa solubilidade no soluto a ser extraído, ser inerte no produto, de fácil separação do produto, ter custo baixo e boa pressão crítica (HIERRO, 1994). O solvente deve ser atóxico para os trabalhadores na indústria e nos produtos finais.

Existe uma variedade de solventes químicos que podem ser utilizados nas extrações com fluidos supercríticos. Na Tabela 2, são apresentados alguns dos solventes químicos, juntamente com os parâmetros críticos, P_c (pressão crítica), T_c (temperatura crítica).

Tabela 2 - Condições críticas de alguns solventes utilizados na extração supercrítica

Solventes Químicos	T_c (°C)	P_c (atm)
CO₂	31,1	72,8
Etano	32,3	48,2
Propano	96,7	41,9
Benzeno	289,0	48,3
Amônia	132,5	111,3
Água	374,0	217,6

Fonte: PENEDO (2006).

De todos os fluido possíveis utilizados na extração supercrítica, o dióxido de carbono é o mais utilizado, por apresentar vantagens como: ser atóxico, de fácil remoção do produto, custo baixo, não é inflamável, apresenta pressão crítica moderada (7,3 MPa) e baixa temperatura crítica (31 °C) . O CO₂ quando utilizado na extração de óleos demonstra boa solubilidade devido à baixa polaridade, não alterando as propriedades nutricionais do óleo produzido, e não deixando resíduos de solventes (BRUNETTI, 1989; REVERCHON & ÓSSEO, 1994).

Alguns estudos foram feitos extraíndo o óleo da semente de canola utilizando CO₂ supercrítico.

BULLEY, FATTORI & MEISEN (1987), realizaram a extração do óleo de canola com CO₂ supercrítico nas condições operacionais de 55°C a 36 MPa e obtiveram um rendimento de 35% de massa de óleo extraída.

TAYLOR et al. (1993), realizaram a extração supercrítica com CO₂ na semente de canola, nas condições 80°C a 68 MPa, e compararam a quantidade de massa extraída com a extração convencional (hexano), e obtiveram rendimento muito próximos (39,8% para o CO₂ e 40,19% para hexano).

É muito viável para indústrias, trabalhar com solventes a baixas pressões e baixas temperaturas, pois diminui significativamente o custo, obtendo maior rendimento em menor tempo.

Outro gás que tem despertado o interesse na utilização como solvente em processo de extração é o n-propano, que mesmo não apresentando algumas das qualidades do CO₂ é considerado o melhor solvente para algumas substâncias presentes em óleos, pois apresenta menor temperatura (96,7C °) e pressão crítica (4,18 MPa). Alguns estudos têm mostrado que o n-propano tem um poder de solvatação muito superior que o CO₂, dentro deles:

HANDMAN et al. (2008) estudaram a extração do óleo da semente de Cardamono (*Elettaria cardamomum* Maton), com CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado , e concluíram que o poder de solvatação do n-propano é muito mais alto que do CO₂ para essa amostra, pois apresentou menor fração solvente/ óleo.

FREITAS et al. (2008), compararam a extração do óleo de semente de uva utilizando CO₂ supercrítico e n-propano no estado pressurizado e concluíram que o n-propano tem maior poder de solvatação, apresentando melhores resultados de rendimento da massa extraída em menor tempo de extração.

ILLÉS et al. (2000), realizaram a extração do óleo da semente de coentro,

utilizando CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado, e assim como outros autores citados, verificaram que o poder de solvatação do propano foi maior quando comparado ao CO₂.

Nos trabalhos realizados utilizando o n-propano como solvente na extração de óleos, observa-se que o mesmo apresenta várias vantagens se comparado ao solvente dióxido de carbono. Porém, não foram encontrados trabalhos relacionados a estudos do emprego deste solvente na extração de óleo de canola.

2.3 Solubilidade

Segundo RECASENS et al. (1999), o processo de extração supercrítica é dependente da temperatura, pressão, tamanho de partícula, velocidade superficial do fluido, densidade e natureza do solvente. A solubilidade tem grande importância no processo da extração, pois é ela que determina a quantidade máxima de soluto que pode ser solubilizada nas condições operacionais (AMORIM, 2002), ou seja, quanto maior for a solubilidade do soluto maior será a quantidade de produto extraído. Por ser uma propriedade termodinâmica a solubilidade depende da pressão, temperatura, natureza e composição do solvente.

A equação (1), foi proposta por DEL VALLE et al. (1998) para o cálculo da solubilidade de óleos vegetais em CO₂ supercrítico em função da temperatura e densidade do CO₂.

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

Onde:

- S_b - Solubilidade do óleo em CO₂ (kg óleo / kg CO₂);
- T - Temperatura (K);
- ρ - Densidade do CO₂ (g/L);

2.4 Modelagem Matemática do Processo de Extração Supercrítica

Um dos meios de compreensão e descrição do processo de extração supercrítica consiste na construção de modelos matemáticos, os quais podem ser obtidos a partir dos mecanismos de transferência de massa e da termodinâmica de equilíbrio de fases para altas pressões. A maioria dos modelos de extração supercrítica propostos pela literatura considera apenas a mistura binária, ou seja, o dióxido de carbono como solvente e o extrato como sendo um pseudo componente, a matriz sólida que contém o extrato como sendo formada por partículas esféricas não porosas, mas na realidade as partículas em alguns casos são porosas e possuem formas e tipos variados.

A seguir são apresentadas algumas considerações para descrever os modelos no processo de extração supercrítica. Nos os modelos apresentados considera-se a fase fluida como uma mistura binária, isto é, a fase fluida é constituída pelo solvente e o soluto, o qual é considerado como um pseudo componente.

Considerações para os modelos:

- Considera-se que a difusão é o mecanismo que controla a transferência de massa e não é levado em conta as variações de concentração do extrato na fase fluida, ou seja, o solvente pode ser assumido como idêntico ao solvente supercrítico, desta forma torna-se necessário construir somente o modelo de extração para a matriz sólida.

- Considera-se que a maior parte solúvel do extrato encontra-se na primeira parte da curva de extração, nesta etapa a forma gráfica da curva de extração é representada por uma reta, a resistência a transferência de massa pela difusão é considerada como negligenciável, portanto a única resistência está na fase fluida, desta forma para descrever a variação de concentração das partículas da matriz sólida pode-se considerar o meio como isotrópico, isto é, a concentração da partícula altera-se somente com o tempo.

Um dos primeiros trabalhos relacionados ao modelamento matemático do processo de extração supercrítica foi o de BULLEY et al. (1984), que propuseram um modelo baseado em balanços diferenciais e nas leis de conservação de massa para o processo de extração de óleo de canola.

Nesse trabalho foram testados dois modelos: O modelo de Sovová e o

Modelo de Segunda Ordem.

2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*)

De acordo com SMOUSE (1995) a qualidade do óleo como o seu estado atual de aceitabilidade, enquanto que a estabilidade consiste na sua resistência a alterações futuras.

As alterações que ocorrem nos óleos e gorduras devem-se, principalmente, a processos químicos e/ou enzimáticos, podendo ser detectadas ou percebidas sensorialmente, ainda em estágios iniciais. Segundo FRANK et al. (1982) os processos bioquímicos dependem da umidade, da atividade enzimática e da presença de microrganismos, enquanto que os processos químicos, chamados de autooxidação e de fotoxidação, ocorrem com intervenção de oxigênio.

A estabilidade oxidativa, é um parâmetro para a avaliação da qualidade de óleos e gorduras, não depende apenas da composição química, mas também a qualidade da matéria-prima, as condições a que foi submetido o produto durante o processamento e condições de estocagem (GARCIA MESA et al., 1993; GUTÉRREZ ROSALES, 1989; HILL, 1994). SMOUSE (1995) completa que além destes fatores, a estabilidade oxidativa depende também da estocagem da semente e do óleo, da presença de sabões, de fosfolipídios e de pigmentos no óleo e das condições do processo de desodorização.

Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou a sua suscetibilidade à oxidação, o óleo ou gordura é submetido a teste 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, os testes incluem elevação de temperatura, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz e agitação. Porém, o aquecimento é o meio mais utilizado e eficiente.

Segundo Hellín e Pilar Rueda (1984) citado por REDA & CARNEIRO (2007), as modificações e alterações dos óleos e gorduras podem ser classificadas como:

- a) auto-oxidação: oxidação que ocorre a altas temperaturas;
- b) polimerização térmica: oxidação que ocorre a temperaturas que variam entre 200 e 300°C, na ausência de oxigênio;

- c) oxidação térmica: oxidação que ocorre na presença de oxigênio a altas temperaturas (oxipolimerização);
- d) modificações físicas: modificações que ocorrem nas propriedades físicas;
- e) modificações nutricionais: modificações nos aspectos fisiológicos e nutricionais dos óleos;
- f) modificações químicas, que podem ser de três tipos (2):
 - hidrólise dos triacilgliceróis: resulta na liberação de ácidos graxos, glicerina, mono e diglicerídeos;
 - oxidação: ocorre nos ácidos graxos com ligações duplas;
 - polimerização: extensa condensação de monômeros de ácidos graxos polinsaturados a altas temperaturas por períodos prolongados.

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica recente e derivada da Análise Térmica Diferencial. Os experimentos calorimétricos são conhecidos desde o século 18 e se baseiam na medida indireta da troca de calor entre os corpos, ocasionada pela diferença de temperatura entre os mesmos, sendo esta variável empregada no cálculo do fluxo de calor.

A técnica do DSC mede a diferença de energia fornecida à substância a um material de referência, em função da temperatura, onde a substância e o material são mantidos a uma temperatura controlada (ROLEMBERG, 2002).

O período de indução (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, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros.

A estabilidade térmica dos óleos depende de sua estrutura química: óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Estes óleos são muito utilizados na culinária e na indústria, por isso houve uma exigência de pesquisadores e técnicos especializados, para determinação de novos métodos analíticos capazes de avaliar as condições de processamento e estocagem, sendo, de fundamental importância o conhecimento da estabilidade térmica dos óleos vegetais para um rigoroso controle de qualidade (ARAÚJO, 1999).

O óleo de canola apresenta cerca de 93% de ácidos graxos insaturados. Segundo MORETTO & FETT (1998), a presença de insaturações na cadeia carbônica nos óleos vegetais são um alvo de ataque importante de agentes oxidantes como radicais livres, enzimas e metais que atuam como catalisadores de

processos oxidativos e da foto-oxidação. Nesse estudo buscou-se avaliar os efeitos das condições operacionais de temperatura e pressão utilizadas nas extrações de óleo de canola com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado, como também a extração convencional com n-hexano, sobre o tempo de indução da oxidação (T_0) obtido pelos dos termogramas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais e Reagentes

Foram utilizadas sementes de canola da variedade HYOLA-401, fornecida pela Cooperativa de Cafeicultores e Agropecuaristas de Maringá (COCAMAR). As sementes foram limpas, para tirar sujeiras naturais da planta.

Os solventes utilizados nas extrações 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).

3.2 Métodos

3.2.1 Composição química das sementes

Foram realizadas as seguintes análises para caracterização da semente de canola: umidade, proteína, lipídeos e resíduo mineral, de acordo com métodos da AOAC, BRASIL (1992) e PEARSON (1986). Todos os ensaios foram realizados em

duplicata, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira.

3.2.1.1 Determinação da umidade

A umidade da semente de canola foi determinada em estufa a 105 °C por 24 horas, de acordo com o método oficial BRASIL (1992). Pesou-se aproximadamente 5 g de sementes de canola em balança analítica Marte, modelo Am220 sobre placas de *petri* limpas e secas, sendo em seguida transferida para estufa Nova Ética, modelo 400/4ND. A temperatura da estufa foi ajustada a 105 °C por 24 h. Depois as amostras foram retiradas da estufa e pesadas. O percentual de umidade foi determinado através da diferença entre a massa da amostra antes e após secagem.

3.2.1.2 Determinação de proteínas

A determinação do teor de proteína foi realizada pelo método de Kjeldahl descrito por PEARSON (1986). O total de nitrogênio das sementes de canola foi determinado em duplicata.

Realizou-se digestão ácida com ácido sulfúrico em bloco digestor Solab em temperatura de 300°C. Após a digestão destilou-se em destilador Tecnal modelo TE036/1. Em seguida titulou-se com ácido sulfúrico 0,1N determinando o nitrogênio total. O percentual de proteína bruta foi determinado através do produto do percentual de nitrogênio pelo fator geral 6,25.

3.2.1.3 Determinação de lipídios

A quantidade de lipídeos presente na semente de canola foi obtida pela extração com hexano em um aparelho extrator Soxhlet Vidrolabor por um período de 20 horas, segundo a metodologia da AOAC (1995). Para a extração utilizou-se n-hexano tendo como temperatura de ebulição 68 °C. 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 secos e identificados. As

extrações foram conduzidas por tempo superior a 20 h de forma exaustiva. A determinação da massa de óleo extraída foi realizada por pesagem do balão de vidro após completa evaporação do solvente.

3.2.1.4 Determinação do resíduo mineral fixo

O teor de cinzas das sementes de canola foi determinado segundo a metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976). Aproximadamente 5 gramas de amostra foram pesadas em cápsulas de porcelana e levadas em mufla na temperatura de 550 °C, num período de 4 horas, para a incineração. Depois resfriou-se em dessecador até temperatura ambiente e pesou-se. Repetiu-se a operação de aquecimento e resfriamento até o peso constante.

3.2.1.5 Determinação de carboidratos

O teor de carboidratos foi determinado de acordo com metodologia utilizada por MAIA et al. (1999), conforme equação (2):

$$M_c = M_u - M_p - M_l - M_{rmf} \quad (2)$$

Onde:

M_c = Massa carboidrato;

M_u = Massa umidade;

M_l = Massa de óleo;

M_p = Massa proteína;

M_{rmf} = Massa resíduo mineral fixo.

3.2.2 Pré-tratamento das sementes de canola

3.2.2.1 Secagem

A secagem das sementes de canola foi realizada em estufa com circulação de ar da marca Nova Ética, modelo 400/4N, com uma temperatura de 45 °C durante 12h. Foram realizadas pesagem da massa da semente de canola em intervalos de tempo pré-estabelecido, desconsiderando o tempo gasto para efetuar as leituras. Quando as amostras atingiram peso constante, foi realizada a análise de umidade conforme descrito no item 3.2.1.1.

3.2.2.2 Moagem e peneiramento

Após a secagem, as sementes foram moídas em liquidificador doméstico. Após a moagem as partículas foram classificadas quanto ao tamanho por peneiramento. As frações de sementes retidas na peneira de 0.42mm foram selecionadas para a realização das extrações. As amostras foram guardadas em vidros fechados dentro de dessecadores para que não absorvessem umidade.

3.3 Caracterização das Partículas

3.3.1 Determinação do diâmetro médio das partículas

Para a determinação do diâmetro médio das partículas utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica através do Microscópio Olympus, modelo BX41 CoolSNAP-Procf Color e do software Image-Pro Plus.

3.3.1.2 Determinação da porosidade 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- N₂, usando o equipamento da marca Quantachrome monosorb.

3.3.1.3 Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito foi calculada pela equação (3):

$$\varepsilon = \frac{V_l - V_s}{V_l} \quad (3)$$

Onde:

V_l corresponde ao volume ocupado pelo leito;

V_s é o volume de sólido dentro do extrator.

3.3.2 Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta muito útil, permitindo racionalizar um conjunto de experimentos que permite analisar apenas a influência de cada uma das variáveis e a interação entre as mesmas. Quando há influência entre as variáveis o valor de uma delas pode depender do valor da outra, o que geralmente acontece, sendo raras as situações em que as duas variáveis atuam de forma independente.

De acordo com MONTGOMERY (1997), utilizando o planejamento experimental é possível fazer a determinação dos parâmetros do processo que apresentam influência sobre o mesmo, definindo os mais significativos e permitindo dispensar os que não tem significância. Através das respostas fornecidas por um planejamento experimental, e fazendo-se uso da metodologia de superfícies de resposta, pode-se obter um modelo empírico para a região investigada, bem como definir os valores ótimos para os parâmetros considerados de maior importância.

Para analisar o efeito das variáveis independentes, temperatura e pressão, na extração do óleo de canola, foi realizado um planejamento experimental completo 2²

com ponto central, conforme os níveis apresentados na Tabela 3. A variável resposta analisada no planejamento experimental foi a razão massa de óleo extraída por massa de solvente.

Tabela 3 - Condições operacionais de temperatura e pressão utilizados nos experimentos de extração da semente de canola

Solvente	Fatores	(-)	0	(+)
CO ₂	Temperatura (°C)	40	50	60
	Pressão (MPa)	20	22,5	25
n-propano	Temperatura (°C)	30	45	60
	Pressão (MPa)	8	10	12

O planejamento foi constituído de sete pontos experimentais, com triplicata no ponto central, para cada solvente usado.

A Tabela 4 apresenta as condições operacionais utilizadas na extração supercrítica do óleo da canola e os solventes utilizados e a densidade de cada condição operacional.

Tabela 4 - Condições operacionais utilizadas para a extração do óleo da semente de canola

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Densidade (g/cm³)
CO ₂ - 1	40	20	0,841
CO ₂ - 2	40	25	0,880
CO ₂ - 3	60	20	0,724
CO ₂ - 4	60	25	0,787
CO ₂ - 5	50	22,5	0,812
CO ₂ - 6	50	22,5	0,812
CO ₂ - 7	50	22,5	0,812
n-propano - 1	30	8	0,505
n-propano - 2	30	12	0,514
n-propano - 3	60	8	0,460
n-propano - 4	60	12	0,474
n-propano - 5	45	10	0,482
n-propano - 6	45	10	0,482
n-propano - 7	45	10	0,482

3.3.3 Extração com CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado

A extração do óleo das sementes de canola, utilizando a tecnologia de extração supercrítica foi realizada no Laboratório de Tecnologia Supercrítica da Universidade Estadual de Maringá – UEM. Foram realizadas extrações utilizando CO₂ e n-propano pressurizado em escala laboratorial em um aparato semicontínuo. O módulo experimental era constituído pelos seguintes itens: reservatório para o solvente, uma bomba seringa marca Isco, modelo 500D e dois banhos termostáticos. O primeiro da marca Tecnal, modelo TE 184 era utilizado para resfriar o solvente antes de entrar na bomba seringa e o segundo, da marca Quimis, modelo Q214-M2 para manter o extrator aquecido nas temperaturas desejadas, conforme ilustrado na Figura 3.

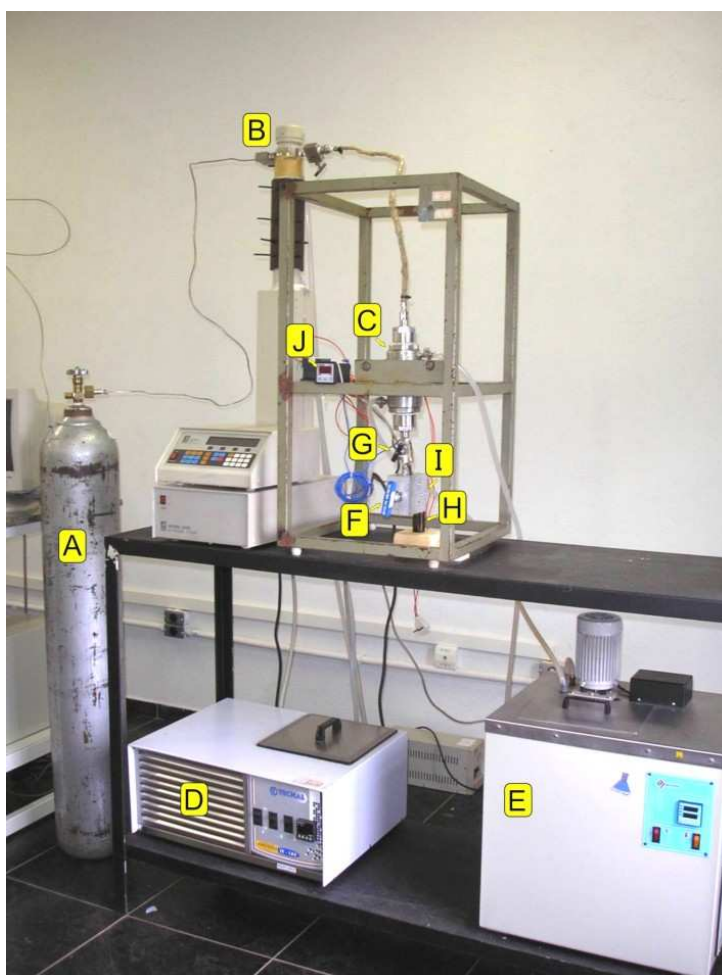


Figura 3 – Módulo experimental utilizado nas extrações com fluidos supercríticos.(A) – cilindro de gás; (B) – bomba de alta pressão; (C) – extrator; (D) e (E) banhos termostáticos; (F) – válvula micrométrica; (G) – válvula de expansão; (H) – frasco coletor; (I) – saída do óleo; (J) – controlador de temperatura.

Aproximadamente 21 g do substrato obtidos a partir das sementes de canola, foram introduzidas no extrator de 2 cm de diâmetro e 17 cm de altura, com capacidade para 53,4 mL de amostra. Antes de entrar na bomba, o solvente era resfriado a 5 °C para prevenir sua vaporização. Uma vez resfriado e na fase líquida, o solvente era bombeado e introduzido no sistema, entrando na célula de extração. Inicialmente o sistema era pressurizado (aproximadamente em intervalos de pressão de 2 MPa) até alcançar a pressão desejada. Após a temperatura do banho de aquecimento alcançar o equilíbrio térmico, iniciava-se a extração pelo acionamento da bomba e abertura das válvulas. A vazão volumétrica para o dióxido de carbono foi de 3 mL/min, enquanto para o propano foi 0,8 mL/min. A bomba seringa tem acoplado um sistema de monitoramento das seguintes variáveis: pressão e volume de solvente gasto. A vazão volumétrica do solvente era regulada a partir do ajuste da válvula de expansão, sendo essa válvula mantida a uma temperatura de 120 °C para o CO₂ e 145 °C para o n-propano. A temperatura foi mantida por termostato da marca Tholz, modelo CTM-04E. Na saída do extrator devido a depressurização ocorria a separação do óleo do solvente e então a massa de óleo extraída era coletada através de um recipiente de vidro âmbar, previamente pesado em balança analítica da marca Marte, modelo AM 220.

O óleo extraído com solvente dióxido de carbono era pesado em balança analítica a cada 30 minutos, até atingir peso constante. Para extrações com o n-propano pressurizado foi feita a pesagem da massa de óleo extraído a cada 5 minutos até 20 minutos e depois a cada 10 minutos.

3.3.3.1 Determinação da solubilidade experimental do óleo de canola

A solubilidade do óleo de canola foi calculada pelo método dinâmico o qual se caracteriza por ter uma das fases do sistema sujeita a um deslocamento em relação à outra. Inicialmente o soluto era pressurizado no leito e aguardava-se um intervalo de tempo para que o sistema alcançasse o equilíbrio. Desta forma, na parte inicial da curva de extração o solvente estará saturado, isto é a concentração na saída é igual a concentração de equilíbrio. Desta forma a concentração de equilíbrio foi calculada pela equação:

$$S = \frac{b_{\text{óleo}}}{b_{\text{solvente}}} \quad (4)$$

onde:

$b_{\text{óleo}}$ e b_{solvente} = são obtidos a partir de uma regressão linear da massa de óleo extraída e massa de solvente em função do tempo, considerando apenas a parte linear da curva de extração.

3.3.4 Modelagem da extração do óleo da canola

Neste estudo foram testados dois modelos matemáticos para descrever a cinética de extração, todos com solução analítica. Os modelos testados foram: Modelo de Segunda ordem e SOVOVÁ (1994).

3.3.4.1 Modelo de segunda ordem

O modelo de segunda ordem tem sido utilizado com sucesso para representar a dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo, entretanto, pouco utilizada para representar o processo de extração. SOUZA et al. (2008), utilizaram o modelo empírico de segunda ordem para escrever a cinética de extração do óleo de canola, e o modelo se mostrou apropriado

O modelo de extração de segunda ordem assume que a taxa de extração é proporcional à capacidade residual de extração do óleo pelo solvente ($C_{eq} - C$) e a concentração do óleo na matriz sólida. As taxas de transferência de massa obedecem às seguintes equações:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_{bed}}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -kq(C_{eq} - C) \quad (6)$$

Em que:

k - constante cinética ($cm^3 / g \text{ min}$);

C_{eq} - solubilidade do óleo no solvente ($g \text{ óleo}/cm^3$);

u - velocidade intersticial (cm/min);

q - concentração de óleo na matriz sólida ($g \text{ óleo}/g \text{ sólido}$);

C - concentração de óleo no solvente (g/cm^3);

ρ_{bed} - densidade do leito (g/L);

ε - porosidade do leito

z - coordenada na direção axial do leito.

As condições iniciais e de contorno são as seguintes:

$$C(0, z) = C_{eq} \quad \text{e} \quad q(0, z) = q_0 \quad (7)$$

$$C(t, 0) = \begin{cases} C_{eq} & t = 0 \\ C_0 & t > 0 \end{cases} \quad (8)$$

A solução analítica deste modelo é dado por:

$$\frac{C_{OUT}}{C_{eq}} = \begin{cases} 1 & t < t_r \\ 1 - \frac{1}{(e^A + e^{-B} - 1)e^B} & t > t_r \end{cases} \quad (9)$$

Em que:

$$A = \frac{z}{u} \beta, \quad B = \frac{(-tu + z)\beta}{\alpha u}, \quad \beta = KC_{eq}\alpha \quad \text{e} \quad \alpha = \frac{\rho_{bed} q_0}{\varepsilon C_{eq}} \quad (10)$$

O parâmetro K da taxa de extração pode ser obtido a partir dos dados experimentais. A massa de óleo extraída em função do tempo foi calculada pela seguinte equação:

$$m_{oil} = \int_0^{t_e} C_{out} w dt = \begin{cases} C_{eq} w t & t < t_r \\ C_{eq} t w - \frac{C_{eq} w \alpha}{\beta} \ln \left(e^{\frac{z\beta}{u}} + e^{\frac{-(tu+z)\beta}{\alpha u}} - 1 \right) & t > t_r \end{cases} \quad (11)$$

Onde: w representa a vazão volumétrica do solvente e C_{out} é a concentração de óleo na fase fluída na saída da coluna.

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

$$F_{OBJ} = \sum_{J=1}^{n_{exp}} (m_{oil,J}^{MOD} - m_{oil,J}^{EXP})^2 \quad (12)$$

Em que $m_{oil,J}^{MOD}$ representa a massa de óleo que foi extraída calculada pelo modelo, $m_{oil,J}^{EXP}$, é a massa de óleo extraída experimentalmente e n_{exp} é o número de dados experimentais da curva cinética.

3.3.4.2 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:

$$q(t=0) = q_0 = O/N = q_P + q_K = P/N + K/N \quad (13)$$

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

$$\rho_{bed}(1-\varepsilon)\frac{\partial q}{\partial t} = J(q,C) \quad e \quad (14)$$

$$\rho_F \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_F u \frac{\partial C}{\partial z} = J(q,C) \quad (15)$$

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 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:

$$q(z, t=0) = q_0 \quad e \quad (16)$$

$$C(z=0, t) = 0 \quad (17)$$

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 equações 18 e 19. 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.

$$J(q, C) = K_F a (C_{eq} - C), \quad \text{para } q > rq_0 \quad (18)$$

$$J(q, C) = K_S a(q), \quad \text{para } q < rq_0 \quad (19)$$

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 Eq.(20), (21) e (22) (SOVOVÁ, 1994; FERREIRA & MEIRELES, 2002).

$$m_e = A[1 - \exp(-Z)], \quad \text{para } t < t_{CER} \quad (20)$$

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

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_{Fa} é o coeficiente de transferência de massa (min^{-1}), e ρ_{bed} é a densidade do leito ($\text{g sólido}/\text{cm}^3$).

$$m_e = m_s q_0 \left[\psi - \frac{r}{Z} \exp(Z(h_k - 1)) \right], \quad \text{para } t_{CER} < t < t_{FER} \quad (21)$$

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

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

$$m_e = m_s q_0 \left\{ 1 - \frac{1}{Y} \ln [1 + (\exp(Y) - 1)] \exp \left[Y \left(\frac{r}{Z} - \psi \right) (1 - r) \right] \right\} \quad t > t_{FER} \quad (22)$$

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.(20).

Com o decorrer da extração a concentração do óleo na matriz sólida diminui, e no tempo $t = t_{CER}$, a concentração de óleo na matriz sólida na entrada do leito atinge o valor $q = r q_0$. A partir deste tempo de extração, na parte inferior do leito (onde é alimentação do solvente) quem predomina é a transferência de massa no sólido e na parte superior do leito quem predomina é a transferência de massa no filme externo. Portanto, durante o intervalo de tempo: $t_{CER} < t < t_{FER}$ 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: $t = t_{CER}$ tem-se que: $h_k = 0$ e

(ii)- quando: $t = t_{FER}$ 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.(21).

No instante de tempo $t = t_{FER}$ 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.(22).

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 4. O parâmetro t_{CTE} foi calculado a partir da interseção das curvas.

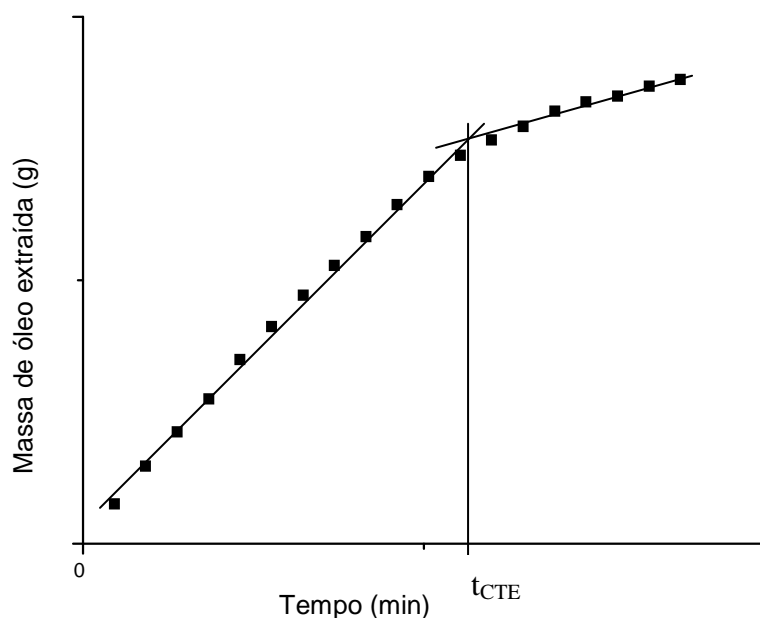


Figura 4 - Exemplo de curva de extração utilizada no cálculo de t_{CTE}

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

$$r = \frac{m_{\text{extraída}}(t_{CTE})}{m_{\text{inicial de óleo}}} \quad (23)$$

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:

$$F_{OBJ} = \sum_{J=1}^{n_R} (m_{EXP_J}^2 - m_{MOD_J}^2) \quad (24)$$

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):

$$q = q_0 [1 - Z\psi \exp(-Z\xi)] \quad (25)$$

Em que: 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.(23), tem-se que:.

$$r = [1 - Z\psi_{CER}] \quad (26)$$

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

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

$$F_{OBJ} = \sum (m_{EXP_j}^2 - m_{MOD_j}^2) \quad (27)$$

Para o cálculo da massa extraída de óleo pelas Eq.(21) e Eq.(22) 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} :

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

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

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:

$$K_F a = \frac{Z Q_F \rho_{bed}}{m_s} \quad (28)$$

$$k_s a = \frac{Y Q_F (1 - \varepsilon) C_{eq}}{m_s q_0} \quad (29)$$

3.3.4.3. Fator bias

O fator bias (F bias) é uma estimativa da diferença média entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo. Se o F bias for igual a 1 indica que a resposta calculada é igual a resposta observada. Porém se o valor de F bias for maior que 1, esse indica que a resposta calculada é maior que a observada e se F

bias for menor que 1 indica que a resposta calculada é menor que a resposta observada.

Os valores do F bias foram calculados de acordo com a seguinte equação:

$$F_{bias} =_{10} \left[\sum_{i=1}^n \log \frac{(n_i^{EXP} / n_i^{OBS})}{n} \right] \quad (30)$$

3.3.5. Extração convencional

Foram realizados experimentos utilizando n-hexano como solvente, com o objetivo de comparar os rendimentos da extração convencional com a supercrítica. A extração foi realizada utilizando aproximadamente 16 g de sementes de canola previamente moídas. A extração ocorreu durante 20 horas, conforme método oficial descrito pela AOAC 920.39 (AOAC, 1995). O resultado dessa análise considera que todo o óleo extraído da semente, pelo tempo de duração ser exaustivo. A Figura 5 apresenta esquematicamente a figura do aparelho Soxhlet utilizado na extração do óleo da semente de canola.

3.3.6 Determinação da proteína do resíduo

O teor de proteína do resíduo obtido das extrações do óleo foi determinado através do método de Kjeldahl descrito por PEARSON (1986), conforme já descrito no item 3.2.1.2.

3.3.7 Análise de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A estabilidade do óleo de canola obtido das extrações supercrítica foi investigada pela técnica calorimetria exploratória diferencial. A análise foi realizada em um calorímetro diferencial da marca STA 409 PG (Netzsch), cuja técnica envolve

a oxidação do óleo pela passagem contínua de oxigênio na amostra. Foram pesadas 5.0 ± 0.5 mg de amostras de óleo de canola em cadinhos de platina e colocado no forno do equipamento. Para a análise da estabilidade térmica do óleo de canola extraído com solvente supercrítico, foram estabelecidas quatro temperaturas diferentes (110, 120, 130 e 140 °C), para amostras extraídas em diferentes condições operacionais, tendo como referência o trabalho de TAN et al. (2002) que investigaram a estabilidade oxidativa de diferentes óleos vegetais. O fluxo de oxigênio (99,9%) utilizado nos experimentos foi de 50 ml/min.

Nesta técnica os dados calorimétricos começaram a ser registrados quando a amostra atingia 25 °C e entrava em contato com oxigênio em um fluxo de 50 mL/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 gráfico (termograma).

3.3.8 Análise de ácidos graxos

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

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.

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição Centesimal da Semente

Os resultados das análises da composição centesimal da semente da canola da variedade Hyola 401, podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química da semente de canola

Constituinte	Composição (g/100g de semente)
Umidade	6,0
Proteína	23,0
Teor de óleo	37,0
Carboidratos*	30,4
Resíduo mineral fixo	3,6

*Valor determinado por diferença.

Os resultados de umidade, teor de óleo, resíduo mineral fixo aproximam-se com os encontrados por VERDIANI et al. (1996), para a semente de canola da variedade de Iciola 41, os autores obtiveram teor de umidade de 5,6%, 41,1% de óleo e 3,6% de cinzas. Deve-se considerar que valores na composição química das sementes, podem diferem-se de acordo com a região que é plantada a semente, variedade da semente e período sazonal.

4.2 Secagem das sementes de canola

A secagem das sementes de canola foi realizada em triplicata, a uma temperatura de 45 °C em estufa com circulação de ar. A pesagem das amostras foi feita a cada hora, até que obter peso constante.

A Figura 5 mostra que após 5 horas de secagem, as amostras deixaram de perder massa. Após o tempo de secagem as sementes de canola foram novamente submetidas à análise de umidade, verificando um teor de 2,8% de umidade.

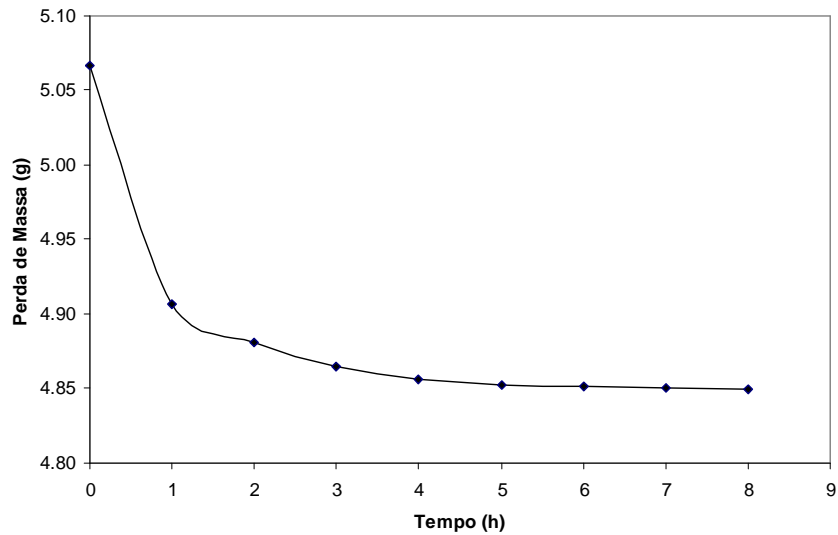


Figura 5 – Curva de secagem das sementes de canola.

4.3 Determinação do Diâmetro Médio das Partículas

Na figura 6 observa-se a distribuição do diâmetro de 118 partículas analisadas após os processos de secagem, moagem e peneiramento das sementes de canola. A amostra utilizada nos experimentos de extração apresentou diâmetro médio das partículas de 0,75 mm.

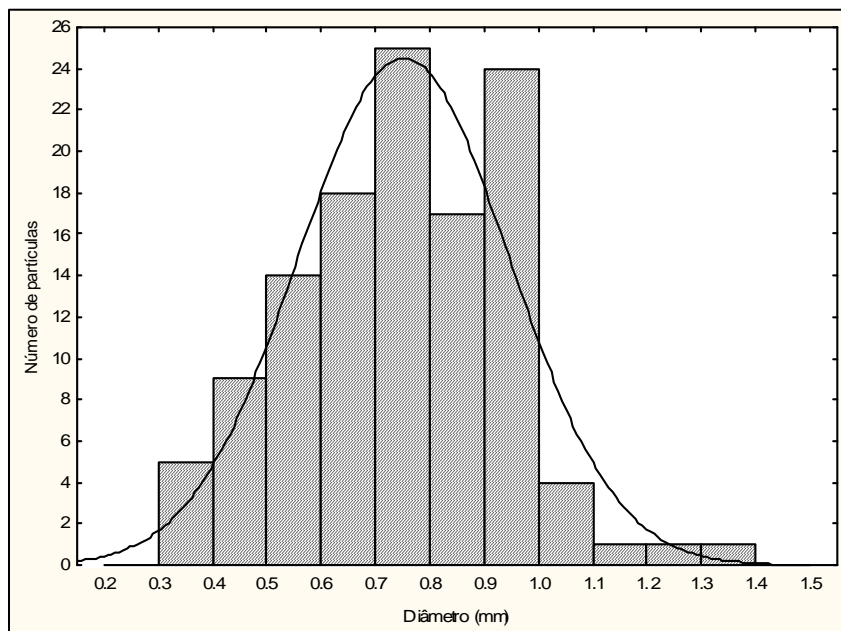


Figura 6 – Distribuição normal do diâmetro das partículas de sementes de canola

4.3.1 Determinação da porosidade das partículas

Pela análise BET, verificou-se que a área superficial específica das partículas foi de $0,34 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

4.3.2 Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito no experimento foi calculada a partir da Eq.(3), e apresentou o valor de 0,68.

4.3.3 Extração com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado

Nesse trabalho foram avaliados o efeito da pressão e da temperatura na extração de óleo de canola pelos solventes dióxido de carbono e n-propano. As temperaturas e pressões estudadas nos experimentos utilizando dióxido de carbono como solvente foram de 40, 50 e 60 °C, pressões de 20, 22,5 e 25 MPa, e vazão volumétrica foi de 3,0 mL/min. Para os experimentos utilizando o n-propano pressurizado as temperaturas estabelecidas foram de 30, 45 e 60 °C, pressões de 8, 10 e 12 MPa e vazão volumétrica de 0,8 mL/m.

Esse trabalho também foi avaliado o rendimento de massa nas extrações. Para isso o rendimento foi calculado a partir da Equação (31):

$$\text{Rendimento} = \frac{M_{\text{Total Oil}}}{M_{\text{amostra}}} 100 \quad (31)$$

Em que:

$M_{\text{Total Oil}}$ é a massa total de óleo extraída e M_{amostra} é a massa da amostra.

O comportamento de uma extração geralmente é descrito por uma curva global de extração. Através do método dinâmico (onde o soluto é continuamente removido pelo fluido), pode-se determinar as curvas de extração (Figura 7) que são obtidas

através da relação entre a quantidade de massa de óleo extraída versus o tempo de extração, mantida constante a vazão do solvente.

A Figura 7 apresenta a cinética das extrações utilizando o solvente dióxido de carbono supercrítico.

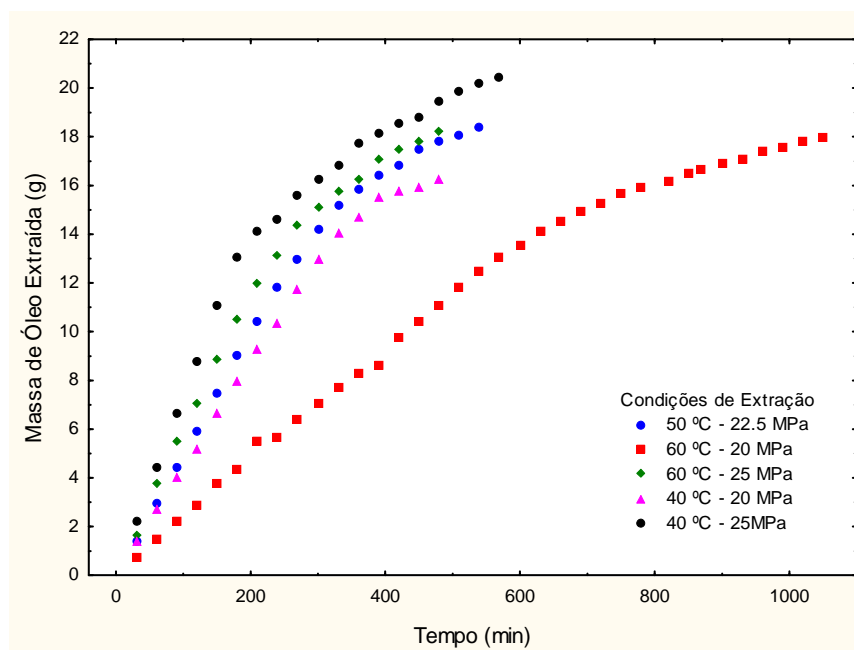


Figura 7 – Curvas cinéticas do óleo de canola nas diferentes condições de extração utilizando o CO₂ supercrítico como solvente

Na figura 7, observa-se que a cinética de extração, foi mais rápida nas condições de maior pressão.

Os tempos de extração do óleo de canola não foram idênticos em cada extração, o tempo final de extração foi definido a partir da condição em que a massa de óleo não apresentasse uma variação significativa. Para a comparação dos rendimentos foi escolhida o tempo de estabilização na qual se verificou a taxa de extração mais rápida, neste caso corresponde ao tempo de 480 minutos.

Na Tabela 6 são mostrados os valores de densidade do CO₂ e as diferentes condições de temperatura e pressão adotadas, assim como os seus respectivos rendimentos de extração.

Tabela 6 - Condições de extração e rendimento utilizando o CO₂ como solvente supercrítico para amostra de semente de canola

Exp.	Solvente	T (°C)	Pressão (MPa)	Tempo (min)	Densidade (g/cm ³)	Rendimento (%)
1	CO ₂	40	20	480	0,841	16,22
2	CO ₂	40	25	480	0,880	19,49
3	CO ₂	60	20	480	0,724	11,07
4	CO ₂	60	25	480	0,787	18,20
5	CO ₂	50	22,5	480	0,812	17,79

Os valores apresentados na Tabela 6 mostram que com o aumento da pressão (20 MPa para 25 MPa) a uma temperatura constante (40 °C), ocorre um aumento na densidade do gás. Porém, o aumento da temperatura (40 para 60 °C) a uma pressão constante (25 MPa) há um decréscimo na densidade, conseqüentemente, diminuindo a solubilidade. Quando há um aumento na pressão e temperatura simultaneamente (experimento 4 e 5) ocorre um aumento no rendimento. O efeito da temperatura na taxa de extração, a uma pressão constante, é devido a dois mecanismos: um aumento na temperatura do processo aumenta a solubilidade devido ao aumento da pressão de vapor do soluto e reduz a solubilidade devido à diminuição da densidade do solvente, Como estes efeitos sobre a solubilidade do soluto no fluido supercrítico são antagônicos, a influência da temperatura é considerada complexa (JAHN, 2004). Portanto, na extração do óleo de canola, a condição que teve melhor rendimento de massa foi no experimento 2 (40 °C a 25 MPa) que corresponde a condição com a maior densidade do solvente, a menor temperatura e maior pressão, tendo um rendimento de 19,49%.

A Tabela 7 apresenta os rendimentos obtidos no tempo final de cada condição de extração. O tempo de extração variou de 480 minutos (experimento 2) até 1050 minutos (experimento 3).

Tabela 7 - Rendimento de óleo extraído utilizando o CO₂ como solvente supercrítico no tempo final de extração

Exp.	Solvente	T (°C)	Pressão (MPa)	Tempo (min)	Densidade (g/cm ³)	Rendimento (%)
1	CO ₂	40	20	480	0,841	16,22
2	CO ₂	40	25	570	0,880	20,47
3	CO ₂	60	20	1050	0,724	18,00
4	CO ₂	60	25	480	0,787	18,20
5	CO ₂	50	22,5	540	0,812	18,37

Os dados apresentados confirma a melhor condição de extração que é dada no experimento 2. O experimento 5 (ponto central) atingiu a estabilidade da taxa de extração 30 minutos antes que o experimento 2, porém o rendimento foi um pouco menor.

TAYLOR et al. (1993), extraíram o óleo da semente de canola, utilizando CO₂ supercrítico na condição operacional de 80 °C a uma pressão de 680 Bar e obteve um rendimento de 39,8%. BULLEY, FATTORI & MEISEN (1984), tiveram um rendimento de 22,5% do óleo de canola extraído com CO₂ supercrítico nas condições: temperatura de 40 °C, pressão de 35 MPa e vazão de 0,45 g de CO₂/minutos. Ressalta-se que os autores utilizaram pressões de trabalho superiores quando comparados com esse estudo.

Na seqüência dos experimentos, foi utilizado n-propano pressurizado como fluído extrator. A Figura 8, apresenta as cinéticas das extrações nas diferentes condições operacionais.

Analisando a Figura 8, percebe-se que a cinética de extração foi mais rápida em todas as condições experimentais, quando se utilizou o solvente n-propano. Isso deve-se ao fato do n-propano apresentar uma maior solubilidade no óleo de canola.

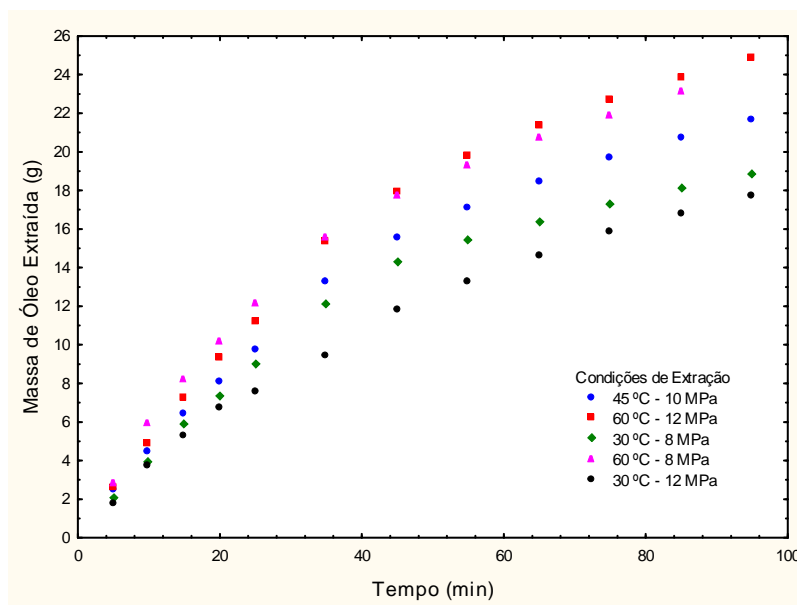


Figura 8 – Curvas cinéticas do óleo de canola nas diferentes condições de extração utilizando o n-propano como solvente

Os rendimentos obtidos nas extrações com n-propano estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições de extração e rendimento utilizando n-propano como solvente para amostra de semente de canola

Exp.	Solvente	T (°C)	Pressão (MPa)	Tempo (min)	Densidade (g/cm ³)	Rendimento (%)
6	n-propano	30	8	85	0,505	18,08
7	n-propano	30	12	85	0,514	16,78
8	n-propano	60	8	85	0,460	23,12
9	n-propano	60	12	85	0,474	23,83
10	n-propano	45	10	85	0,482	20,70

O experimento que apresentou melhor rendimento foi à condição que teve a maior temperatura e maior pressão (60 °C a 12 MPa), obtendo um rendimento de 23,83%. Ressalta-se que o n-propano foi utilizado na região subcrítica, ou seja, temperaturas e pressões abaixo do seu ponto crítico.

Comparando os resultados para a melhor condição com CO₂ (experimento 2; T= 40 °C; P= 25 MPa) com a melhor condição do n-propano (experimento 9; T=60 °C; P= 12 MPa), mostram que o n-propano é o melhor solvente extrator que o CO₂,

para sementes de canola. Nesse estudo, o n-propano apresentou melhor poder de solvatação, pois obteve um maior rendimento em menor tempo (85 minutos) quando comparado com o CO₂ (570 minutos). Segundo FREITAS et al. (2008) a diferença de rendimento entre os solventes CO₂ e n-propano pode ser atribuído a solubilidade seletiva que o CO₂ apresenta em compostos lipofílicos de baixo peso molecular, como ácidos graxos livres, esteres, monoglicéridos e alguns diglicéridos.

Na Figura 9, são apresentadas as curvas da cinética de extração de óleo de canola nas condições ótimas de cada solvente. Observa-se que a cinética de extração do óleo de canola utilizando o n-propano como solvente foi muito mais rápida que o dióxido de carbono.

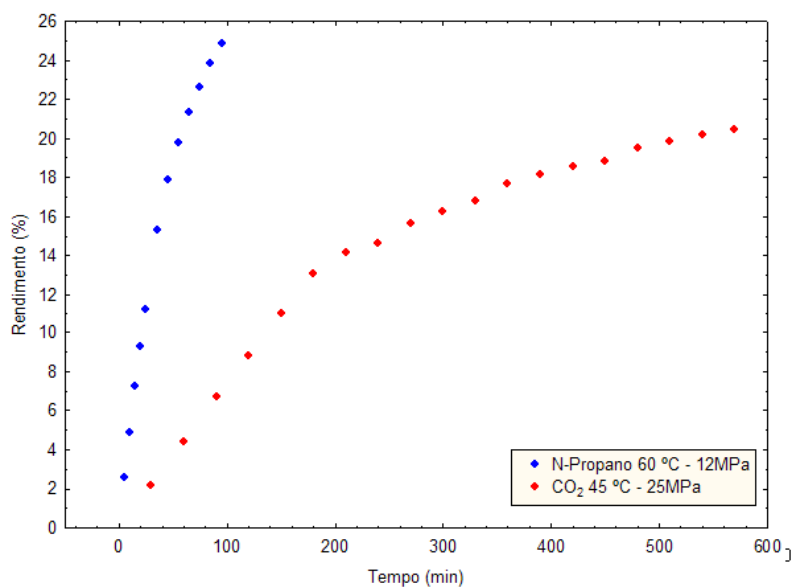


Figura 9 - Curva de extração para a condição de 40 °C a 25 MPa utilizando n-propano pressurizado e 60°C a 12 MPa utilizando CO₂ supercrítico.

Um solvente ideal é aquele que extrai a máxima quantidade de óleo com a menor quantidade de solvente possível. Nos casos investigados foram testados dois solventes, particularmente, o CO₂ tem um custo menor em relação ao n-propano, porém o tempo de extração é consideravelmente maior.

Na Tabela 9, são apresentados os valores da razão da massa de óleo extraído pela massa de solvente no tempo de 480 minutos para o CO₂ e 85 minutos para o n-propano.

Tabela 9 - Valores da Razão da massa de óleo extraído com n-propano pressurizado e CO₂ supercrítico pela massa de solvente

Exp.	Solvente	T (°C)	Pressão (MPa)	Tempo (min)	Razão Massa óleo (g)/ Massa solvente(kg)
1	CO ₂	40	20	480	2,91
2	CO ₂	40	25	480	3,08
3	CO ₂	60	20	480	1,71
4	CO ₂	60	25	480	3,46
5	CO ₂	50	22,5	480	2,92
6	n-propano	30	8	85	116,27
7	n-propano	30	12	85	123,26
8	n-propano	60	8	85	155,74
9	n-propano	60	12	85	161,73
10	n-propano	45	10	85	136,29

Nos experimentos que empregaram o CO₂ como solvente, a condição que teve uma razão maior foi a condição de 60 °C a 25 MPa, apresentando uma razão de 3,46.

Todos os experimentos utilizando o n-propano como solvente obtiveram um alto valor na razão. Isso justifica a quantidade considerável de óleo extraído gastando menos solvente. A melhor razão da massa de óleo extraído por massa de solvente, nos experimentos usando o n-propano foi a condição de 60 °C a 12 MPa.

4.3.4 Extração convencional

A extração convencional foi realizada com o solvente n-hexano. O óleo foi extraído durante um período de 20 horas, considerando uma forma exaustiva de extração. Nesse processo de extração obteve-se um rendimento de 36,95%.

TAYLOR (1993), citado por Eller & King (1996), realizou a extração do óleo de canola, utilizando o solvente n-hexano e obteve um rendimento de 40,5% de óleo.

4.3.5 Teor de proteína da torta

Foram realizadas análises do teor de proteína do resíduo da extração da

semente de canola com os solventes utilizados nas extrações e as diferentes condições operacionais estudadas. O resíduo obtido da extração com n-hexano também foi avaliado, assim como o teor de proteína na semente *in natura* da canola. Foi realizado um teste estatístico, Teste de Tukey, para avaliar as diferenças significativas nos resultados. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Teores de proteínas do resíduo obtido em diferentes condições operacionais de extração

Amostra	Solvente	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Proteína (%)
Torta 1	CO ₂	40	20	27,30 ^a
Torta 2	CO ₂	40	25	29,29 ^b
Torta 3	CO ₂	60	20	28,25 ^c
Torta 4	CO ₂	60	25	28,19 ^c
Torta 7	CO ₂	50	22,5	28,37 ^c
Torta 8	n-propano	30	8	27,71 ^{ac}
Torta 9	n-propano	30	12	25,77 ^d
Torta 10	n-propano	60	8	27,7 ^c
Torta 11	n-propano	60	12	29,93 ^b
Torta 14	n-propano	45	10	28,27 ^c
Torta 15	n-hexano	-	-	36,67 ^e

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

De acordo com os resultados da tabela, o resíduo obtido pela extração com n-hexano foi melhor, porém o tempo de extração com esse solvente foi muito superior (20 horas) quando comparados ao tempo de extração dos outros solventes.

Analisando os resultados do teor de proteína das tortas obtidas com CO₂ e n-propano, observa-se que a torta 2, obtida com CO₂ e a torta 11 obtido com n-propano obtiveram maior teor protéico, uma vez que foi retirado maior quantidade de óleo, diferindo estatisticamente das demais condições de extração. O teor de proteína das tortas 3, 4 e 7, utilizando o CO₂ não tiveram diferença significativa, assim como as tortas 8, 10 e 14, utilizando o n-propano como solvente.

SCAPINELLO et al. (1996), realizaram análises de proteína do farelo de canola e encontraram um teor de proteína que variou de 34,1 a 36,7%, esse valor se aproxima com os resultados encontrados nesse estudo.

4.4 Estabilidade oxidativa – DSC

Para a análise de DSC foram selecionadas amostras de óleo de canola que apresentaram melhores rendimentos com o CO₂ (40 °C e pressão 25 MPa), n-propano (60 °C e pressão 12 MPa) e a amostra do óleo extraído com o N-hexano. A análise de DSC, foi realizada nas temperaturas de 110, 120, 130 e 140°C.

A partir das curvas de isotermas dadas pelos termogramas (Figuras 10, 11 e 12) obteve-se os tempos de indução oxidativa.

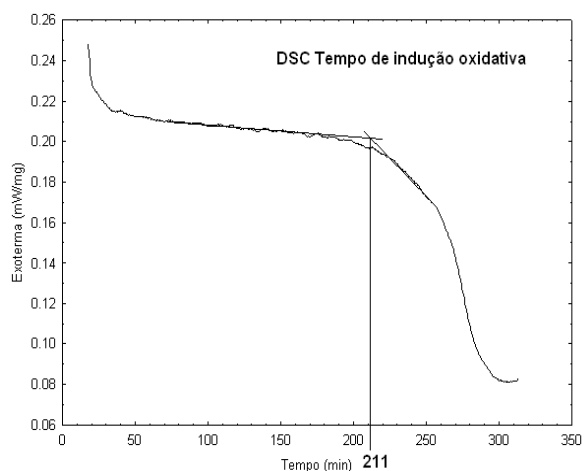


Figura 10 - Curva isotérmica por calorimetria diferencial de varredura do óleo de canola a 110°C, obtido com CO₂ nas condições de temperatura e pressão de 40 °C e 25 MPa

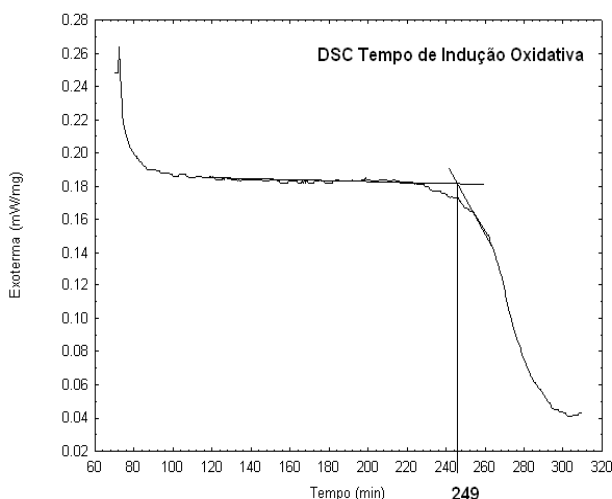


Figura 11 - Curva isotérmica por calorimetria diferencial de varredura do óleo de canola a 110°C, obtido com n-propano nas condições de temperatura e pressão de 60 °C e 12 MPa

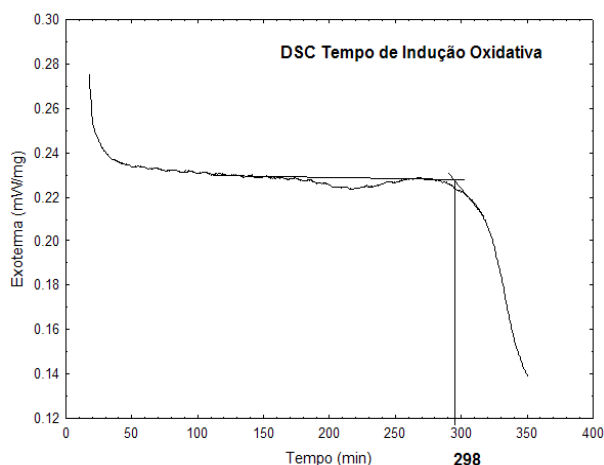


Figura 12 - Curva isotérmica por calorimetria diferencial de varredura do óleo de canola a 110°C, obtido com n-hexano

A Tabela 11 apresenta os respectivos tempos de indução, de acordo com as diferentes temperaturas, juntamente com a regressão linear e o valor do R^2 .

Tabela 11 - Condições de extrações e tempos de indução da oxidação (T_0) para as diferentes condições experimentais realizadas

Solvente	Condições de Extração		DSC T_0 (min)				Regressão Linear	R^2
	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C		
CO ₂	40	25	211	189	82	71	$T=229,8582-50,1365\text{Log}10T_0$	0,9451
propano	60	12	249	180	102	75	$T=235,7386-52,0806\text{Log}10T_0$	0,9948
n-hexano	68	0.01	298	149	93	57	$T=212,9055-42,0010\text{Log}10T_0$	0,9955

Os resultados obtidos pela análise de estabilidade oxidativa, mostram que as amostras apresentaram uma boa estabilidade nas três condições de extração. O maior tempo de indução oxidativa na temperatura de 110 °C foi verificada com a amostra extraída com n-hexano (298 minutos). Porém quando se compara os tempos de indução nas demais temperaturas, as amostras de óleo obtidas com CO₂ e n-propano pressurizado apresentam o tempo de indução maior. Os resultados obtidos nessa análise para as condições de extração evidenciam que os solventes utilizados e a técnica de extração supercrítica e subcrítica não afetaram os antioxidantes presentes no óleo de canola. Em geral todas as amostras apresentaram um tempo de indução considerável. TAN et al, (2002), investigaram a estabilidade do óleo de canola comercial, nas mesmas temperaturas desse trabalho e obteve um período de indução de 259 minutos, para a temperatura de 110 °C, 126

minutos para a temperatura de 120 °C, 61 minutos para a temperatura de 130 °C e 37 minutos para a temperatura de 140 °C. Nos óleos comestíveis comerciais são adicionados antioxidante com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação lipídica de óleos, enquanto que nos óleos extraídos não foram adicionados estabilizantes. Confirmando assim, que os solventes e condições operacionais utilizadas nesse estudo não afetaram a qualidade do óleo de canola.

4.5 Solubilidades do Óleo de Canola

A solubilidade calculada do óleo de canola no CO₂ foi determinada a partir da Eq. (1). O cálculo da solubilidade experimental foi realizado pelo método dinâmico, a partir da Eq. (4). Para determinar a solubilidade experimental foram realizadas duas regressões lineares da massa de óleo extraída em função do tempo: ($M_{\text{óleo}} = a_1 + b_1 \cdot t$) e da massa de solvente em função do tempo ($M_{\text{solvente}} = a_2 + b_2 \cdot t$).

Nas figuras 13 e 14, são apresentados os dados experimentais e a regressão linear somente com a parte linear da curva cinética para a condição 40 °C a pressão de 20 MPa. Neste caso, a solubilidade obtida experimentalmente será dada por:

$$S = \frac{0,0094}{0,00255}$$

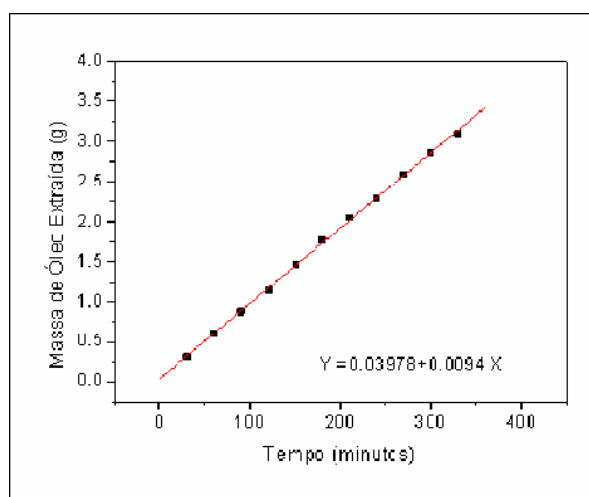


Figura 13 - Regressão linear da curva cinética Massa de óleo versus Tempo

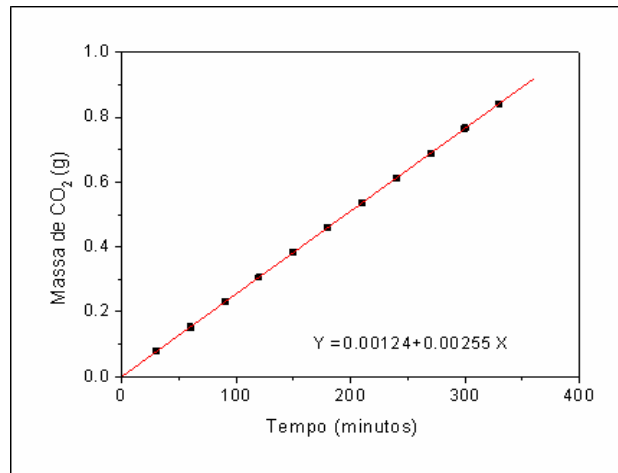


Figura 14 - Regressão linear da curva cinética Massa de CO₂ versus Tempo

A solubilidade tem importância na quantidade de óleo extraído num processo de extração supercrítico, ou seja, quanto maior a solubilidade, maior será a quantidade de óleo extraído.

Segundo FREITAS et al. (2008), aumentando a 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. KOPCAK (2003), afirma ainda que, com o aumento da pressão e conseqüentemente o aumento da densidade, há um incremento das interações físicas, facilitando a formação do complexo de solvatação e, portanto, aumentando a solubilidade. Esse fenômeno em torno da molécula do soluto aumenta a densidade local em relação à densidade do meio.

Nos experimentos utilizando o dióxido de carbono como solvente, os valores da solubilidade experimental e a solubilidade calculada apresentaram um valor maior nas condições operacionais em que se utilizou uma pressão maior (25 MPa). Nos experimentos com n-propano, a solubilidade foi muito superior, evidenciando o maior poder de solvatação e apresentando maiores rendimentos.

A Tabela 12, apresenta os valores das solubilidades experimentais do óleo de canola nos solventes dióxido de carbono e n-propano, obtidas pelo método dinâmico, e a solubilidade calculada através da equação proposta por VALLE & AQUILERA (1988) para o óleo no solvente dióxido de carbono.

Tabela 12 - Valores da Solubilidade experimental e Solubilidade calculada

Solvente	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Densidade (g/cm³)	Solub. Experimental	Solub. Calculada	Desvio (%)
CO ₂	40	20	0,841	0,00343	0,00381	11,1
CO ₂	40	25	0,880	0,00536	0,00551	2,9
CO ₂	60	20	0,724	0,00217	0,00241	11,4
CO ₂	60	25	0,787	0,00487	0,00525	7,9
CO ₂	50	22,5	0,812	0,00401	0,00445	11,0
n-propano	30	8	0,505	0,2488	0,17652	29,1
n-propano	30	12	0,514	0,2052	0,15586	24,0
n-propano	60	8	0,460	0,2669	0,23328	12,6
n-propano	60	12	0,474	0,2458	0,23042	6,3
n-propano	45	10	0,482	0,1881	0,19424	3,3

4.6 Modelagem Matemática

4.6.1 Modelo de segunda ordem

O modelo matemático empregado para a descrição das curvas de extração foi o modelo matemático baseado numa cinética empírica de segunda ordem, e as hipóteses utilizadas para sua obtenção já apresentadas. O único parâmetro ajustável deste modelo é a constante da taxa cinética (K), que foi obtida a partir da minimização da função objetiva da Eq. (12).

Na Tabela 13, 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 canola com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.

Tabela 13 – Valores estimados para o parâmetro K e índices estatísticos do modelo de Segunda Ordem, para as extrações realizadas com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.

Solvente	Condições operacionais	K^a (m ³ /kg min)	F_{OBJ}	ADD (%)	R^2	Fbias
CO ₂	T = 40 °C, P = 20 MPa	8,6	0,85	3,83	0,996	1,04
CO ₂	T = 40 °C, P = 25 MPa	2,8	1,04	8,76	0,953	1,09
CO ₂	T = 60 °C, P = 20 MPa	6,1	0,37	5,31	0,992	1,06
CO ₂	T = 60 °C, P = 25 MPa	4,0	0,26	5,42	0,988	1,06
CO ₂	T = 50 °C, P = 22,5 MPa	3,2	0,19	3,40	0,993	1,03
propano	T = 30 °C, P = 8 MPa	0,4	0,81	4,31	0,996	1,03
propano	T = 30 °C, P = 12 MPa	0,2	0,15	6,82	0,986	1,06
propano	T = 60 °C, P = 8 MPa	0,5	0,53	5,92	0,997	1,06
propano	T = 60 °C, P = 12 MPa	0,3	0,92	3,22	0,998	1,03
propano	T = 45 °C, P = 10 MPa	0,7	0,34	9,08	0,989	1,10

De um modo geral, o valor da função objetivo é importante, pois ele representa o valor do erro para os modelos. Quanto menor o valor da função objetivo, menor é o erro entre os dados experimentais e o modelo. Observa-se na Tabela 13, que os valores da função objetivo apresentaram a mesma ordem de grandeza. Ressalta-se ainda que os valores do fator bias foram ligeiramente superiores a 1, indicando que os valores médios preditos foram maiores que os observados. O coeficiente de correlação do modelo de segunda ordem ficou na faixa de 0,953 – 0,998, bem próximo da unidade, o que mostra que o modelo representou bem a cinética de extração. O erro médio absoluto ficou na faixa de 3,22% - 9,08%.

4.6.1.1 Modelo de Sovová

Os valores estimados da constante cinética nas extrações com CO₂ e n-propano são apresentados na Tabela 14, onde se encontra os valores de K , juntamente com os valores de Z e Y , que foram estimados, para o modelo de Sovová para os experimentos com CO₂ e n-propano, a partir dos dados experimentais.

Tabela 14 - Parâmetros para aplicação do modelo de transferência de massa de Sovová

Solvente	T (°C)/ P (MPa)	Z	Y	T _{cer} (min)	F _{OBJ}	ADD (%)	R ²	F _{bias}
CO ₂	T = 40, P = 20	25,3	18,2	14,92	0,1	3,40	0,997	1,04
CO ₂	T = 40, P = 25	24,5	3,8	12,78	0,6	8,17	0,959	1,09
CO ₂	T = 60, P = 20	24,7	3,1	12,89	0,5	5,61	0,991	1,06
CO ₂	T = 60, P = 25	24,6	4,6	13,92	0,2	5,63	0,983	1,06
CO ₂	T = 50, P = 22,5	2,3	2,2	176,25	0,5	6,37	0,960	1,07
propano	T = 30, P = 8	11,8	1,2	14,07	0,8	6,11	0,998	1,06
propano	T = 30, P = 12	1,5	1,7	19,73	1,9	6,11	0,997	1,05
propano	T = 60, P = 8	1,3	1,4	15,14	1,2	5,92	0,990	1,05
propano	T = 60, P = 12	1,9	2,1	15,02	0,2	3,22	0,997	1,03
propano	T = 45, P = 10	23,5	1,9	1,52	1,2	9,08	0,986	1,10

A Tabela 14 mostra que o coeficiente de correlação do modelo de Sovová, variou de 0,959 a 0,998, próximo a unidade 1, indicando que esse modelo representou satisfatoriamente a cinética de extração. Já o erro absoluto variou de 3,22% a 9,08%. Valores do Fator bias apresentados na tabela, indicam que os valores médios preditos foram maiores que os observados.

Os valores do parâmetro T_{cer} apresentados na tabela foram determinados a partir dos dados experimentais da curva cinética e do emprego da Eq. (23).

Ambos os modelos descreveram com precisão a cinética da extração do óleo de canola, pois os valores do coeficiente de correlação dos modelos foram semelhantes e ficaram entre 0,953-0,998, como pode ser observado nas Figuras (15) –(16).

Na Figura 15(A,B,C,D e E) são apresentadas as curvas cinéticas experimentais e simulada para o modelo utilizando os valores dos parâmetros K apresentados na Tabela 14.

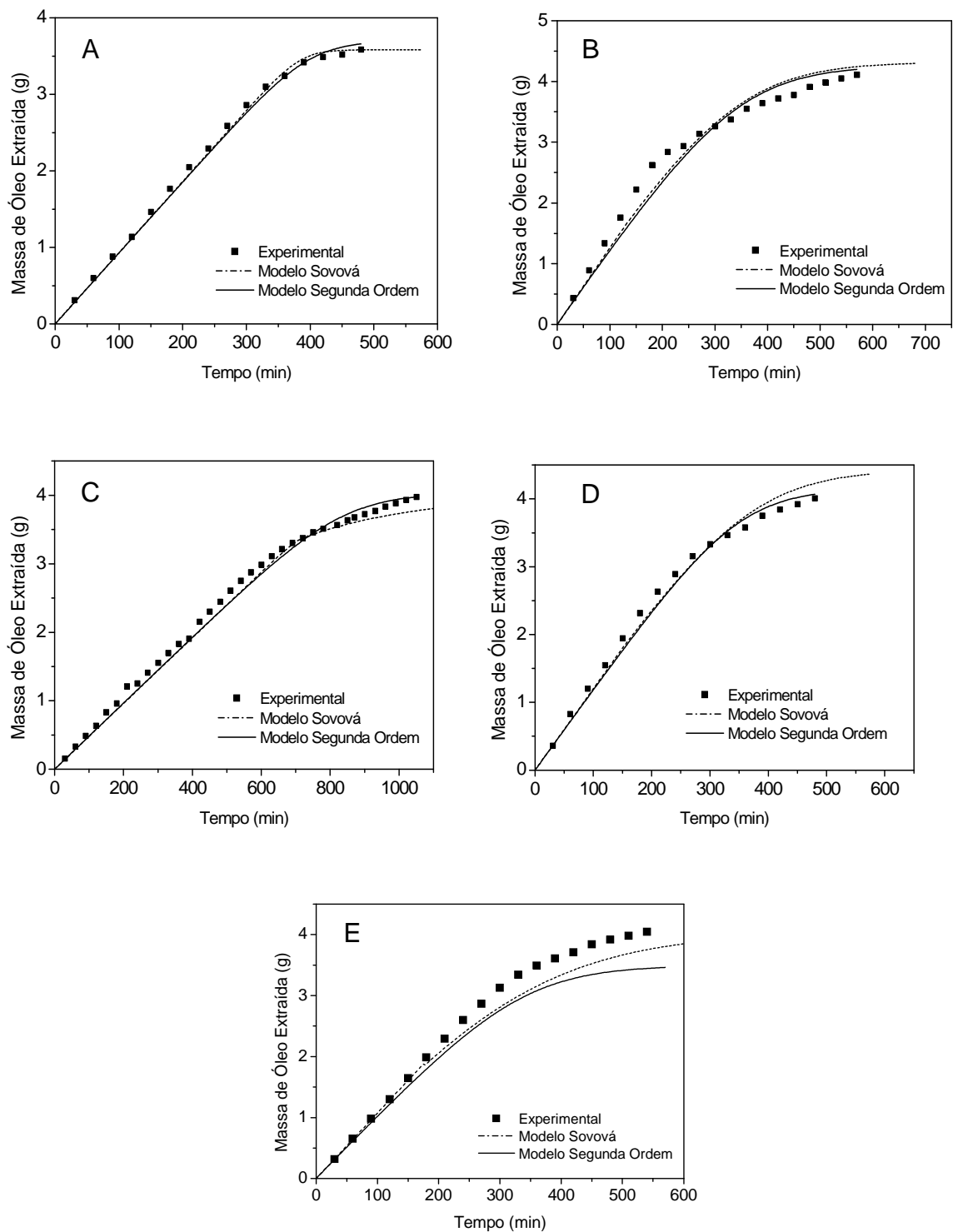


Figura 15 - Curva de extração do óleo de canola experimentais e com os modelos de Sovová e de Segunda Ordem, para as diferentes condições operacionais utilizando CO₂ supercrítico. A) 40 °C a 20 MPa. B) 40 °C a 25 MPa. C) 60 °C a 20 MPa. D) 60 °C a 25 MPa. E) 50 °C a 22.5 MPa.

Analisando os gráficos da Figura 16(A,B,C,D e E), nota-se que o modelo de

segunda ordem e o modelo de Sovová, descreveram satisfatoriamente a cinética de extração do óleo de canola pelo CO₂ e n-propano.

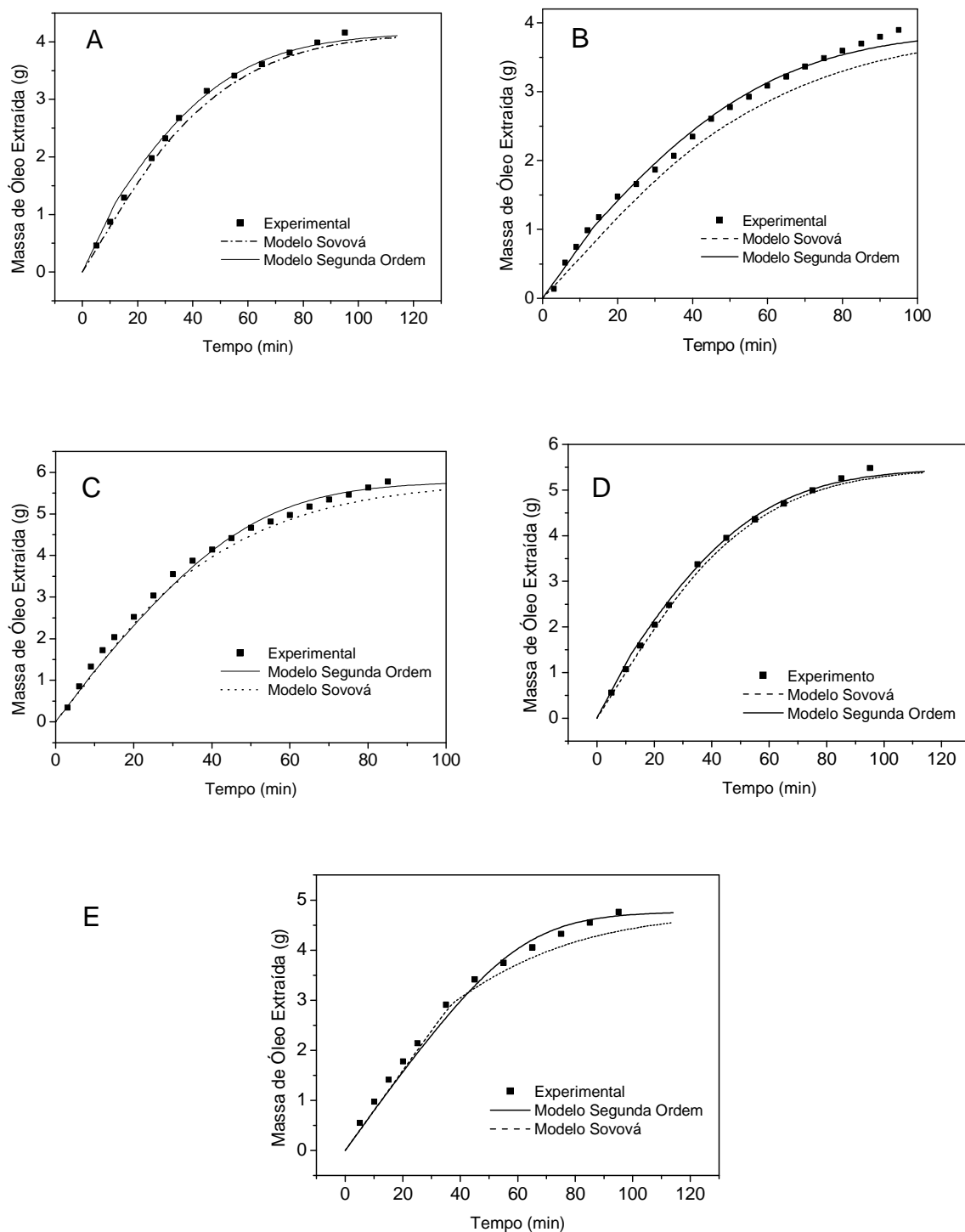


Figura 16 - Curva de extração do óleo de canola experimentais e com os modelos de Sovová e de Segunda Ordem, para as diferentes condições operacionais utilizando n-propano pressurizado. A) 30 °C a 80 MPa. B) 30 °C a 12 MPa. C) 60 °C a 80 MPa. D) 60 °C a 12 MPa. E) 45 °C a 10 MPa.

4.7 Planejamento Fatorial Completo 2²

Considerando o planejamento experimental que tem como variáveis independentes a temperatura e pressão, foram obtidos os resultados experimentais para os ensaios de extração, tendo como resposta a razão da massa de óleo (g) pela massa de solvente CO₂ (Kg).

A Tabela 15 apresenta os valores nos ensaios experimentais e os valores da Razão da massa de óleo extraído (g) por massa de CO₂ (kg) gasto nas extrações.

Tabela 15 - Valores experimentais e condições de extração de óleo de canola utilizando o CO₂ supercrítico como solvente

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Razão da Massa de óleo (g)/Massa CO ₂ (Kg)
1	40	20	2,91
2	40	25	2,74
3	60	20	1,71
4	60	25	3,43
5	50	22,5	2,92
6	50	22,5	3,23
7	50	22,5	2,91

Com o uso do programa computacional Statistica (V.8.0) da STATSOFT™, Inc, uma análise estatística foi efetuada para o modelo linear, considerando um intervalo de 95% de confiança.

Os valores da estimativa de efeitos estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Estimativa de efeitos para variáveis temperatura e pressão na extração do óleo de canola utilizando CO₂ supercrítico como solvente

Fatores	Efeito	Erro Padrão	t(2)	Valor p	Erro Padrão
(1)T	-0,238256	0,181888	-1,30991	0,320466	0,090944
(2)P	0,785707	0,181888	4,31974	0,049634	0,090944
TxP	0,962856	0,181888	5,29369	0,033882	0,090944

O efeito estimado da variável indica quanto esta variável exerce influência sobre a resposta. Um efeito positivo sobre a resposta indica que ao passar de um valor mínimo a um valor máximo da variável, o valor da resposta aumenta. Quando se tem um efeito negativo esse indica que ao passar de um valor mínimo para um máximo da variável o valor da resposta diminui. Os efeitos dos fatores lineares e da interação que estão em negrito são estatisticamente significativos ao nível de 5 % de significância ($p \leq 0,05$).

O valor de p é o nível de significância da variável independente sobre a resposta estudada. Geralmente o intervalo de confiança escolhido é de 95%, com esse intervalo pode-se afirmar que, para valores de $p \leq 0,05$, a variável é considerada estatisticamente significativa.

Os dados mostrados na tabela de efeitos indicam que a temperatura não influencia significativamente a resposta (Razão da Massa de óleo/Massa de CO_2), também pode ser observado no gráfico de Pareto (Figura 17), pois a coluna referente a variável temperatura está a esquerda da linha pontilhada. A variável Pressão foi significativa, indicando que quando se aumenta a pressão na extração conseqüentemente tem-se um aumento na Razão da Massa de óleo/Massa de CO_2 . A interação temperatura e pressão também foi significativa, ou seja, aumentando simultaneamente temperatura e pressão há um aumento na resposta.

Segundo BARROS NETO et al. (1995), quanto mais próximo de 1 (um) estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste dos resultados ao modelo proposto. O valor obtido para R^2 foi igual a 0,872, o que significa que 87,2% dos resultados se ajustaram ao modelo, e 12,8% seria devido aos erros experimentais.

O melhor resultado foi observado no ensaio 4, que corresponde a temperatura de 60°C e pressão de 25 MPa.

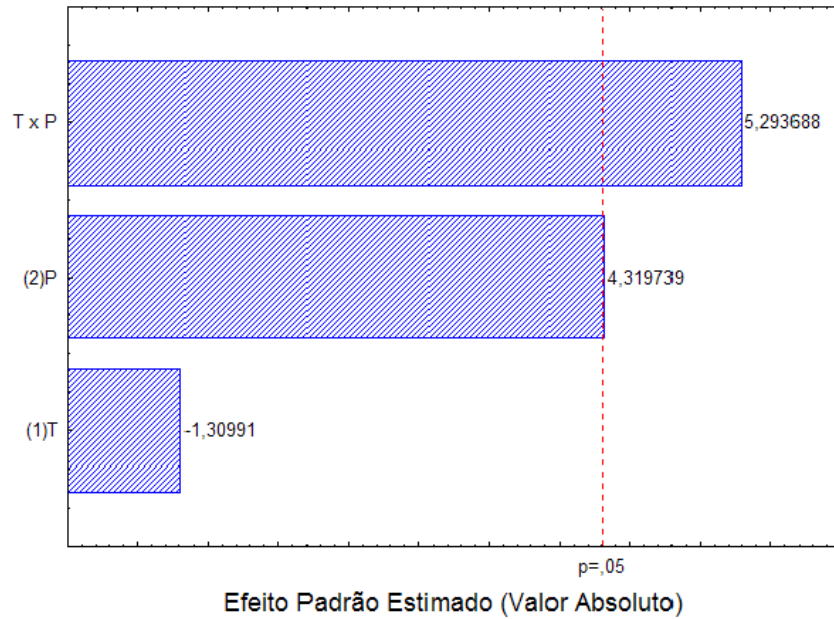


Figura 17 - Efeitos da Temperatura e Pressão (Gráfico de Pareto)

A Figura 18 apresenta superfície de resposta obtida para este planejamento, onde se observa o comportamento do processo. Nessa figura verifica-se que há um aumento no valor da Razão da massa de óleo pela massa de solvente gasto, quando tem-se um aumento na temperatura, assim como um aumento simultâneo na temperatura e pressão.

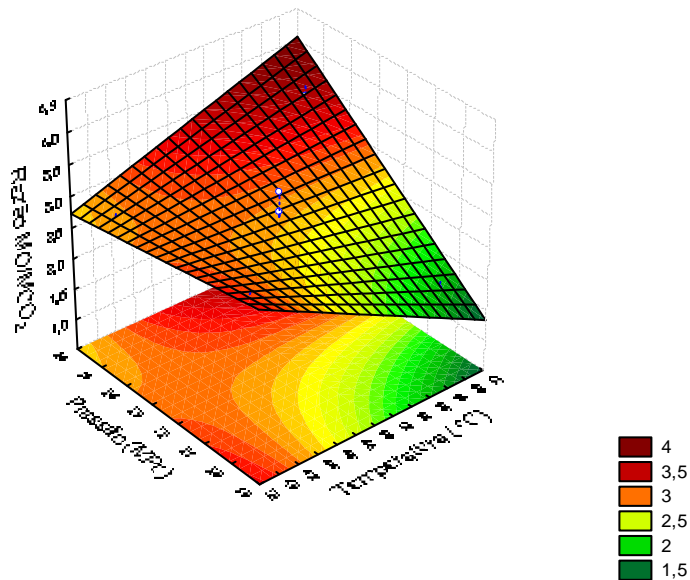


Figura 18 - Superfície de Resposta dos experimentos utilizando CO₂ supercrítico como solvente

A Tabela 17 apresenta a matriz de dados para o planejamento fatorial completo 2^2 , para ensaios utilizando n-propano pressurizado como solvente extrator. As variáveis são temperatura e pressão e como resposta Razão da Massa de óleo extraída (g) por Massa de n-propano (kg).

Tabela 17 - Valores experimentais e condições de extração de óleo de canola utilizando o propano pressurizado como solvente

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Razão da Massa de óleo (g)/Massa propano (Kg)
1	30	8	116,3
2	30	12	123,3
3	60	8	155,7
4	60	12	161,7
5	45	10	129,7
6	45	10	122,5
7	45	10	127,6

A Tabela 18, de efeitos evidencia que apenas a variável temperatura influenciou significativamente resposta (Razão), Um aumento na temperatura implica no aumento da resposta, isso também pode ser observado no gráfico de Pareto (Figura 19).

Tabela 18 - Estimativa de efeitos para variáveis temperatura e pressão na extração do óleo de canola utilizando n-propano pressurizado como solvente

Fatores	Efeito	Erro Padrão	t(2)	Valor p	Erro Padrão
(1)T	38,9450	3,712425	10,49045	0,008965	1,856213
(2)	6,5050	3,712425	1,75222	0,221832	1,856213
TxP	-0,4850	3,712425	-0,13064	0,908014	1,856213

A pressão e a interação, temperatura e pressão, não tiveram efeito significativo. O melhor resultado foi observado no ensaio 4, que corresponde a temperatura de 60 °C e pressão de 12 MPa, com razão de 161,72. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,838, indicando que o que 83,8% dos resultados se

ajustaram ao modelo e 16,2% pode ser devido aos erros experimentais.

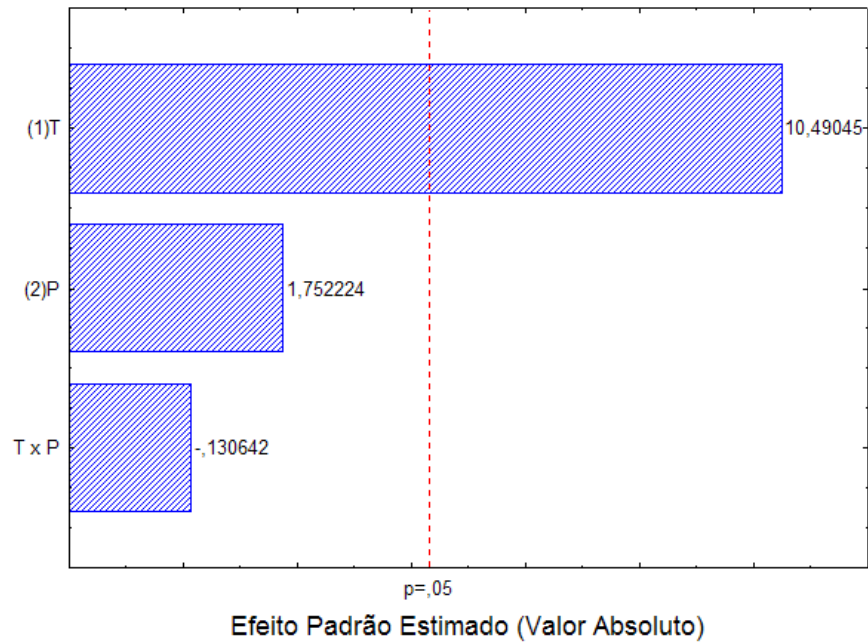


Figura 19 - Efeitos da Temperatura e Pressão

A fim de facilitar a visualização dos resultados obtidos, foi construída a superfície de resposta para a variável-resposta Razão da massa de óleo extraída (g) pela massa de n-propano, a qual é apresentada na Figura 20. Através da análise da superfície obtida, é possível verificar a região ótima, que neste caso representa o maior razão, foi atingida.

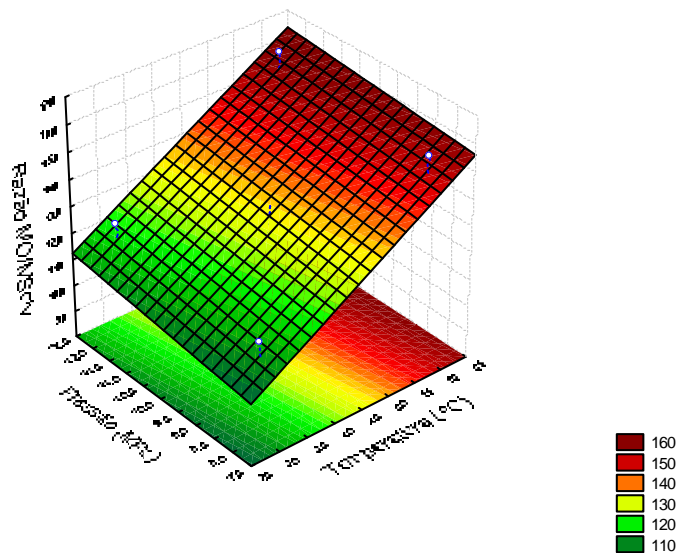


Figura 20 - Superfície de resposta para os experimentos com n-propano pressurizado como solvente

Pela Figura 20 observa-se a tendência no aumento da Razão de massa de óleo pela massa de solvente gasto, quando ocorre um aumento da temperatura.

4.8 Análise dos Ácidos Graxos

A quantificação dos ácidos graxos presente no óleo de canola, foi realizada através da técnica de reação de derivatização com trifluoreto de boro metanol. Foram analisadas amostras extraídas nas diferentes condições operacionais e os solventes CO₂, n-propano e n-hexano. As Tabelas 19, 20 e 21 apresentam dados da literatura (ANVISA, 2000) e as condições operacionais utilizadas na extração do óleo da canola, utilizando o CO₂ supercrítico, n-propano pressurizado e n-hexano como solvente.

Os resultados obtidos nas análises de ácidos graxos mostram os teores de ácidos graxos do óleo de canola, em todas as condições de temperatura e pressão, estão de acordo com a legislação vigente (ANVISA, 2000), ou seja, as condições utilizadas na extração não afetaram os teores de ácidos graxos presentes no óleo, mantendo assim a qualidade do mesmo.

Tabela 19 - Teores de ácidos graxos e condições de extração do óleo de canola utilizando o CO₂ como solvente

Ácidos Graxos	Literatura	40°C	40°C	60°C	60°C	50°C
		20MPa	25MPa	20MPa	25MPa	22,5MPa
C14:0 mirístico	<0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
C16:0 palmítico	2,5 – 6,5	4,9	4,7	5,1	4,8	4,9
C16:1 palmitoléico	<0,6	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3
C18:0 esteárico	0,8 – 3,0	2,4	2,5	2,5	2,5	2,4
C 18:1 oléico	53,0–70,0	68,1	66,8	67,2	68,3	67,0
C18:2 linoléico	15,0–30,0	15,4	16,1	15,7	15,1	15,7
C18:3 linolênico	5,0 – 13,0	7,9	9,0	8,0	7,8	8,5
C20:0 araquídico	0,1 – 1,2	0,5	0,5	0,6	0,7	0,6
C22:0 behênico	<0,6	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3

BULLEY, FATTORI & MEISEN. (1987), realizaram extração supercrítica com CO₂ do óleo da semente de canola cozida, para avaliar o teor dos ácidos graxos presente no óleo de canola nas seguintes condições operacionais: 55 °C a pressão de 36 MPa e obteve os seguintes resultados: C14:0 = 0,1; C16:0 = 4,7; C18:0 = 2,0; C 18:1 = 56,9; C18:2 = 21,9; C18:3 = 11,2; C20:0 = 0,8; C22:0 = 0,5. Os dados do se aproxima dos dados desse trabalho.

Foram analisadas amostras extraídas com n-propano, porém não foram encontrados estudos que mostram a quantificação de ácidos graxos no óleo de canola extraído com n-propano. Os dados obtidos estão próximos aos dados da ANVISA e das outras amostras extraídas com CO₂ e n-hexano. A Tabela 20 apresenta as condições operacionais e os resultados obtidos.

Tabela 20 - Teores de ácidos graxos e condições de extração do óleo de canola utilizando n-propano como solvente

Ácidos Graxos	Literatura	30°C	30°C	60°C	60°C 12MPa	45°C
		8MPa	12MPa	8MPa		10MPa
C14:0 mirístico	<0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
C16:0 palmítico	2,5 – 6,5	4,6	4,7	4,7	4,7	4,6
C16:1 palmitoléico	<0,6	0,3	0,4	0,2	0,2	0,2
C18:0 esteárico	0,8 – 3,0	2,6	2,5	2,4	2,6	2,5
C 18:1 oléico	53,0–70,0	66,8	67,2	67,2	67,1	67,1
C18:2 linoléico	15,0–30,0	15,7	15,3	15,6	15,6	15,8
C18:3 linolênico	5,0 – 13,0	8,7	8,5	8,4	8,7	8,5
C20:0 araquídico	0,1 – 1,2	0,7	0,8	0,8	0,5	0,7
C22:0 behênico	<0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3

Os valores dos ácidos graxos encontrados no óleo de canola obtido com extração convencional estão apresentados na Tabela 21. Assim como os outros óleos extraídos com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado, os teores dos ácidos graxos não foram alterados.

Tabela 21 - Teores de ácidos graxos e condições de extração do óleo de canola utilizando n-hexano como solvente

Ácidos Graxos	Literatura	N-hexano
C14:0 mirístico	<0,2	0,1
C16:0 palmítico	2,5 – 6,5	5,4
C16:1 palmitoléico	<0,6	0,2
C18:0 esteárico	0,8 – 3,0	2,6
C 18:1 oléico	53,0–70,0	65,3
C18:2 linoléico	15,0–30,0	16,8
C18:3 linolênico	5,0 – 13,0	8,2
C20:0 araquídico	0,1 – 1,2	0,8
C22:0 behênico	<0,6	0,4

BULLEY,FATTORI & MEISEN(1987), no mesmo estudo citado anteriormente, avaliou o teor dos ácidos graxos do óleo de canola extraído com n-hexano. Os resultados do autor foram: (C14:0 = 0,2; C16:0 = 4,8; C18:0 = 2,1; C 18:1 = 57,4; C18:2 = 22,0; C18:3 = 11,0; C20:0 = 0,9; C22:0 = 0,4).

Os três métodos de extração do óleo de canola utilizados nesse trabalho, não afetaram a qualidade dos ácidos graxos. Os compostos de ácidos graxos analisados tiveram resultados muito próximos, indicando que indiferente do método de extração o óleo de canola apresenta um alto valor do ácido oléico.

5 CONCLUSÃO

Nesse estudo investigou-se o processo de extração do óleo da semente de canola, utilizando CO₂ supercrítico e n-propano pressurizado como solventes em diferentes condições experimentais. Realizou-se a modelagem matemática desse processo, bem como a caracterização do óleo extraído nas diferentes condições. As principais conclusões obtidos nesse trabalho foram:

Nas extrações realizadas com CO₂ supercrítico obteve-se um maior rendimento (20,47%) na condição de menor temperatura (40°C) e maior pressão (25 MPa), na qual apresentou um maior valor da solubilidade (0,005515). O tempo de extração do óleo de canola variou de 480 a 1050 minutos. A condição que apresentou maior valor da razão de massa de óleo extraída por solvente utilizado, ocorreu na condição de 60 °C a pressão de 25 MPa, apresentando um valor de 3,46.

A variável pressão e a interação pressão e temperatura teve um efeito significativo positivo ($p < 0,05$), na resposta avaliada.

O solvente n-propano apresentou maiores vantagens quando comparados com o solvente CO₂. As extrações utilizando o n-propano apresentaram uma maior solubilidade (0,15586 – 0,23328), conseqüentemente um maior rendimento de massa. A condição que obteve maior rendimento de óleo ocorreu na maior temperatura (60 °C) e maior pressão (12 MPa), com um rendimento de 23,83% de óleo. O tempo de extração do óleo foi de 85 minutos para todas as condições operacionais. A maior proporção massa de óleo extraída por massa de solvente gasto foi observada na condição operacional de 60 °C e pressão de 12 MPa. Estatisticamente apenas a temperatura teve um efeito significativo positivo ($p < 0,05$) na resposta avaliada. A utilização de pressões mais brandas de trabalho e menor tempo de extração, indica o solvente n-propano como o solvente mais indicado para realizar a extração do óleo de canola.

A estabilidade oxidativa avaliadas nos óleos extraídos, apresentaram tempos de indução semelhantes aos obtidos nos óleos comerciais, porém em temperaturas maiores que 110 °C, os óleos obtidos com CO₂ e n-propano apresentaram um tempo de indução maior quando comparados com o óleo obtido pelo método convencional. As condições operacionais e os diferentes solventes utilizados nas extrações desse estudo, não afetaram a quantidade e a composição dos ácidos graxos presentes no óleo de canola, sendo que todos os resultados desse estudo ficaram dentro dos

valores estimados pela legislação.

Quanto ao teor de proteína analisado, os resíduos obtidos com n-propano pressurizado e CO₂ supercrítico não diferiram significativamente. Porém o tempo de extração com o CO₂ supercrítico foi maior que o tempo utilizando o n-propano.

O modelo matemático de segunda ordem e o modelo de Sovová utilizados para descrever a cinética das curvas de extração, representou adequadamente os dados experimentais tanto para a extração com CO₂ supercrítico como para o n-propano pressurizado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para dar continuidade ao desenvolvimento de novos trabalhos.

- Realizar análise de antioxidantes presentes no óleo de canola, obtidos com solventes supercrítico e pressurizado;
- Analisar a introdução de co-solventes na extração do óleo de canola com n-propano.
- Realizar um planejamento experimental do tipo DCCR.
- Realizar extrações com solventes supercríticos e pressurizados utilizando uma granulometria menor da amostra.
- Estudar o efeito de outras variáveis (vazão volumétrica, altura do leito e diâmetro do leito), no processo de extração.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, J. A. **Influência de fatores agronômicos na solubilidade, na atividade antioxidante e no rendimento do óleo essencial de Alecrim Pimenta (Lippia Sidides Cham.) em CO₂ Pressurizado.** Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2002. Dissertação (Mestrado).

ANVISA, BRASIL. **Legislação de Alimentos.** Resolução RDC nº 53, de 15 de junho de 2000. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=135>>. Acesso em: 27 ago. 2008.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis.** ed. 15. Washington, 1995. p. 109.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis.** V. 2, cap. 41, Arlington, VA, 1997.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática.** 2. ed. Viçosa: UFV, 1999. 416 p.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos.** São Paulo: UNICAMP, 1995. 299 p.

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. 121 p. Dissertação (Mestrado).

BRASIL. Ministério da Agricultura e da Reforma agrária. **Regras para análise de semente,** 1992. 365p.

- BRUM, A. R. P.; ZOOT, S. R.; RUTZ, F. **Utilização do farelo de canola em rações para frangos de corte.** Instrução técnica para o avicultor. Embrapa Suínos e Aves. V. 4, fev. 1998. Disponível em: www.cnpsa.embrapa.br/down.php?tipo=publicacoes&cod_publicacao=195. Acesso em: 21 jun. 2008.
- BRUNETTI, L. Deacidification of olive by supercritical carbon dioxide. **J. Am. Oil Chem. Soc., U.S.**, 66 (2):209-217, 1989.
- BRUNNER, G. Gás Extraction. In: **Introduction to fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation processes.** 1. ed. Darstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994.
- BULLEY, N. R.; FATTORI, M.; MEISEN, A.; MOYLS, L. Supercritical fluid extraction of vegetable Oil seeds. **JAACS**, vol. 61, n. 8, p. 1365-1362, 1984.
- CARR, R. A. Rapessed Canola. In: **World Conference proceedings edible fats and oils processing: basic principles and modern practices.** Proceedings. Champaing: American OCS, 1990. p. 289-298.
- CARRARO, M. I. **Canola uma oleaginosa de inverno.** *Informativo ABRATES*, Cascavel, n. 2, pág. 13-14, 1993.
- CORSO, M. P. **Estudo da Extração de óleo de sementes de gergelim (Sesamun indicum L.) empregando os solventes dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.** Toledo, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. Dissertação (Mestrado).
- DAUN, J. K.; BUSHUK, W. Rapessed. In: **Wolff Handboob of processing and utilization and agriculture**, v. 1, p. 257-292, 1982.
- DEL VALLE, J. M.; AGUILERA, J. M. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO₂. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 27(8), p. 1551-1553, 1988.

- DICK, J. Canola oil processing requirements. In: LUSAS, E. W.; HERNANDEZ, E.; WATKINS, L. **Processing of vegetable oils**, College Station, Texas: A & M. University, 1993.
- ELLER, F.J. KING, J.W. Determination of fat content in foods by analytical SFC. **Seminars in Foods Analysis** 1, 145-162 (1996).
- EMBRAPA. **Canola traz oportunidades para o Brasil**. 2008. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2008/marco/1a-semana/canola-traz-oportunidades-para-o-brasil/?searchterm=CANOLA>>. Acesso em: 27 ago. 2008a.
- EMBRAPA. **Canola como biodiesel é tema do Dia de Campo na TV (09/09/2008)**. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2008/setembro/2a-semana/canola-como-biodiesel-e-tema-do-dia-de-campo-na-tv/?searchterm=CANOLA>>. Acesso em: 30 out. 2008b.
- 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.
- 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**. **J. Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 2558-2564, 2008.
- GARCIA-MESA, J. A.; LUQUE DE CASTRO, M. D.; 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.
- GRIMALDI, R. **Adequação tecnológica para extração e refino de óleo de canola/colza**. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade

- Estadual de Campinas, 1994. 93 p. Dissertação (Mestrado).
- GUTIÉRREZ ROSALES, F. Determinación de la estabilidad oxidativa de aceite de oliva vírgenes: comparación entre el método del oxígeno activo (A.O.M.) y el método Rancimat. **Grasas Y Aceites**, v. 40, n. 1, p.1-5, 1989.
- 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.
- HIERRO, M. T. G. **Temas avanzados de análisis químicas**. Madrid: Edinford S.A., 1994.
- HILL, S. E. A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and foods. **Inform**, v. 5, n. 1, p. 104-109, 1994.
- ILLÉS, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L.; Then, M. Extraction of coriander seed oil by CO₂ and propane at superand subcritical conditions. **J. Supercrit. Fluids**. v. 17, p. 177-186, 2000.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. V. 1, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1976. 352 p.
- JAHN, G. B. **Extração supercrítica do óleo de farelo de arroz e obtenção de frações enriquecidas em γ - Orizanol**. Florianópolis: Faculdade de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. 120 p. Dissertação (Mestrado).
- KING, J. W. Extração utilizando fluido no estado supercrítico. **Cosmetics & Toiletries** (edição em português), 4:34-38, 1992.
- MAIA, G. A., CALVETE, Y. M. de A.; TELLES, F. J. S. Eficiência da farinha desengordurada de gergelim como complemento protéico da farinha extrusada

- de caupi. **Pesquisa agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 7, p. 1295-1303, jul. 1999.
- MARTIN, N. B. NOGUEIRA, S. J. **Canola: Uma nova alternativa agrícola de inverno para o Centro Sul Brasileiro**. *Informações Econômicas*, Sp, v.23, n.04, abr. 1993.
- MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**, 4. ed. New York: J. Wiley, 1997, 704p. 64
- MOORE, S.; SAMDANI, S; ONDREY, G.; PARKINSON, G. New roles for supercritical. **Chemical engineering**, p. 32-35 march, 1994.
- MOREIRA, I.; MARANGONI, I.; FURLAN, A.C. et al. Utilização do farelo de canola na alimentação de suínos na fase total de crescimento e terminação (61-141 dias). **Revista da Sociedade Brasileira de Zootecnia**, v. 25, n. 4, p. 697-712, 1996.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.
- PEARSON, D. **Técnicas de laboratório para el analisis de alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1986, p. 62-68.
- PENEDO, P. L. **Estudo sobre a potencialidade da extração de produtos naturais utilizando CO₂ supercrítico**. Rio de Janeiro, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2006. 139 p. Dissertação (Doutorado).
- RECANSSENS, 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.
- REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**. N. 7, fev.-mar, 2007.

- REVERCHON, E.; ÓSSEO, L. S. Comparison of Process for the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil from Soybean Seeds. **J. Am. Oil Chem. Soc., U.S.A.**, 71 (9):1007-1012, 1994.
- RODRIGUES, R. F. **Extração da cumarina a partir de sementes da Emburana (*Torresea cearensis*) utilizando dióxido de carbono supercrítico**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 73 p. Dissertação (Mestrado).
- ROLEMBERG, M. P. **Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicérides: determinação experimental e modelagem**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, 2002, 196 p. Tese (Doutorado).
- SCAPINELLO, C.; FURLAN, A. C.; MOREIRA, I.; MURAKAMI, A. E. Valor nutritivo do farelo de canola e da semente de canola para coelhos em crescimento. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 25, n. 6, p. 1115-1123, 1996.
- SHERER, C. **Avaliação nutricional da semente de canola, extrusada ou não, para leitões em fase de creche**. Maringá, Universidade Estadual de Maringá, 2006. 45 p. Dissertação (Mestrado).
- SIZER, F.; WHITNEY, E. **Nutrição conceitos e controvérsia**. 8. ed. São Paulo: Manole, 2003.
- SMOUSE, T. H. Factors affecting oil quality and stability. In: WARNER, K.; ESKIN, N. A. M. **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champaign, IL: AOCS, 1995. p. 17.
- SOUZA, A. T.; BENAZZI, T. L.; GRINGS, M. B.; CABRAL, V.; SILVA, E. A.; FILHO, C.L.; ANTUNES, O. A. C. Supercritical extraction process and phase equilibrium of Candeia (*Eremanthus erythropappus*) oil using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**. 2008.
- SOVOVÁ, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction With Supercritical CO₂ – I.

Modelling of Extraction Curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, p. 409-414, 1994.

STEFFANI, E. **Modelagem Matemática do Processo de Extração Supercrítica de Óleo Essencial de Ho-Sho (Cinnamomum camphora Nees & Eberm var. linaloolifera Fujita) utilizando o CO₂**. Florianópolis: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 106 p. Tese (Doutorado).

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

TAN, C. P.; MAN, Y. B. C.; 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. 385-389, 2002.

TAYLOR, S. L.; KING, J. W.; LIST, G. R. **Determination of oil content in oilseeds by analytical supercritical fluid extraction**, 70:437-439. 1993.

TOMM, G. O. A cultura de colza padrão canola no Brasil. **Óleos & Grãos**, n. 52, São Bernardo do Campo, 8, p. 26-30, jan. 2000.

TOMM, G. O. Canola: alternative de renda e benefícios para os cultivos seguintes. **Revista Plantio Direto**, v. 15, n. 94, São Bernardo do Campo, 8, p. 4-8, jul./ago. 2006.

VASCONCELOS, Lúcia,H. **Determinação das propriedades físicas da canola (*Brassica napus*), variedade Iciola 41, relacionadas à armazenagem**. Campinas: Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade estadual de Campinas, 1998, 92 p. Dissertação (Mestrado).

VERDIANI, S. A. T.; GODOI, L. F. G.; PARK, K. J. Propriedades físicas de semente de canola (variedade Iciola 41) produzidas no estado do Paraná / Brasil.

Engenharia Rural, Piracicaba, v. 7, único, p. 23-32, dez. 1996.

VLES, R. O.; GOTTENBOS, J. J. **Nutritional characteristics and food uses vegetable oils**. In: ROBBELEN, G.; DOWNEY, R. K.; ASHIRI, A. ed, *Ois Crops of the Word*. New York: McGraw-Hill Publishing Company, 1989. Chap.4, p.63-86.

WILLIAMS, D. F. **Extraction of triglycerides and phospholipids from canola with supercritical carbon dioxide and ethanol**. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, U.S.A., 36 (11): 1769-1788, 1981.