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

AVALIAÇÃO DOS SOLVENTES DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO E PROPANO SUBCRÍTICO NA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL

GRAZIANE NIMET

TOLEDO – PR
2009

GRAZIANE NIMET

AVALIAÇÃO DOS SOLVENTES DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO E PROPANO SUBCRÍTICO NA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL

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. Lúcio Cardozo Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Palú

TOLEDO – PR
2009

Catalogação na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

Nimet, Graziane
N713a Avaliação dos solventes dióxido de carbono supercrítico e propano subcrítico na extração do óleo de girassol / Graziane Nimet. -- Toledo, PR : [s. n.], 2009.
103 f.
Orientador: Dr. Lúcio Cardozo Filho
Co-orientador: Dr. Fernando Palú
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Extração por solvente 2. Extração supercrítica 3. Extração com dióxido de carbono supercrítico 4. Óleo de girassol - Extração 5. Estabilidade oxidativa 6. Vitamina E 7. Ácidos graxos 8. Propano I. Cardozo Filho, Lúcio, Or. II. Palú, Fernando, Or. III.T

CDD 20. ed. 660.284248
661.808

Dissertação de Mestrado defendida por Graziane Nimet em 13 de fevereiro de 2009 e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores Doutores:

_____

Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

_____

Prof. Dr. Fernando Palú

_____

Prof. Dr. Edson Antônio da Silva

_____

Prof. Dr. Marcelo Santiago Zabaloy

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento do Curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus Toledo.
Em especial a 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, pela orientação e pelo suporte oferecido na execução da parte experimental deste trabalho.
Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa de Aracajú, em especial ao Prof. Dr. Cláudio Dariva e à Prof. Dra. Lisiane dos Santos Freitas e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus de Medianeira, pela contribuição na realização de análises instrumentais.

DEDICO

Primeiramente a Deus que me deu o dom da vida e me permitiu chegar até aqui.
Ao meu pai Ivo e minha mãe Helenice, por todo amor, incentivo e compreensão.
Ao meu esposo Marcos pelo amor e compreensão.

"A diferença entre o possível e o impossível está na vontade humana."

(Louis Pasteur)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVOS 3
2.1 OBJETIVO GERAL 3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 3
3 REVISÃO DA LITERATURA 4
3.1 GIRASSOL 4
3.2 ÓLEO DE GIRASSOL 5
3.2.1 Composição em Ácidos Graxos 6
3.2.2 Deterioração de Óleos 7
3.2.3 Antioxidantes Presentes no Óleo de Girassol 8
3.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS 10
3.3.1 Métodos Convencionais de Extração 10
3.3.2 Extração com Fluido Supercrítico (SFE) 11
3.3.2.1 Solventes utilizados na extração supercrítica 12
3.4 ESTUDOS RECENTES SOBRE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS COM FLUIDOS SUB E SUPERCRÍTICOS 14
3.4.1 Extrações de Óleos Vegetais Comparando CO_2 e Propano 14
3.4.2 Extrações de Óleo de Girassol 16
4 MATERIAIS E MÉTODOS 19
4.1 MATERIAIS 19
4.1.1 Sementes de Girassol 19
4.1.2 Gases, Reagentes e Padrões 19
4.2 MÉTODOS 21
4.2.1 Determinação da Composição Centesimal das Sementes 21
4.2.1.1 Umidade 21
4.2.1.2 Proteína 21
4.2.1.3 Lipídios 21
4.2.1.4 Resíduo Mineral Fixo 22
4.2.1.5 Carboidratos 22
4.2.2 Preparação da Amostra 23
4.2.3 Determinação de Umidade 23
4.2.4 Determinação do Diâmetro Médio de Partículas 23
4.2.5 Planejamento Experimental 24
4.2.6 Processos de Extração do Óleo 25

4.2.6.1 Extração com Solvente orgânico 25
4.2.6.2 Equipamento e Procedimento de Extração com CO_2 supercrítico e Propano subcrítico 25
4.2.7 Caracterização do Extrato 27
4.2.7.1 Análise de ácidos graxos 27
4.2.7.1.1 Derivatização 28
4.2.7.1.2 Análise quantitativa de ácidos graxos 28
4.2.7.2 Análise de estabilidade oxidativa 29
4.2.7.3 Análise de vitamina E 30
4.2.8 Análise de Proteína da Torta 32
4.2.9 Cálculo da Densidade dos Solventes Pressurizados 32
4.2.10 Determinação da Solubilidade 32
4.2.10.1 Solubilidade experimental 32
4.2.10.2 Solubilidade calculada 33
4.2.11 Determinação da Concentração de Equilíbrio 34
4.2.12 Determinação da Porosidade da Partícula 34
4.2.13 Determinação da Porosidade do Leito 35
4.2.14 Modelo Matemático 35
4.2.14.1 Modelo de Segunda Ordem (SOUZA *et al.* 2008) 35
4.2.14.2 Modelo de Sovová (1994) 37
4.2.14.3 Cálculo do coeficiente de determinação 43
4.2.14.4 Cálculo do erro médio absoluto 43
4.2.14.5 Cálculo do fator bias 44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 45
5.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DAS SEMENTES DE GIRASSOL 45
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA 46
5.2.1 Curva de Secagem 46
5.2.2 Teor de Umidade 47
5.2.3 Diâmetro Médio das Partículas 47
5.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL COM N-HEXANO 48
5.4 EXTRAÇÕES DO ÓLEO DE GIRASSOL UTILIZANDO CO_2 SUPERCRÍTICO E PROPANO SUBCRÍTICO 48
5.5 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO 55
5.5.1 Ácidos Graxos 55
5.5.2 Estabilidade Oxidativa 57
5.5.3 Vitamina E 60

5.6 TEOR PROTÉICO DA TORTA 63
5.7 POROSIDADE DA PARTÍCULA 64
5.8 POROSIDADE DO LEITO 65
5.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA 65
5.10 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO 69
5.10.1 Modelo de Segunda Ordem (SOUZA *et al.* 2008) 69
5.10.2 Modelo de Sovová (1994) 70
5.10.3 Avaliação dos Modelos Testados 74
6 CONCLUSÃO 76
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 78
ANEXOS 87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama genérico de fases de uma substância 11

Figura 2 - Esquema do extrator de Soxhlet utilizado na extração do óleo de sementes de girassol 25

Figura 3 – Módulo experimental (A – reservatório de solvente; B – bomba seringa de pressurização; C – extrator; D – termorregulador; E – válvula micrométrica; F - frasco coletor; G, H – banhos termostáticos) 26

Figura 4 – Cromatógrafo gasoso utilizado para análise de ácidos graxos do óleo de girassol 28

Figura 5 – Equipamento DSC utilizado nas análises de estabilidade oxidativa do óleo de girassol 30

Figura 6 – Cromatógrafo líquido utilizado nas análises de vitamina E (α-tocoferol), do óleo de girassol 31

Figura 7 – Cinética de extração com determinação do t_{CTE} 41

Figura 8 – Curva de secagem das sementes de girassol.....46

Figura 9 - Distribuição granulométrica média das partículas das sementes moídas de girassol. 47

Figura 10 – Curvas cinéticas experimentais do processo de extração do óleo de girassol nas diferentes condições de extração utilizando o CO_2 supercrítico como solvente, partículas de 0,5 mm de diâmetro e vazão de 3 mL / min.....51

Figura 11 – Curvas cinéticas experimentais do processo de extração do óleo de girassol nas diferentes condições de extração utilizando o propano subcrítico como solvente, partículas de 0,5 mm de diâmetro e vazão de 0,8 mL / min.....51

Figura 12 – Curvas do processo de extração do óleo de girassol em base adimensional nas diferentes condições de extração utilizando o CO_2 supercrítico como solvente 52

Figura 13 – Curvas do processo de extração do óleo de girassol em base adimensional nas diferentes condições de extração utilizando o propano subcrítico como solvente 53

Figura 14 – Curvas de oxidação por calorimetria diferencial de varredura do óleo de girassol em diferentes condições de extração. A – CO_2, 40 °C e 25 MPa; B – CO_2, 60 °C e 19 MPa; C – Propano, 30 °C e 8 MPa; D – Propano, 60 °C e 12 MPa; E – N-hexano, 68 °C e 0,01 MPa 1

Figura 15 – Determinação gráfica da faixa de linearidade, equação da reta e coeficiente de correlação do α-tocoferol.....61

Figura 16 – Concentração de vitamina E (α-tocoferol) em mg / 100g para as diferentes condições de extração do óleo de girassol e segundo PIIRONEN *et al.* (2000) 62

Figura 17 – Superfície de resposta para razão entre massa de óleo pela massa de CO_2.....67

Figura 18 – Superfície de resposta para razão entre massa de óleo pela massa de propano 69

Figura 19 – Gráfico representando os modelos matemáticos de segunda ordem e de Sovová para as diferentes curvas cinéticas experimentais de extração do óleo de girassol utilizando o CO_2 supercrítico como solvente.....72

Figura 20 – Gráfico representando os modelos matemáticos de segunda ordem e de Sovová para as diferentes curvas cinéticas experimentais de extração do óleo de girassol utilizando o propano subcrítico como solvente 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conteúdo em ácidos graxos do óleo de girassol 6

Tabela 2 – Alguns dos solventes mais utilizados na extração supercrítica 13

Tabela 3 – Planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central 24

Tabela 4 – Padrões de ácidos graxos e tempos de retenção. 29

Tabela 5 – Composição do gradiente para análise por HPLC de vitamina E 31

Tabela 6 – Concentrações de vitamina E utilizadas na curva de calibração 32

Tabela 7 – Composição centesimal em massa das sementes de girassol – Média e desvio padrão 45

Tabela 8 – Condições de extração do óleo de girassol, rendimentos, e densidade dos solventes CO_2 supercrítico, propano subcrítico e o n-hexano. 48

Tabela 9 – Solubilidade experimental e solubilidade calculada para o CO_2, solubilidade aparente para propano, desvio e razão entre massa de óleo extraída e massa de solvente utilizado e o tempo de transição entre as taxas (t_{CER}) 54

Tabela 10- Teor de ácidos graxos do óleo de girassol extraído com CO_2 supercrítico, propano subcrítico sob diferentes condições de temperatura e pressão e n-hexano e desvio padrão 56

Tabela 11 – Condições de extração, tempos de indução oxidativa (T_0), equação de regressão logarítmica entre os T_0 e as temperaturas das isotermas para óleos de girassol e coeficiente de determinação para as diferentes temperaturas testadas e segundo TAN *et al.* (2002) 59

Tabela 12 – Condições de extração, teores protéicos das tortas obtidas da extração do óleo de girassol e desvio padrão 64

Tabela 13 – Valores experimentais e condições de extração do óleo de girassol usando o CO_2 supercrítico como solvente 65

Tabela 14 – Efeito estimado, erro padrão, coeficiente e significância estatística (Valor p) para cada fator da extração com CO_2 supercrítico 66

Tabela 15 – Valores experimentais e condições de extração de óleo de girassol utilizando o propano subcrítico como solvente 68

Tabela 16 – Efeito estimado, erro padrão, coeficiente e significância estatística (Valor p) para cada fator da extração com propano subcrítico 68

Tabela 17 – Condições experimentais e valores de K para as curvas cinéticas de extração utilizando o CO_2 supercrítico e propano subcrítico como solvente 70

Tabela 18 – Condições experimentais, valores de t_{CER}, t_{FER}, r, q_0, Z e Y para as curvas cinéticas de extração utilizando o CO_2 supercrítico e propano subcrítico como solvente 71

Tabela 19 – Valores da função objetivo, coeficiente de determinação (R^2), erro médio absoluto (ADD) e fator bias (F bias), para os dois modelos testados 74

LISTA DE SÍMBOLOS

a = Área interfacial

A = $Q_F C_{eq} t$

ADD = Erro médio absoluto

$b_{óleo}$ = Coeficiente angular da massa de óleo extraída em função do tempo

$b_{solvente}$ = Coeficiente angular da massa de solvente em função do tempo

C = Concentração de óleo no solvente (g / cm^3)

C_{eq} = Concentração de Equilíbrio

$Fbias$ = Fator bias

F_{obj} = Função objetivo

h_k = Fração do leito onde o soluto livre foi esgotado

J = Taxa de transferência de massa interfacial

K = Massa de óleo na qual o soluto é mais difícil de ser extraído

K = Constante cinética (cm^3 / g min)

K_F = Coeficiente de transferência de massa entre as fases sólido-fluida

$K_F a$ = Coeficiente de transferência de massa do filme externo (min^{-1})

K_S = Coeficiente de transferência de massa interna

$K_S a$ = Coeficiente de transferência de massa do sólido (min^{-1})

Mc = Massa de carboidrato

m_j^{EXP} = Massa de óleo extraída determinada experimentalmente

m_j^{MOD} = Massa de óleo calculada pelo modelo

Ml = Massa de lipídios

Mp = Massa de proteína

$Mrmf$ = Massa de resíduo mineral fixo

m_s = Massa de sólido inerte em gramas

Mu = Massa de umidade

N = Massa de sólido inerte

n = Número de dados experimentais da curva cinética

n_0 = Número de dados experimentais da curva cinética

n_R = Número de dados experimentais da parte linear da curva de extração

O = Massa de óleo contida inicialmente na fase sólida

P = Massa de óleo na qual o soluto é facilmente acessível ao solvente

q = Concentração de óleo na matriz sólida (g óleo / g sólido)

q_0 = Quantidade de óleo na semente

Q_F = Vazão volumétrica do solvente (cm^3 / min)

r = Fração de óleo disponível de fácil acesso ao solvente

R^2 = Coeficiente de determinação ou correlação

S = Solubilidade experimental do óleo de girassol (g óleo / g solvente)

S_b = Solubilidade do óleo de girassol em CO_2 (kg óleo / kg CO_2)

T = Temperatura

t = Tempo

t_{CER} = Período de taxa de extração constante

t_{CTE} = Tempo de transição entre as taxas

t_{FER} = Período de taxa de extração decrescente

t_r = Tempo de residência

u = Velocidade intersticial (cm / min)

V_l = Volume ocupado pelo leito

V_s = Volume de partículas e vazio.

w = Vazão volumétrica do solvente

X_1 = Temperatura

X_2 = Pressão

Y = Constante da etapa lenta

Z = Constante da etapa rápida

z = Coordenada na direção axial do leito

$$\alpha = \frac{\rho_{bed} q_0}{\varepsilon C_{eq}}$$

$$\beta = KC_{eq}\alpha$$

β_0 = Termo independente

β_1 e β_2 = Coeficientes das variáveis X_1 e X_2

β_{12} = Coeficiente da interação das duas variáveis experimentais $X_1.X_2$

ε = Porosidade do leito

ρ = Densidade do solvente (g / mL)

ρ_{bed} = Densidade do leito (g / L)

ρ_F = Densidade do fluido

ξ = Coordenada adimensional

$$\psi = \frac{Q_F C_{eq} t}{m_s q_0}$$

$$\psi_{CER} = \frac{Q_F C_{eq} t_{CER}}{m_s q_0}$$

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

RESUMO

A extração de óleos de sementes oleaginosas é tradicionalmente baseada no uso de solventes orgânicos. Atualmente o método mais utilizado é o processo de extração por n-hexano. Visando a obtenção de óleos vegetais com maior qualidade utilizando tecnologias limpas com redução de contaminação do óleo pelo solvente e minimizando os danos ao meio ambiente é que a tecnologia com fluidos pressurizados tem se tornado uma alternativa viável de extração. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo comparar a extração do óleo de sementes de girassol utilizando como solventes o dióxido de carbono em condições supercríticas, o propano em condições subcríticas e o n-hexano. Inicialmente as sementes de girassol foram caracterizadas, então passaram por processo de secagem, moagem e peneiramento e finalmente pelo processo de extração. Os experimentos foram conduzidos em temperaturas de 40, 50 e 60 ºC e pressões de 19, 22 e 25 MPa para o dióxido de carbono, e temperaturas de 30, 45 e 60 ºC e pressões de 8, 10 e 12 MPa para propano. Avaliou-se o efeito da temperatura e pressão na razão de massa de óleo extraída por massa de solvente utilizado para as diferentes condições experimentais, usando um planejamento fatorial 2^2 com 3 repetições no ponto central. As amostras de óleo extraídas foram submetidas a análises de quantificação de ácidos graxos, concentração de vitamina E (α-tocoferol) e estabilidade oxidativa. A torta foi analisada quanto ao seu teor protéico. A partir dos dados experimentais das cinéticas de extrações foram testados os modelos matemáticos de segunda ordem e de Sovová. Os resultados mostraram que extrações com propano subcrítico apresentaram maior taxa de extração quando comparado ao dióxido de carbono e ao n-hexano, indicando que o propano é um solvente mais apropriado para extração do óleo de girassol do que o dióxido de carbono. O óleo de girassol obtido nas diferentes condições experimentais não apresentou alterações quanto ao teor de ácidos graxos, porém, observou-se diferença na concentração de vitamina E (α-tocoferol). As amostras de óleo extraído tanto em condições supercríticas com dióxido de carbono, quanto em condições subcríticas utilizando propano apresentaram melhor estabilidade oxidativa, indicada pelo tempo de indução da oxidação, do que a amostra extraída com n-hexano. As tortas apresentaram teores protéicos próximos independente do solvente empregado na extração do óleo de girassol. O modelo matemático de segunda ordem e o modelo de Sovová ajustaram-se adequadamente aos dados experimentais de ambos os solventes.

Palavras-chave: Extração supercrítica, óleo de girassol, estabilidade oxidativa, vitamina E, ácidos graxos, dióxido de carbono, propano.

ABSTRACT

The extraction of oil from greasy seeds is traditionally based in the use of organic solvents. Currently the most used method is the process of extraction by n-hexane. Aiming the obtainment of vegetable oil with higher quality using clean technologies with reduction of oil contamination through solvent and minimizing the damage to the environment is that the technology with fluid pressurized has become one alternative viable to extraction. In this context, the current work has the objective to compare the extraction of the oil in sunflower seeds using the carbon dioxide as solvent in supercritical conditions, the propane in subcritical conditions and the n-hexane. At the beginning, the sunflower seeds were characterized, then went by drying process, crush and sifting and, finally through the extraction process. The experiments were led in temperatures of 40, 50, and 60 °C and pressures of 19, 22 e 25 MPa to carbon dioxide, and temperatures of 30, 45 e 60 ºC and pressures of 8, 10, and 12 MPa to propane. It was considered the effect of the temperature and pressure in the reason of the weight the extracted sunflower oil per weight of solvent used to the different experimental conditions, using a factorial planning 2^2 with 3 repetitions in the central point. The samples of oil extracted were subordinated to quantification analysis of fatty acids, concentrated of vitamin E (α-tocopherol) and stability oxidative. The pie was analyzed as for its protein content. From the experimental data of the extractions kinetics were tasted the Mathematical models of second order and the Sovová. The results showed that extraction with propane subcritical presented higher rate of extraction when compared to carbon dioxide and to n-hexane, indicating that the propane is a solvent more appropriate to extraction of sunflower oil than the carbon dioxide. The sunflower oil obtained in different experimental conditions didn't present alterations as for the content of fatty acids, however, it was noticed difference in the concentration of vitamin E (α-tocopherol). The samples of oils extracted as in supercritical conditions with carbon dioxide as in subcritical conditions using propane presented better oxidative stability, indicated by the induction time of oxidation than the sample extracted with n-hexane. The pies presented protein contents close independent to the solvent used in the extraction of sunflower oil. The Mathematical modeling of second order and the Sovová model were adapted properly to the experimental data of both solvents.

Key-words: supercritical extraction, sunflower oil, oxidative stability, vitamin E, fatty acids, carbon dioxide, propane.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a produção mundial de sementes de girassol (*Heliantus annuus L.*) tem tido um significativo aumento se comparado a outras culturas de oleaginosas. As sementes de girassol são ricas em óleo, apresentando um teor de aproximadamente 50%. Do ponto de vista químico é considerado um óleo saudável, por apresentar alto teor de ácidos graxos poliinsaturados que pode auxiliar na redução dos níveis de colesterol no sangue, e ainda uma excelente fonte de ácido linoléico, o qual embora essencial ao desempenho das funções fisiológicas do organismo humano, não é sintetizado pelo mesmo (HUI, 1996; PIIRONEN *et al.* 2000; SALGIN *et al.* 2006).

O óleo de girassol apresenta ainda alto conteúdo do antioxidante natural vitamina E (α-tocoferol) quando comparado a outros óleos comestíveis, contendo um teor de 45 mg/100g (PIIRONEN *et al.* 2000), sendo de suma importância que esta fração antioxidante seja preservada, pois a estabilidade oxidativa é um parâmetro para avaliar a qualidade dos óleos e gorduras, e refletem a qualidade da matéria-prima, as condições de processamento e armazenamento do produto.

Atualmente a extração de óleos vegetais é realizada utilizando o solvente n-hexano. Porém esta substância provém de fonte não renovável, o petróleo, e é altamente inflamável e tóxica.

Diante destas constatações, os processos de extração de óleos vegetais devem ser estudados com maior intensidade afim de que possam ser otimizados visando a obtenção de produtos com alta qualidade, baixo custo, sem prejuízos ao meio ambiente.

Uma alternativa em potencial para a extração de óleos vegetais que tem despertado o interesse de muitos pesquisadores é a tecnologia supercrítica, uma vez que apresenta vantagens sobre as técnicas convencionais. A tecnologia supercrítica é relativamente simples e baseia-se na exploração das propriedades peculiares que os fluidos apresentam próximos aos seus pontos críticos. Na proximidade do ponto crítico, um fluido possui uma densidade, e, portanto poder de solubilização, semelhante àquela na fase líquida e também uma compressibilidade semelhante à que apresenta na fase gasosa. Suas propriedades termodinâmicas

são sensíveis às alterações de temperatura e pressão, pequenas alterações na temperatura e/ou pressão geram mudanças enormes na densidade e no poder de solubilização. Essas características atribuem aos fluidos próximos aos seus pontos críticos uma grande vantagem em relação aos fluidos convencionais, pois as densidades dos solventes convencionais só podem ser alteradas com a adição de outros solventes ou então por um aumento considerável na temperatura e pressão. Além disso, a separação entre o solvente próximo aos seus pontos críticos e o soluto, requer apenas uma diminuição da pressão, enquanto que para solventes convencionais são necessárias novas etapas de separação.

Dentre os fluídos utilizados em condições supercríticas, o dióxido de carbono tem sido o mais bem aceito diante de seus numerosos atrativos: possui condições supercríticas brandas, é atóxico, não inflamável, possui baixo custo, de fácil obtenção, é considerado um solvente natural para o processo de extração de óleo. Além do dióxido de carbono outros solventes têm sido estudados, como por exemplo, o etano, o propano, o propileno e o etileno. Apesar do propano não apresentar muitas das qualidades do dióxido de carbono, em algumas situações, poderia ser atraente usá-lo como solvente. O propano possui alto poder de solvatação, é relativamente barato e não deixa resíduo tóxico. Além disso, as pressões envolvidas na extração de óleo utilizando propano subcrítico, são mais baixas do que aquelas utilizadas com dióxido de carbono supercrítico (SPARKS *et al.* 2006).

A principal dificuldade em substituir a extração de óleos vegetais com solvente n-hexano por processos de extração usando fluidos pressurizados está na implantação de uma planta industrial que opere em pressões elevadas, e na ausência de dados operacionais que possam viabilizar economicamente o processo.

No sentido de viabilizar processos de extração de óleos vegetais que empreguem condições operacionais para preservar a qualidade e a segurança alimentar do produto obtido, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sobre o processo de extração do óleo de girassol empregando como solvente o CO_2 supercrítico e o propano subcrítico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial de extração do óleo de girassol a partir de uma matriz sólida usando os solventes CO_2 e propano pressurizados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Determinar a composição centesimal das sementes de girassol antes da extração empregando os solventes pressurizados;
b) Avaliar o efeito da temperatura e da densidade utilizando o dióxido de carbono sob diferentes condições na extração do óleo de sementes de girassol;
c) Avaliar o efeito da temperatura e pressão utilizando o propano sob diferentes condições na extração do óleo de sementes de girassol;
d) Avaliar a razão entre massa de óleo extraída pela massa de solventes utilizados, a fim de estabelecer condições ótimas de extração;
e) Caracterizar o óleo de girassol extraído, quanto ao teor de ácidos graxos, estabilidade oxidativa do óleo, e quanto à concentração de vitamina E;
f) Determinar o teor protéico das sementes antes e após as extrações usando os solventes pressurizados;
g) Modelar matematicamente o processo de extração.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 GIRASSOL

O girassol (*Helianthus annuus* L.) é uma dicotiledônea anual, o gênero deriva do grego *helios*, que significa sol, e de *anthus*, que significa flor, ou “flor do sol” que gira seguindo o movimento do sol (LEITE *et al.* 2005).

Existem várias versões quanto à origem do girassol: México, Canadá, Estados Unidos e até mesmo o Brasil (Vrânceanu, 1977 citado por DALL´AGNOL, *et al.* 2005).

Nos últimos anos a produção mundial de girassol teve um significativo crescimento se comparado a outras culturas de oleaginosas, isto se deve pelas sementes de girassol serem ricas em óleo (aproximadamente 50%) (SALGIN *et al.* 2006). Atualmente o girassol é uma das principais culturas de oleaginosas cultivadas visando a produção de óleo principalmente para consumo humano (ZABANIOTOU *et al.* 2008).

A demanda mundial de óleo de girassol tem aumentado, em média, 1,8% ao ano, e no Brasil cresce em média 13%. Para suprir essa demanda o país importa o óleo, principalmente da Argentina (SMIDERLE *et al.* 2004).

No Brasil a industrialização do girassol é realizada por poucas indústrias de médio e grande porte, localizadas nos estados de Goiás, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul. O processamento das sementes de girassol visa atender principalmente a demanda de óleo (LAZZAROTTO *et al.* 2005).

Além do óleo, o girassol é aproveitado como matéria-prima pelas indústrias de alimentos e de ração animal. Na Europa, a farinha desengordurada e o concentrado protéico de girassol são usados na alimentação infantil e também na alimentação de animais domésticos, e ainda serve de base para temperos, doces, massas, entre outros produtos (LOPES, 2003).

De acordo com Carrão-Panizzi e Mandarino (2005), a composição química das sementes está totalmente relacionada às suas características de produção

como, local, clima, fertilizantes, tipo de solo e manejo. A composição centesimal média em base seca das sementes de girassol consiste de: 4,8 % de água, 24 % de proteína, 47,3 % de óleo, 19,9 % de carboidratos totais e 4 % de cinzas (Watt e Merril, 1979 citados por CARRÃO-PANIZZI e MANDARINO, 2005). As sementes de girassol ainda contém altos níveis de potássio (710 mg / 100g) e magnésio (390 mg / 100 g), e principalmente são ricas em ácidos graxos poliinsaturados aproximadamente 31 % (SKRBIC e FILIPCEV, 2008).

3.2 ÓLEO DE GIRASSOL

O óleo de girassol é obtido a partir das sementes de girassol e representa até 80% do seu valor econômico (ISOBE *et al.* 1992 citados por EVON *et al.* 2007).

Do ponto de vista químico é considerado um óleo saudável, por apresentar alto teor de ácidos graxos poliinsaturados o que pode auxiliar na redução dos níveis de colesterol no sangue (HUI, 1996; PIIRONEN *et al.* 2000), e na prevenção de doenças cardiovasculares, como a arteriosclerose (MANDARINO, 1992).

Segundo Freitas *et al.* (1998) o óleo de girassol apresenta ainda baixo teor de gorduras saturadas, aproximadamente 10 %, alto teor de gorduras poliinsaturadas em torno de 66 % e aproximadamente 24 % de gorduras monoinsaturadas.

De acordo com Mandarino (1992) a qualidade nutricional de um óleo está intimamente relacionada com sua composição em ácidos graxos, sendo considerado óleo de alto valor nutricional aquele que apresentar alto teor de ácidos graxos poliinsaturados que desempenham importantes funções no organismo humano. Devido a isso se ressalta a importância da ingestão de óleos vegetais ricos em ácidos graxos poliinsaturados, como o óleo de girassol, por exemplo.

3.2.1 Composição em Ácidos Graxos

Segundo Moretto e Fett (1998) os ácidos graxos podem ser encontrados na forma livre ou esterificados com o glicerol formando os triglicerídeos ou triacilgliceróis. Os ácidos graxos dividem-se em ácidos graxos saturados e ácidos graxos insaturados. O que difere os ácidos graxos um do outro é o comprimento da cadeia hidrocarbonada e o número e posição das duplas ligações. Os saturados são aqueles que não apresentam ligações duplas em suas cadeias, e os insaturados os que apresentam ligações duplas entre carbonos. Dentre os ácidos graxos insaturados os mais importantes são o linoléico, linolênico e o araquidônico.

No óleo de girassol o ácido graxo mais abundante é o linoléico, em torno de 70 %, também conhecido como ω-6, esse ácido graxo embora essencial ao desempenho das funções fisiológicas do organismo humano, não é sintetizado pelo mesmo, sendo por esse motivo dito essencial (MORETTO e FETT, 1998).

A composição em ácidos graxos do óleo de girassol está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Conteúdo em ácidos graxos do óleo de girassol

AG*	Ácido Graxo	g / 100 g
C12:0	Láurico	< 0,4
C14:0	Mirístico	< 0,5
C16:0	Palmítico	3,0 -10,0
C16:1	Palmitoléico	< 1,0
C18:0	Esteárico	1,0 - 10,0
C18:1	Oléico	14,0 - 35,0
C18:2	Linoléico	55,0 - 75,0
C18:3	Linolênico	< 0,3
C20:0	Araquídico	< 1,5
C22:0	Behênico	< 1,0
C24:0	Lignocérico	< 0,5

AG*: Indicação usada para ácidos graxos (número de carbonos: número de ligas duplas).
Fonte: BRASIL (1999).

A composição em ácidos graxos é afetada pela temperatura média durante o cultivo, isto é, quanto mais baixa a temperatura durante a época de maturação do grão no campo, maior será o teor de ácidos graxos poliinsaturados no óleo (BALLA *et al.* 1997).

Bruzzetti (1999) chama a atenção para uma dieta rica em ácidos graxos poliinsaturados que favorece o aumento das proteínas de alta densidade (HDL), auxilia na redução das proteínas de baixa densidade (LDL), e na redução do colesterol plasmático, prevenindo problemas cardiovasculares, uma vez que o óleo de girassol extraído a frio vem sendo usado no tratamento da esclerose múltipla.

Os ácidos graxos livres também servem como parâmetro para o controle do processo de degradação dos óleos vegetais na estocagem em diferentes condições de temperatura, oxigenação e luz e também na degradação de óleos utilizados para preparar alimentos (SEÑORÁNS e IBAÑEZ, 2002).

3.2.2 Deterioração de Óleos

De acordo com Quinteiro e Vianni (1985) a principal causa da deterioração de óleos é conhecida como rancidez, caracterizada pelo desenvolvimento de odores e sabores estranhos. A deterioração de óleos pode causar ainda, perda de cor, inativação de vitaminas, perda do valor nutritivo, reduzindo assim a qualidade e vida-de-prateleira do produto, causando a conseqüente rejeição (FRANKEL e HUANG, 1994; St. ANGELO, 1996).

Os óleos podem deteriorar quando são processados ou estocados inadequadamente, sendo que a principal reação de decomposição de óleos é a oxidação. A oxidação de óleos ocorre por um mecanismo de radicais livres, inicialmente caracterizado por aparecimento de sabor e odor desagradável atingindo cheiro e sabor ranço (GENNARO *et al.* 1998).

A rancificação de óleos pode ser classificada como rancidez hidrolítica, e rancidez oxidativa. Segundo Hamilton (1983), a rancidez hidrolítica resulta da hidrólise da molécula de triglicerídeo, com formação de glicerol e ácidos graxos livres, promovida por umidade e catalisada por lipases, que são enzimas que podem estar presente nas oleaginosas, nos alimentos ou ainda microbianas.

Na rancificação oxidativa as alterações são iniciadas por espécies reativas do oxigênio, que levam a formação de produtos primários e secundários, resultando na alteração dos principais parâmetros de controle de qualidade, como cor, sabor, aroma e valor nutritivo, afetando a adequação ao consumo (NOGALA-KALUCKA *et al.* 2005).

Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação dos lipídios, os mais importantes são a presença de insaturação nos ácidos graxos, temperatura, presença de luz, antioxidantes, pró-oxidantes, como metais e clorofila, por exemplo, enzimas, metalproteínas, microrganismos e condições de armazenamento (NAWAR, 1985).

De acordo com Gliszczynska-Swiglo e Sikorska (2004) a rancificação dos óleos é considerada um dos problemas mais sérios na indústria de alimentos, como visto, esta rancificação pode ser originada da oxidação de ácidos graxos poliinsaturados. A presença de antioxidantes naturais presentes no óleo pode reduzir este efeito (FRANKEL, 1996).

3.2.3 Antioxidantes Presentes no Óleo de Girassol

Segundo Cheung *et al.* (2003) antioxidantes são substâncias capazes de retardar a reação de oxidação. A atividade antioxidante pode ser resultado de uma ligação específica com radicais livres reativos, com compostos contendo oxigênio ou uma ação quelante de metais. Essas substâncias encontram-se presentes naturalmente em óleos de origem vegetal e incluem os tocoferóis, proteínas, enzimas e uma série de pequenas moléculas.

Os antioxidantes são classificados em dois grupos: os antioxidantes naturais, representados pelos tocoferóis e os antioxidantes sintéticos, representados por Hidroxi-butil-anisol (BHA), t-Butil-hidroxihidroquinona (BHT) e t-Butil-hidroquinona (TBHQ) (GONZÁLEZ *et al.* 1998). Esses antioxidantes sintéticos são amplamente usados na indústria de alimentos porque são efetivos e possuem custo mais baixo que os antioxidantes naturais. Porém sua segurança tem sido questionada, os antioxidantes BHA e o BHT estão relacionados à carcinogênese (SUJA *et al.* 2004) e a adição do antioxidante TBHQ foi proibida na Europa. O uso de antioxidantes sintéticos é controlado por órgãos governamentais através do controle sobre o uso de aditivos alimentares. Os regulamentos quanto aos níveis permitidos variam para cada país (GONZÁLEZ *et al.* 1998).

Devido aos problemas com os antioxidantes sintéticos, o interesse nos antioxidantes naturais vem aumentando, pois, presume-se que antioxidantes naturais sejam mais seguros, já que estão presentes nos alimentos, como os óleos

de origem vegetal, por exemplo. Antioxidantes naturais em alimentos podem ter claros benefícios, pois apresentam efeitos anticarcinogênicos e inibem as reações de oxidação biológica prejudicial ao organismo humano (FRANKEL, 1996; YU *et al.* 2002).

Por outro lado, antioxidantes naturais ajudam a manter a qualidade de óleos e produtos alimentícios através da inibição de processos oxidativos (HEINONEN *et al.* 1997).

A vitamina E é um importante antioxidante natural em alimentos, principalmente nos alimentos ricos em ácidos graxos poliinsaturados (CARLUCCI *et al.* 2001) , como o óleo de girassol, por exemplo.

Segundo Mandarino (1992) além da vitamina E ter ação antioxidante no óleo de girassol, em pequenas quantidades outros compostos presentes na fração insaponificável do óleo também são importantes do ponto de vista da estabilidade de óleos vegetais. Destacam-se os esteróis, os fosfolipídios que atuam como antioxidantes e o β-caroteno que é capaz de aumentar a estabilidade dos óleos vegetais frente à luz.

A vitamina E é composta por oito compostos químicos: α, β, γ, e δ-tocoferóis e α, β, γ, e δ-tocotrienóis (CARLUCCI *et al.* 2001). E cada uma dessas formas tem diferente potencial biológico. O α–tocoferol representa a maior parte da vitamina E *in vivo* e exerce a maior atividade biológica (DIAZ *et al.* 2004).

De acordo com Yasukazu *et al.* (2003) e Diaz *et al.* (2004) para produtos contendo óleos vegetais, a atividade de vitamina E diminui, enquanto a atividade antioxidante aumenta na ordem α, β, γ, e δ-tocoferóis. Pesquisadores demonstram que o α–tocoferol age como um prooxidante quando presente em altas concentrações em lipídios autoxidáveis, enquanto que o γ–tocoferol mostra possuir maior potencial antioxidante quando comparado ao α–tocoferol. Recentemente foi constatado que, especialmente em altas temperaturas, maiores que 100 °C, o δ-tocoferol é o antioxidante mais ativo (ISNARDY *et al.* 2003).

Sementes de girassol possuem quantidades apreciáveis de vitamina E em torno de 37,8 mg / 100g (SKRBIC e FILIPCEV, 2008). Já o óleo de girassol possui em torno de 45 mg / 100g (PIIRONEN, *et al.* 2000).

3.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

3.3.1 Métodos Convencionais de Extração

Tradicionalmente os métodos para extração de óleo a partir de sementes oleaginosas são o método de prensagem e o método de extração com solvente (Soxhlet), ou a combinação de ambos os métodos (MORETTO e FETT, 1998).

O processo de extração por prensa mecânica realiza o esmagamento das sementes removendo parcialmente o óleo. Este procedimento pode ser precedido de um aquecimento controlado dos grãos, visando assim aumentar o rendimento de extração. O rendimento em óleo varia de acordo com o tipo de matéria-prima. No caso do girassol, o processo de prensagem a frio consegue transformar em óleo cerca de 25 a 33 % do peso inicial das sementes (MORETTO e FETT, 1998; TURATTI, 2000; PORTAS, 2001; KARTIKA, *et al.* 2006).

Na extração de óleos vegetais com solvente (Soxhlet), as sementes são extraídas com solventes apolares com ponto de ebulição até 70 °C (MORETTO e FETT, 1998). Temperaturas mais altas que 70 °C pode ocasionar a formação de ácidos graxos livres, devido à quebra de ligações entre ácidos graxos e o glicerol. A extração em Soxhlet é realizada geralmente com o solvente n-hexano, e por aproximadamente 20 horas (GÓMEZ *et al.* 1996). O rendimento de óleo extraído médio para as sementes de girassol utilizando este método é de 41,26 % (Watt e Merril, 1979 citados por CARRÃO-PANIZZI e MANDARINO, 2005). Ainda utilizando o método Soxhlet, Kiriamiti *et al.* (2001) obteve 42,55 % de rendimento de óleo de sementes de girassol.

Os processos industriais para a produção de óleo consistem de quatro principais estágios: trituração, prensagem, extração com utilização de solvente e refinação (ISOBE *et al.* 1992; ROSENTHAL *et al.* 1996). Industrialmente os grãos de girassol passam por procedimento de limpeza, então são secos e descascados, são prensados e em seguida passam pelo de extração por solvente, normalmente o n-hexano, em extratores apropriados e seguros. O produto assim obtido é refinado através de diferentes tratamentos que incluem a degomagem, a neutralização, o branqueamento e a desodorização (TURATTI, 2000; PORTAS, 2001). Este método

é muito eficiente, porém requer equipamentos complexos e pessoal treinado, existe ainda a exigência de muitos equipamentos de segurança em plantas de extração de óleo por solvente para evitar incêndios, já que o os solventes normalmente utilizados são altamente inflamáveis (PIGHINELLI, 2007).

3.3.2 Extração com Fluido Supercrítico (SFE)

Fluido supercrítico é definido como qualquer substância cuja temperatura e pressão, ambas simultaneamente, estejam acima do ponto crítico. O ponto crítico é definido a partir do diagrama de fases de uma substância pura, e está representado pela Figura 1.

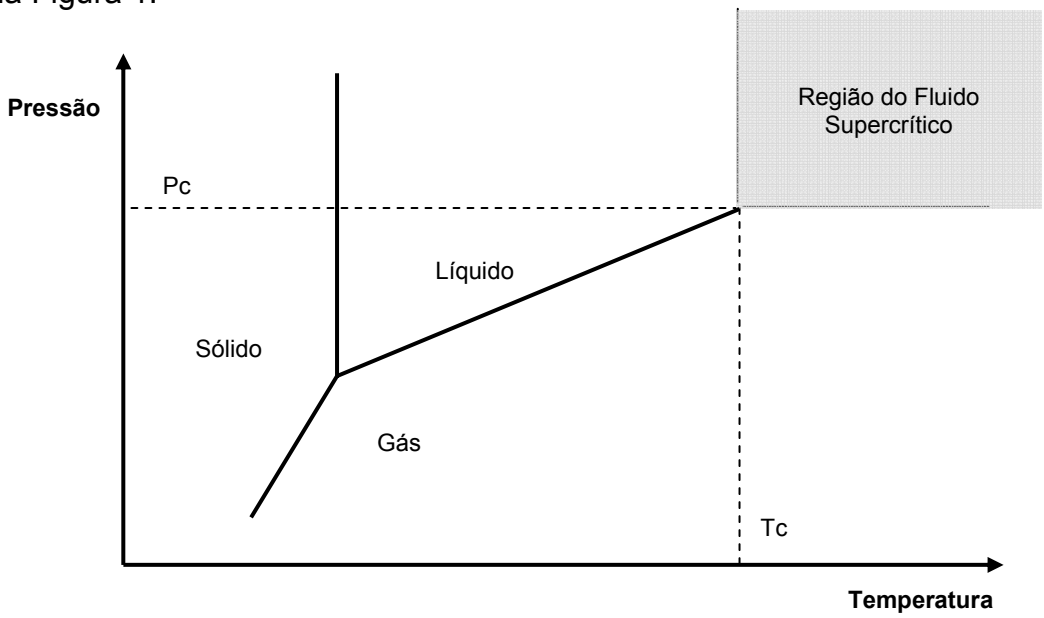


Figura 1 - Diagrama genérico de fases de uma substância

A temperatura crítica de um gás é a temperatura acima da qual o gás não pode mais ser liquefeito, independentemente do quanto se eleve a pressão. Nesse estado ocorre a formação de uma névoa densa, na qual as fases líquida e gasosa não podem ser distinguidas. Esta fase possui características intermediárias entre líquido e gás. Possui alta permeabilidade como a dos gases, e densidade e poder de solvatação dos líquidos (BRUNETTI *et al.* 1985; MCHUGH e KRUKONIS, 1994; LANÇAS, 2002; FREITAS *et al.* 2008).

Devido às propriedades dos fluidos supercríticos, como a alta difusividade e baixa viscosidade, ocorre um aumento do poder de difusão do fluido na matriz. A

facilidade de difusão aliada à densidade alta do fluido, melhora a solvatação da matriz pelas moléculas do fluido e, portanto aumenta a transferência de massa entre a matriz e o fluido, permitindo desta maneira extrações mais eficientes, utilizando volume menor de solvente e tempo menor de extração se comparado aos processos de extração convencional (LOU *et al.* 1993; MCHUGH e KRUKONIS, 1994).

A extração com fluido supercrítico (SFE), do inglês *Supercritical Fluid Extraction*, se corretamente planejada, permite o isolamento seletivo de classes de compostos, evitando a necessidade de etapas adicionais de purificação dos extratos, além do que é uma técnica de grande simplicidade, envolvendo poucas etapas e com um rendimento superior às técnicas convencionais em tempo inferior de extração. A extração com fluidos supercríticos ainda torna-se vantajosa em relação aos solventes líquidos comumente utilizados, pois apresenta:

1. Ausência de resíduos do solvente nos produtos;
2. Uma variedade maior de solventes pode ser utilizada, já que as características básicas da extração supercrítica devem-se, além das propriedades do solvente, às condições termodinâmicas;
3. A seletividade de um dado soluto, em uma solução do solvente, pode ser controlada, manipulando-se a densidade do solvente ou ainda, adicionando-se um co-solvente (REVERCHON e OSSÉO, 1994; LANÇAS, *et al.* 1997).

Uma das limitações do uso da extração com fluido supercrítico é o elevado custo dos equipamentos disponíveis comercialmente quando comparados a sistemas convencionais como, por exemplo, o tipo Sohxlet de extração (LANÇAS, 2002).

3.3.2.1 Solventes utilizados na extração supercrítica

Para a aplicação da tecnologia supercrítica, existe uma série de substâncias que podem ser usadas como fluido supercrítico, de acordo com Hierro (1994), a Tabela 2 apresenta alguns exemplos de substâncias que podem ser utilizadas como fluidos supercríticos, e sua respectiva temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c).

Tabela 2 – Alguns dos solventes mais utilizados na extração supercrítica

Substância	T_c (ºC)	P_c (Mpa)
CO_2	**31**	**7,29**
Água	374	21,72
Metano	-82	4,54
Etano	32	4,82
Propano	**97**	**4,19**
Pentano	197	3,33
Etileno	9	4,97
Tolueno	319	4,06
Metanol	240	7,99
Etanol	241	6,06
Acetona	235	4,64
Éter etílico	194	3,59

Dentre todos os fluidos que podem ser utilizados como solvente, em estado supercrítico, o mais usado é o CO_2, pois ele apresenta ponto crítico em condições relativamente brandas temperatura crítica de 31 °C e pressão crítica de 7,29 MPa. Além disso, é atóxico, não-inflamável, é fácil de ser obtido e a baixo custo, é facilmente separado do soluto e de fácil reciclo após o uso e despressurização, e não causa danos ambientais (EGGERS *et al.* 1985; REVERCHON e OSSÉO, 1994; HIERRO, 1994).

Outros gases além do CO_2 podem ser usados como solventes na extração supercrítica, porém, por apresentarem custos mais elevados, toxicidade, inflamabilidade, entre outras razões são pouco utilizados (MAUL *et al.* 1998; ILLÉS *et al.* 2000).

Estudos mostram que o propano em condições subcríticas também tem sido utilizado para extração de produtos naturais. Embora não apresente muitas das qualidades do dióxido de carbono, em algumas situações, poderia ser um solvente melhor para extração de óleos e produtos naturais. O propano é relativamente barato e não deixa resíduo tóxico. Além disso, as pressões envolvidas na extração de óleo utilizando propano são mais baixas do que aquelas na extração de óleos vegetais com CO_2 supercrítico, e a solubilidade de óleos vegetais em CO_2 supercrítico é baixa se comparada a solubilidade em propano, pois o propano líquido ou pressurizado, é completamente miscível no óleo a temperatura ambiente. Do ponto de vista econômico, processos com baixas pressões e temperaturas, podem reduzir custos na extração, com alto rendimento, em menor tempo, e

conseqüentemente menor consumo de solvente, é possível otimizar o processo e obter-se uma ótima condição (ILLÉS *et al.* 1997; ILLÉS *et al.* 2000; BRAVI *et al.* 2002; HEGEL *et al.* 2007; CORSO, 2008; FREITAS *et al.* 2008; PEDERSSETTI, 2008).

3.4 ESTUDOS RECENTES SOBRE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS COM FLUIDOS SUB E SUPERCRÍTICOS

Existem na literatura uma grande quantidade de trabalhos que investigam a extração de óleos vegetais usando como solvente o CO_2 em condições supercríticas (FRIEDRICH *et al.* (1982); FILIPPI (1982); FRIEDRICH *et al.* (1984); LI e HARTLAND (1992); TEMELLI (1992); LANÇAS *et al.* (1994); SOVOVÁ (1994); GOMEZ *et al.* (1995); COCERO E CALVO (1996); DUNFORD e TEMELLI (1997); KING *et al.* (1997); REZENDE e MACIEL-FILHO (1998); ARAÚJO *et al.* (2000); BOSS (2000); SANTOS, *et al.* (2000); SANTOS, (2000); ODABASI e BALABAN (2002); HU *et al.* (2004); SOUZA *et al.* (2004); VALLE *et al.* (2004); ZIZOVIC *et al.* (2006); HEGEL *et al.* (2007); MACHMUDAH *et al.* (2007); FREITAS *et al.* (2008); SOUZA *et al.* (2008); são alguns exemplos) devido a alta qualidade do produto obtido e não sendo necessários processos de refinos posteriores (LIST *et al.* 1984 citados por BRAVI *et al.* 2002). No entanto, não é o propósito deste trabalho apresentar uma extensa revisão bibliográfica sobre esse vasto assunto. Serão discutidos apenas os trabalhos referidos à extração de óleos vegetais que avaliaram o uso do CO_2 em condições supercríticas e subcríticas, e o propano em condições subcríticas. Além dos trabalhos de extração envolvendo o óleo de girassol.

3.4.1 Extrações de Óleos Vegetais Comparando CO_2 e Propano

ILLÉS *et al.* (1997) estudaram a extração de óleo de sementes de rosa mosqueta utilizando como solventes o CO_2, a mistura CO_2 + propano, e propano em condições sub e supercríticas. Para o CO_2 supercrítico utilizaram temperatura de 35 e 55 °C e pressões de 100 a 400 bar. Para a mistura CO_2 + propano em condições

subcríticas foram empregadas temperatura de 28 °C e pressões de 80, 100 e 120 bar. Para o solvente propano subcrítico utilizaram temperatura de 25 °C e pressões de 50 e 80 bar. Observaram que não houve nenhuma mudança significativa na composição em ácidos graxos do óleo de rosa mosqueta em função das condições que foram submetidas as extrações. As condições empregadas pelos autores mostraram-se eficientes na obtenção do óleo de rosa mosqueta. Ainda, evidenciaram que os métodos de extração sub e supercríticos, em especial o método que utilizou o propano como solvente, é mais eficiente na extração de vitaminas e antioxidantes, quando comparados ao método de extração convencional Soxhlet.

ILLÉS *et al.* (2000) estudaram a extração de óleo de sementes de coentro com CO_2 e propano como solventes, em condições sub e supercríticas. Para o CO_2 supercrítico utilizaram temperatura de 35 ºC e pressões de 200 e 300 bar e para o propano subcrítico utilizaram temperatura de 25 ºC e pressões de 50, 80 e 100 bar. Os autores verificaram que o propano apresentou poder de solvatação muito maior do que do CO_2.

HAMDAN *et al.* (2007) estudaram o efeito das condições de extração de óleo de cardomomo com CO_2 supercrítico e propano subcrítico, na qualidade do óleo. Para o CO_2 supercrítico foram utilizadas temperaturas de 308 e 328 K, e pressões de 10 e 30 MPa; para CO_2 subcrítico os ensaios foram realizados na temperatura de 298 K e pressões de 8 e 10 MPa; e no caso do propano subcrítico foi utilizada temperatura de 298 K e pressões de 2 e 5 MPa. Os autores verificaram que o propano em condições subcríticas teve maior capacidade de extração do óleo das sementes de cardomomo, apresentando uma menor fração solvente/óleo e óleo com melhores atributos de qualidade. Concluíram que os custos da extração podem ser reduzidos consideravelmente ao utilizar o propano em condições subcríticas.

CORSO (2008) estudou a extração do óleo de gergelim utilizando CO_2 supercrítico e propano subcrítico como solventes. Para o CO_2 utilizou temperaturas de 40, 50 e 60 ºC e de pressões de 19, 22 e 25 MPa; para o propano utilizou temperaturas de 30, 45 e 60 ºC e de pressões de 8, 10 e 12 MPa. Verificou que as condições de extração não modificaram a composição em ácidos graxos do óleo de gergelim, e que o propano apresentou maior poder de solvatação do óleo de gergelim se comparado ao CO_2, e ao método tradicional de extração Soxhlet. Ainda

a extração com propano atingiu alto rendimento de extração com tempo muito inferior aos tempos de extração com CO_2 e n-hexano.

FREITAS *et al.* (2008) realizaram a extração de óleo de sementes de uva com CO_2 e propano comprimidos, comparando rendimento e características químicas de compostos do glicerol livre. Os experimentos foram realizados em temperaturas de 30 a 60 °C, e pressões de 60 a 254 bar. Devido a maior solubilidade do óleo de uva em propano subcrítico as quantidades de óleo extraídos foram superiores aos obtidos em CO_2 supercrítico e em menor tempo de extração. Constataram que em relação ao CO_2 comprimido, a temperatura e a densidade mostraram efeito positivo no rendimento da extração. Quanto às características químicas, observaram que o óleo obtido com propano apresentou menores concentrações de compostos do glicerol livres do que o extraído com CO_2.

PEDERSSETTI (2008) estudou a extração do óleo de canola utilizando CO_2 em condições supercríticas e propano em condições subcríticas. Utilizou temperaturas para o CO_2 supercrítico de 40, 50 e 60 ºC e pressões de 20, 22,5 e 25 MPa; para o propano subcrítico temperaturas de 30, 45 e 60 ºC e pressões de 8, 10 e 12 MPa. Verificou que as condições de extração não modificaram a composição em ácidos graxos do óleo de canola, e que o propano apresentou maior poder de solvatação do óleo de canola quando comparado ao CO_2, e ao método tradicional de extração que utilizou n-hexano como solvente. A extração com propano obteve uma quantidade de óleo superior em tempo de extração muito inferior aos tempos de extração usando CO_2 supercrítico mostrando ser a melhor opção para a extração do óleo de canola.

3.4.2 Extrações de Óleo de Girassol

PERRUT *et al.* (1997) extraíram óleo de sementes de girassol com CO_2 supercrítico. Os experimentos foram realizados em escala laboratorial de volume 0,15 x 10^{-3} m^3 e em uma planta piloto de volume 1,5 x 10^{-3} m^3. Usaram pressão de 280 bar, temperatura de 40 °C e vazão entre 5 e 45 kg de CO_2/h. Para estudar a influência da matriz vegetal na taxa de extração, um experimento de re-extração foi realizada na escala piloto. E desenvolveram um modelo matemático do processo supercrítico de extração com base nas evidências experimentais. Os autores

concluíram que a quantidade de óleo extraída usando CO_2 supercrítico é fortemente dependente da vazão mássica empregada sendo que as condições de equilíbrio de fase são fatores determinates.

KIRIAMITI *et al.* (2001) estudaram a extração do óleo de girassol utilizando CO_2 supercrítico como solvente. Os experimentos foram realizados com pressão de 250 bar, e em temperaturas de 40 e 60 °C, vazão do CO_2 de 1,4 e 3,02 kg/h e tamanho médio de partícula de 0,25 e 1,25 mm. Verificaram que a taxa de extração não depende da vazão, e que no início do processo a taxa de extração é controlada pela solubilidade. Ainda verificaram que na temperatura de 40 °C e com partículas menores (0,25 mm) houve um aumento na taxa de extração. Foram empregados modelos matemáticos de *Shrinking Corel Model* (SCM), de *Desorption-Dissolution-Diffusion Model* (DDDM) e de Sovová. O modelo de Sovová (1994) foi o mais adequado.

BRAVI *et al.* (2002) propuseram um processo contínuo de extração do óleo de girassol usando o CO_2 supercrítico como solvente. A unidade de extração empregada pelos autores consiste de até 5 vasos de extração, um vaso de separação e 3 vasos recuperadores de CO_2. Foi realizado um estudo de viabilidade econômica tendo como função objetivo o custo do quilo de óleo de girassol produzido. O custo de produção do quilo de óleo de girassol calculado foi de 0,67 E/kg.

HEGEL *et al.* (2006) investigaram experimentalmente o equilíbrio de fases do sistema óleo de girassol + propano + CO_2 e o efeito da concentração de CO_2 na eminência do fenômeno de equilíbrio líquido-líquido em misturas ternárias com propano e óleo. A criteriosa seleção de temperatura e pressão de operação realizada pelos autores permitiu obter a completa miscibilidade com o óleo de girassol para as misturas solventes propano condensado + CO_2. O modelo matemático (GC-EOS) foi usado para obter a figura qualitativa do efeito do CO_2 na eminência do equilíbrio líquido-líquido para o sistema propano + CO_2 + óleo de girassol.

SALGIN *et al.* (2006) estudaram rendimento e a taxa de extração do óleo de girassol em função da pressão, da temperatura, da vazão e do tamanho de partícula utilizando o CO_2 supercrítico como solvente. Foram realizados experimentos de extração nas pressões de 20 a 60 MPa, temperaturas de 313, 333 e 353 K, vazão de

1 a 6 cm^3 de CO_2/min, e partículas com diâmetros de 0,23, 0,55, 1,09 e 2,18 mm. O processo de extração foi representado pelo modelo matemático *Shrinking Corel Model* (SCM). Foi verificado que o rendimento da extração é proporcional ao tempo nos instantes iniciais da extração e que o processo de extração é limitado pela solubilidade do soluto no CO_2 supercrítico. Verificou-se ainda que a taxa de extração aumenta com o acréscimo da pressão devido a solubilidade do óleo aumentar com a pressão. A partir do modelo proposto foram calculadas a solubilidade do óleo com CO_2 supercrítico (C_{sat}) e a difusividade efetiva (D_e).

HEGEL *et al.* (2007) extraíram óleo de sementes de girassol, rosa mosqueta e de soja, empregando como solvente misturas de CO_2 + propano em condições de miscibilidade parcial ou completa com o óleo. Foi averiguado o comportamento do equilíbrio de fases nas extrações usando diferentes concentrações de CO_2. Verificou-se que a taxa de extração aumenta com a diminuição da concentração de CO_2 na mistura solvente, mesmo na região de miscibilidade completa entre o solvente e o óleo. Os autores demonstraram que extrações que utilizam mistura dos solventes CO_2 + propano são atrativas do ponto de vista da seletividade, segurança e poder de solvatação.

Os estudos citados têm grande importância na otimização do processo de extração de óleos vegetais, tendo como principal enfoque avaliar diferentes condições de extração e determinar condições ótimas e modelos matemáticos capazes de serem reproduzidos em escala industrial.

Para os trabalhos realizados que utilizaram o solvente propano, nota-se que este solvente mostrou ter propriedades excelentes de solvatação de óleos vegetais, o que proporcionou rendimentos de extração elevados e cinéticas de extração mais rápidas quando comparado ao solvente CO_2 muito utilizado neste tipo de extração. Porém não foram encontrados na literatura até o presente momento estudos que empregam o solvente propano puro para extração do óleo de girassol.

Visando complementar as informações já contidas na literatura e considerando a importância dos processos de extração com fluidos sub e supercríticos. No presente trabalho optou-se por investigar a extração do óleo a partir de sementes de girassol empregando como solvente o propano em condições subcríticas, CO_2 em condições supercríticas e também o n-hexano.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Sementes de Girassol

As sementes de girassol utilizadas neste trabalho foram da variedade Catissol, desenvolvida pela empresa CATI de São Paulo, plantadas no dia 05 de março de 2007, e colhidas em 30 de julho de 2007. Foram adquiridas na propriedade rural do senhor Alceu Gatelli, localizada no oeste no Paraná no município de Santa Helena que localiza-se a uma latitude 24°51'37" sul e a uma longitude 54°19'58" oeste, estando a uma altitude de 258 metros.

4.1.2 Gases, Reagentes e Padrões

Nos experimentos de extração foram utilizados os o dióxido de carbono (99,8% pureza), o propano (99,5% pureza) proveniente da AGA (Brasil) e o solvente orgânico n-hexano grau P.A. da marca Cinética.

Os reagentes utilizados para a reação de derivatização foram NaOH (Quimex), Metanol (Merck), tri-fluoreto de boro em metanol (BF_3/MeOH) (Riedel-Dehaen), NaCl (Synth) e Na_2SO_4 anidro (F Maia).

Nas análises de quantificação de ácidos graxos por cromatografia gasosa foram usados os gases nitrogênio (99,9% pureza) e hidrogênio (99,9% pureza) provenientes da White Martins (Brasil), os padrões empregados foram os seguintes: 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.

Nas análises de estabilidade oxidativa utilizando o DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) foram usados o oxigênio (99,9% pureza) e nitrogênio (99,9% pureza) provenientes da White Martins (Brasil).

Na análise de vitamina E foram utilizados os seguintes reagentes, Metanol (Merck), Acetonitrila (JT Baker), isopropanol (Mallinckrodt Baker) todos grau de pureza HPLC, e o padrão de α-tocoferol (Sigma-Aldrich).

Os reagentes químicos utilizados para análise de proteína da semente e da torta foram: o sulfato de potássio P.A.(Synth),o sulfato de cobre penta hidratado P.A. (Dinâmica), o hidróxido de sódio P. A. (Nuclear), o ácido bórico P.A. (Cinética química), o indicador vermelho de metila P.A. (Reagen), o indicador verde de bromocresol P.A. (Nuclear) e o ácido sulfúrico P.A. (Impex).

Não foram realizados nenhum tratamento físico ou químico prévio nos reagentes, padrões e gases adquiridos.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Determinação da Composição Centesimal das Sementes

4.2.1.1 Umidade

O método utilizado para determinação da umidade das sementes de girassol é descrito em BRASIL (1992). Inicialmente foram pesadas em triplicata aproximadamente 5 g de amostra, utilizando balança analítica da marca Marte, modelo Am220, em placa de *Petri*, então colocadas em estufa da marca Nova Ética, modelo 400/4ND, a temperatura de 105 °C com precisão de $\pm$ 2 °C, durante 24 horas. Posteriormente, as placas de *Petri* foram retiradas da estufa e colocadas diretamente em dessecador com sílica gel, até que se atingisse a temperatura ambiente. Em seguida as placas contendo as amostras foram novamente pesadas e foi determinado o percentual de umidade.

4.2.1.2 Proteína

A determinação do teor de proteínas das sementes de girassol foi determinado em duplicata utilizando o método de Kjeldahl descrito por PEARSON (1986).

Inicialmente foi realizada a digestão ácida com ácido sulfúrico usando um equipamento bloco digestor da marca Solab, a temperatura de 300 °C. Posteriormente, as amostras foram destiladas em um destilador da marca Tecnal, modelo TE036/1. Em seguida, titulou-se o destilado com ácido sulfúrico 0,1 N determinando-se o nitrogênio total. O percentual de proteína do produto foi determinado indiretamente pelo percentual de nitrogênio aplicando o fator geral 6,25.

4.2.1.3 Lipídios

O teor de lipídios das sementes de girassol foi determinado pela extração com solvente n-hexano utilizando o extrator Soxhlet da marca Vidrolabor. O método

utilizado para a realização desta análise foi AOAC (1995). A análise de lipídios foi realizada em triplicata. Inicialmente aproximadamente 15 g de amostra foram transferidas para cartuchos de papel filtro Whatman n° 2, e então colocados no extrator de Soxhlet. Estes foram acoplados a balões de vidro de massa conhecida e devidamente identificados. Foi realizada a extração exaustiva das amostras por tempo superior a 20 horas. Então o solvente foi completamente evaporado e a massa do balão com óleo foi determinada e finalmente o teor de lipídios foi calculado.

4.2.1.4 Resíduo Mineral Fixo

O método ADOLFO LUTZ (1976) foi utilizado para a determinação do resíduo mineral fixo das sementes de girassol. Aproximadamente 5 g de amostra foram pesadas em cápsula de porcelana de massa conhecida, após ser aquecida em mufla e resfriada em dessecador até a temperatura ambiente, as cápsulas contendo amostra foram novamente levadas a mufla a temperatura de 550 °C durante 4 horas, então foram resfriadas em dessecador até que se atingisse a temperatura ambiente e foi medida a massa. A operação de incineração, resfriamento e medida de massa foi repetido até o peso se manter constante.

4.2.1.5 Carboidratos

O teor de carboidratos das sementes de girassol foi determinado usando o método oficial da AOAC (1997). A partir do conhecimento da Massa de umidade (Mu), Massa de proteína (Mp), Massa de lipídios (Ml) e Massa de resíduo mineral fixo ($Mrmf$), obtém-se a massa do carboidrato (Mc) empregando a seguinte equação:

$$Mc = Mu - Mp - Ml - Mrmf \quad (1)$$

4.2.2 Preparação da Amostra

As sementes de girassol após a colheita passaram por um processo de limpeza para a eliminação de impurezas. Em seguida, as cascas foram separadas das sementes. As sementes foram secas em estufa da marca Nova Ética e modelo 400/4ND, com circulação de ar a temperatura de 45 °C durante 12 horas. A cada hora retiravam-se as sementes da estufa e media-se a massa de amostra. Esse procedimento foi repetido durante 12 horas até que mantivesse o peso constante. Desta forma, obteve-se a curva de secagem. Após o procedimento de secagem as sementes foram moídas e peneiradas a granulometria média de 0,50 mm, e estocadas em dessecador até o momento das extrações.

4.2.3 Determinação de Umidade

A umidade das sementes de girassol foi determinada, após as mesmas terem passado pelo procedimentos preparatório de secagem, de moagem e de peneiramento, para a realização do procedimento de extração. O método para determinação da umidade foi BRASIL (1992).

4.2.4 Determinação do Diâmetro Médio de Partículas

O diâmetro médio das partículas foi determinado usando a técnica de microscopia em um microscópio da marca Olympus, modelo BX41 CoolSNAP-Procf Color, o software utilizado foi o Image-Pro Plus. Esta análise foi realizada no Laboratório de processo de Separação III da Universidade Estadual de Maringá - PR.

As partículas foram depositadas e espalhadas em uma lâmina de vidro de maneira que ficassem separadas uma das outras. A lâmina foi colocada no microscópio sendo que cada partícula foi fotografada e seus diâmetros foram medidos usando o software Image-Pro Plus. Os dados foram transferidos e tratados no software STATISTICA 7.0 determinando-se o diâmetro médio das partículas.

4.2.5 Planejamento Experimental

Com o intuito de se obter uma razão máxima entre a massa de óleo de girassol extraída e a massa de solvente utilizado, optou-se por um delineamento experimental.

O planejamento experimental usado foi um fatorial 2^2 completo com triplicata no ponto central, com duas variáveis independentes, a temperatura e a pressão. No total foram obtidos sete pontos experimentais para cada solvente (CO_2 supercrítico e propano subcrítico). As variáveis independentes foram codificadas da seguinte maneira: -1; 0; +1, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central

Condição de Extração	Nível					
	CO_2			Propano		
	-1	0	1	-1	0	1
Temperatura (°C)	40	50	60	30	45	60
Pressão (MPa)	19	22	25	8	10	12

Este tipo de planejamento gera um modelo linear em relação aos parâmetros como apresentado na equação a seguir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1.X_1 + \beta_2.X_2 + \beta_{12}.X_1.X_2 \qquad (2)$$

Sendo que Y é a resposta sob investigação, neste caso, razão entre a massa de óleo extraída e massa de solvente usado, X é o fator que representa a variável experimental controlada, que neste trabalho foram a temperatura (T) e a pressão (P). Sendo X_1 = T e X_2 = P, β_0 representa o termo independente (valor da resposta quando as variáveis independentes são mantidas em seus níveis médios); β_1 e β_2 representam os coeficientes das variáveis X_1 e X_2; β_{12} representa o coeficiente da interação das duas variáveis experimentais $X_1.X_2$.

4.2.6 Processos de Extração do Óleo

4.2.6.1 Extração com Solvente orgânico

A extração usando solvente orgânico foi realizada no equipamento Soxhlet (Vidrolabor). A Figura 2 apresenta uma forma esquemática do Soxhlet utilizado na extração de óleo de sementes de girassol. A quantidade de sementes de girassol usada nos ensaios foi de 15 gramas. O solvente orgânico usado foi o n-hexano, com um tempo de extração de 20 horas. A metodologia empregada está de acordo com o método oficial da AOAC 920.39 (AOAC, 1995).

Figura 2 - Esquema do extrator de Soxhlet utilizado na extração do óleo de sementes de girassol

Os experimentos de extração usando solvente orgânico foram realizados na UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Unidade de Medianeira.

4.2.6.2 Equipamento e Procedimento de Extração com CO_2 supercrítico e Propano subcrítico

Na Figura 3 é apresentada uma foto do módulo experimental utilizado nas extrações empregando fluidos pressurizados. O módulo experimental consiste basicamente de um reservatório de solvente, dois banhos termostáticos, uma bomba seringa de marca Isco (modelo 500D), um extrator de aço inox com capacidade de

53,4 cm^3, com 2,0 cm de diâmetro e 17,0 cm de altura, uma válvula micrométrica, um termorregulador, marca Tholz (modelo CTM-04), e um recipiente de vidro coletor.

Figura 3 – Módulo experimental (A – reservatório de solvente; B – bomba seringa de pressurização; C – extrator; D – termorregulador; E – válvula micrométrica; F - frasco coletor; G, H – banhos termostáticos)

Inicialmente carregava-se o extrator de aço inox com 20 g de sementes moídas com granulometria e umidade conhecidas.

Posteriormente, ajustava-se a temperatura e pressão do extrator para as condições desejadas. Em seguida, abria-se a válvula micrométrica em uma vazão desejada onde ocorria a despressurização, extração e separação do solvente e óleo. O óleo extraído era coletado em intervalos de tempo pré-definidos em um frasco de vidro de massa conhecida. A cada intervalo de tempo determinava-se a massa de óleo extraída.

O controle da temperatura do extrator era realizado por banho termostatizado de marca Quimis (modelo Q214M2). O solvente era pressurizado via bomba tipo seringa com a temperatura controlada via banho termostatizado da marca Tecnal (modelo TE-184).

Para as extrações usando o CO_2 supercrítico, a massa de óleo extraída era determinada em balança analítica da marca Marte (modelo AM-220) a cada 30 minutos para uma vazão de 3 mL/min. Este procedimento foi executado até que não houvesse uma variação significativa da massa de óleo. Para as extrações com propano subcrítico, a massa foi determinada a cada 3 minutos nos primeiros 15 minutos, e a cada 5 minutos até que se atingisse 40 minutos numa vazão de 0,8 mL/min.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia Supercrítica do Departamento de Engenharia Química da UEM - Universidade Estadual de Maringá – PR.

4.2.7 Caracterização do Extrato

Devido à complexidade do óleo bruto de girassol, fez-se necessário o uso de algumas ferramentas de análise para a identificação e quantificação de alguns compostos do óleo de girassol. Estas ferramentas foram: GC/MS (cromatografia gasosa com detector de massas), Calorimetria diferencial de varredura ou DSC (*differential scanning calorimetry)*, HPLC/UV-Vis (cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta-visível).

4.2.7.1 Análise de ácidos graxos

Para quantificar os ácidos graxos é necessária a conversão dos ácidos graxos presentes no óleo de girassol a ésteres metílicos. Essa conversão é realizada via reação de derivatização com tri-fluoreto de boro em solução metanólica 12 % (BF_3/MeOH), utilizando método baseado na AOAC 969.33 (AOAC, 1997).

4.2.7.1.1 Derivatização

Foram pesados 50 mg de óleo de girassol em erlenmeyer de 100 mL e adicionados 10 mL de solução metanólica de NaOH. A seguir o erlenmeyer foi acoplado a um condensador e deixou-se o sistema em refluxo por 10 minutos em ebulição, então foram adicionados 5 mL BF_3/MeOH e continuou-se a ebulição por 2 minutos, em chapa de aquecimento com constante agitação. Então foram adicionados 5 mL de hexano e após um minuto de reação desligou-se o aquecimento e deixou-se resfriar naturalmente. Em seguida adicionou-se 2 mL de solução saturada de NaCl. Finalmente a agitação foi suspensa, a solução transferida para proveta de 50 mL. Então a fase orgânica foi retirada e filtrada em sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro e transferida para balão volumétrico de 10 mL que continha o padrão interno (metilheptadecanoato) para a análise de ésteres.

4.2.7.1.2 Análise quantitativa de ácidos graxos

Para quantificação dos ácidos graxos do óleo de girassol foi utilizado um cromatógrafo gasoso apresentado na Figura 4, da marca Varian, modelo 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.

Figura 4 – Cromatógrafo gasoso utilizado para análise de ácidos graxos do óleo de girassol

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

A quantificação dos ácidos graxos foi realizada pelo método de padronização interna, sendo injetado o padrão de cada ácido graxo e o padrão interno em separado para o conhecimento de seus tempos de retenção, e em seguida injetado uma mistura com todos os padrões. A Tabela 4 apresenta os tempos de retenção dos padrões de ácidos graxos.

Tabela 4 – Padrões de ácidos graxos e tempos de retenção.

	Padrão	**Tempo de Retenção (min)**
C12:0	Ácido Láurico	2,24
C14:0	Ácido Mirístico	3,17
C16:0	Ácido Palmítico	4,42
C16:1	Ácido Palmitoléico	4,63
C17:0	Padrão Interno	5,15
C18:0	Ácido Esteárico	5,99
C18:1	Ácido Oléico	6,21
C18:2	Ácido Linoléico	6,69
C18:3	Ácido Linolênico	7,38
C20:0	Ácido Araquídico	8,05
C22:0	Ácido Behênico	10,42
C24:0	Ácido Lignocérico	13,72

A quantificação dos ácidos graxos foi realizada no Laboratório de Catálise do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) em Aracajú – SE.

4.2.7.2 Análise de estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa dos extratos foram analisados utilizando a técnica de análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura, do inglês *differential scanning calorimetry* (DSC) que consiste na oxidação de amostras de óleo em fluxo constante de oxigênio. O equipamento utilizado foi um DSC STA 409PG da marca Netzsch apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Equipamento DSC utilizado nas análises de estabilidade oxidativa do óleo de girassol

Foram pesadas 5,0 mg ± 0,5 mg de amostra em cadinhos de platina, e colocados no compartimento de amostra do equipamento. As análises de DSC foram realizadas nas seguintes temperaturas: 110, 120, 130 e 140 °C, obtida em atmosfera dinâmica de oxigênio com fluxo de 50 mL min^{-1}. A partir da curva de oxidação do óleo de girassol foi determinado o tempo da reação oxidativa (T_0).

Nestes ensaios foram selecionadas amostras extraídas em condições extremas: 40 °C - 25 MPa e 60 °C - 19 MPa para CO_2 supercrítico como solvente, 30 °C - 8 MPa, 60 °C – 12 MPa para propano subcrítico, e o óleo extraído pelo método Soxhlet.

As análises de estabilidade oxidativa foram realizadas na Central Analítica da Universidade Estadual de Maringá-PR.

4.2.7.3 Análise de vitamina E

As análises de vitamina E (α- tocoferol) do óleo de girassol foram realizadas utilizando um cromatógrafo líquido da marca Varian ProStar, apresentado na Figura 6, com detector ProStar 335 com arranjo de diodos trabalhando em um comprimento de onda de 298 nm, uma coluna Gemini C18 110A com 150 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e com partícula de 5 µm da marca Phenomenex, um forno de coluna Meta Therm da Varian que mantinha a temperatura da coluna

constante a 25 °C, e uma bomba ProStar 210/215 PrepStar 218. O *loop* usado foi de 50 µL e um fluxo de 1 mL / min.

Figura 6 – Cromatógrafo líquido utilizado nas análises de vitamina E (α-tocoferol), do óleo de girassol

A fase móvel foi composta de metanol e acetonitrila, a Tabela 5 mostra a variação na composição da fase (gradiente).

Tabela 5 – Composição do gradiente para análise por HPLC de vitamina E

Tempo (min)	Metanol (%)	Acetonitrila (%)
0	60	40
8	60	40
9	100	0
15	100	0
16	60	40
18	60	40

A quantificação da vitamina E (α-tocoferol) foi realizada pelo método de padronização externa a partir de soluções padrões em diferentes concentrações para a construção da curva de calibração. A Tabela 6 mostra as concentrações utilizadas.

Tabela 6 – Concentrações de vitamina E utilizadas na curva de calibração

Curva de Calibração	Vitamina E (mg L^{-1})
Ponto 1	6,2
Ponto 2	12,4
Ponto 3	18,6
Ponto 4	24,8
Ponto 5	37,2
Ponto 6	49,6

As análises de α-tocoferol foram realizadas no laboratório de Estudos Ambientais (LEA), localizado no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) em Aracajú – SE.

4.2.8 Análise de Proteína da Torta

O percentual de proteína das tortas foi determinado indiretamente pelo percentual de nitrogênio aplicando o fator geral 6,25. Utilizando o método de Kjeldahl descrito por PEARSON (1986).

O teor protéico das tortas foi analisado na UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Medianeira.

4.2.9 Cálculo da Densidade dos Solventes Pressurizados

As densidades dos solventes pressurizados foram calculadas usando equações empíricas propostas por Angus *et al.* (1976) para o CO_2 e por Reid *et al.* (1988) para o propano.

4.2.10 Determinação da Solubilidade

4.2.10.1 Solubilidade experimental

A solubilidade do óleo de girassol no solvente dióxido de carbono supercrítico foi medida utilizando-se um método dinâmico. Inicialmente o soluto era pressurizado no leito e aguardava-se um intervalo de 30 minutos para que o sistema alcançasse o

equilíbrio. A solubilidade experimental do óleo de girassol foi calculada usando os dados experimentais das curvas de extração considerando apenas a parte linear da cinética de extração, conforme a equação a seguir.

$$S = \frac{\mathrm{b}_{\text{óleo}}}{\mathrm{b}_{\text{solvente}}} \tag{3}$$

Em que:

$\mathrm{b}_{\text{óleo}}$ = coeficiente angular da massa de óleo extraída em função do tempo

$\mathrm{b}_{\text{solvente}}$ = coeficiente angular da massa de solvente em função do tempo.

4.2.10.2 Solubilidade calculada

A solubilidade do óleo de girassol também foi calculada pelo modelo proposto por Del Valle e Aguilera (1988), que propôs a equação empírica para determinação da solubilidade de óleos vegetais em CO_2 supercrítico, representada pela equação a seguir:

$$S_b = \frac{1}{\rho}\exp\left(40.361 - \frac{18708}{T} + \frac{2186840}{T^2} + 10.724\ln\rho\right) \tag{4}$$

Em que:

S_b = Solubilidade do óleo de girassol em CO_2 (kg óleo / kg CO_2);

T = Temperatura (K);

ρ = Densidade do CO_2 (g / L).

Os coeficientes da Equação (4) foram obtidos a partir de dados experimentais numa faixa de temperatura de 293 a 353 K e para uma faixa de pressão de 150 a 800 bar.

4.2.11 Determinação da Concentração de Equilíbrio

A concentração de equilíbrio C_{eq} foi determinada usando a Equação a seguir.

$$C_{eq} = \rho \times S \quad (5)$$

Em que:

C_{eq} = Concentração de Equilíbrio;

ρ = Densidade do solvente (g / mL);

S = Solubilidade experimental (g óleo / g solvente).

A Equação (5) pode ser empregada somente nos casos em que a solubilidade do óleo no solvente é baixa, pois neste caso, pode-se considerar que a densidade do solvente como sendo igual a densidade da mistura. Entretanto, isto não pode ser aplicado para o propano, pois sua solubilidade é muito elevada e de acordo com Bottini *et al.* (1999) citados por Hegel *et al.* (2007) óleos vegetais são completamente miscíveis com o propano a temperatura ambiente. Desta forma, para o propano a solubilidade foi denominada de solubilidade aparente. Além disso, como não foi possível a determinação experimental da concentração de equilíbrio do óleo no propano, o valor deste parâmetro foi estimado a partir das curvas cinéticas juntamente com os parâmetros dos modelos de Sovová e da cinética empírica de segunda ordem.

4.2.12 Determinação da Porosidade da Partícula

A área superficial específica (ASE) das partículas de sementes de girassol moídas foi determinada usando o equipamento Quantachrome Monosorb do Laboratório de Química e Mineralogia do Solo da Universidade Estadual de Maringá – PR. Empregando o método BET – N_2.

4.2.13 Determinação da Porosidade do Leito

A porosidade do leito foi determinada conforme a equação a seguir.

$$\varepsilon = \frac{V_l - V_s}{V_l} \tag{6}$$

Em que:

ε = Porosidade do leito;

V_l = Volume ocupado pelo leito;

V_s = Volume de partículas e vazio.

4.2.14 Modelo Matemático

No presente trabalho foram testados dois modelos matemáticos com solução analítica para descrever a cinética de extração. Foram testados foram o modelo de segunda ordem (SOUZA *et al.* 2008) e o modelo de Sovová (1994).

4.2.14.1 Modelo de Segunda Ordem (SOUZA *et al.* 2008)

Neste modelo considera-se que a contribuição devido a dispersão axial e radial no leito são negligenciáveis e a taxa de extração é representada por uma cinética de segunda ordem. A taxa de segunda ordem tem sido utilizada com sucesso para representar a dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo, entretanto, pouco utilizada para representar o processo de extração.

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_{bed}}{\varepsilon}\frac{\partial q}{\partial t} + u\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \tag{7}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -Kq\left(C_{eq} - C\right) \tag{8}$$

em que:

C = Concentração de óleo no solvente (g / cm^3);

C_{eq} = Solubilidade do óleo no solvente (g óleo / cm^3);

K = Constante cinética (cm^3 / g min);

q = Concentração de óleo na matriz sólida (g óleo / g sólido);

u = Velocidade intersticial (cm / min);

z = Coordenada na direção axial do leito.

ε = Porosidade do leito;

ρ_{bed} = Densidade do leito (g / L);

As condições iniciais e de contorno são apresentadas pelas equações a seguir:

$$C(0,z) = C_{eq} \quad \text{e} \quad q(0,z) = q_0 \tag{9}$$

$$C(t,0) = \begin{cases} C_{eq} & t = 0 \\ C_0 & t > 0 \end{cases} \tag{10}$$

Em que:

q_0 = quantidade de óleo na semente.

A massa de óleo extraída em função do tempo é dada pela seguinte equação:

$$m_{oil} = \begin{cases} C_{eq} w t & t < t_r \\ C_{eq} t\, w - \dfrac{C_{eq} w \alpha}{\beta} \ln\left(e^{\frac{z\beta}{u}} + e^{\frac{(-(tv+z)\beta)}{\alpha u}} - 1 \right) & t > t_r \end{cases} \tag{11}$$

Em que:

t = tempo

t_r = tempo de residência

w = vazão volumétrica do solvente

$$\alpha = \frac{\rho_{bed} q_0}{\varepsilon C_{eq}}$$

$$\beta = KC_{eq}\alpha$$

O parâmetro K da taxa de extração foi determinado a partir da minimização da função objetivo apresentada na equação a seguir:

$$F_{obj} = \sum_{j=1}^{n0}\left(m_j^{EXP} - m_j^{MOD}\right)^2 \quad (12)$$

O método de otimização utilizado foi o método da “Secção Áurea” (HIMMELBLAU, 1998).

4.2.14.2 Modelo de Sovová (1994)

Sovová (1994) considera que a extração supercrítica pode ser dividida em três etapas: na primeira etapa predomina o óleo de fácil acesso (óleo exposto ou livre), em que a resistência à transferência de massa encontra-se na fase solvente; na segunda etapa, o óleo de fácil acesso é esgotado no início do extrator e inicia-se o processo difusivo (extração do óleo de difícil acesso, do interior das partículas sólidas) e na terceira etapa predomina o processo difusivo (esgotamento do óleo livre em toda a extensão do leito.

O modelo de Sovová (1994) também considera que a transferência de massa devido a dispersão axial e radial são negligenciáveis, e ainda considera que parte das paredes das sementes foi rompida pelo processo de moagem. Desta forma parte do óleo fica diretamente exposta ao contato com o solvente na extração. 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 apresentado pela equação a seguir:

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

O balanço de massa do óleo para um elemento do leito resulta nas seguintes

equações:

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

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

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 soluto livre de solvente na fase sólida (g óleo / g sólido) e C é a concentração de soluto livre de solvente na fase fluida (g óleo / cm^3). O modelo de Sovová para possibilitar que seja obtida a solução analítica negligencia o primeiro termo da fase fluida do balanço, assumindo as condições de contorno apresentadas pelas equações seguintes:

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

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

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, neste caso 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.

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

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

Em que a refere-se à área interfacial, K_F é o coeficiente de transferência de massa entre as fases sólido-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 divida em três partes, representadas pelas Equações (20), (21) e (22) (SOVOVÁ, 1994; FERREIRA e MEIRELES, 2002).

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

Sendo que: $A = Q_F C_{eq} t$, $Z = \dfrac{m_s K_F a}{Q_F \rho_{bed}}$ e t_{CER} representa o tempo.

Em que 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 em gramas, $K_F a$ é o coeficiente de transferência de massa (min^{-1}), e ρ_{bed} é a densidade do leito (g sólido / cm^3).

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

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

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

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

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 Equação (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 $q = rq_0$. 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 Equação (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 Equação (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 os valores dos parâmetros Y, Z e r foram estimados a partir da curva de extração. Em alguns casos o parâmetro r foi determinado a partir da curva cinética experimental (sem ajuste). O parâmetro t_{CTE} (tempo de transição entre uma taxa de extração e outra) foi determinado a partir da interseção das retas. Uma reta foi traçada sobre a parte linear inicial da curva de extração e outra sobre a parte linear final da curva, como esquematizado na Figura 7.

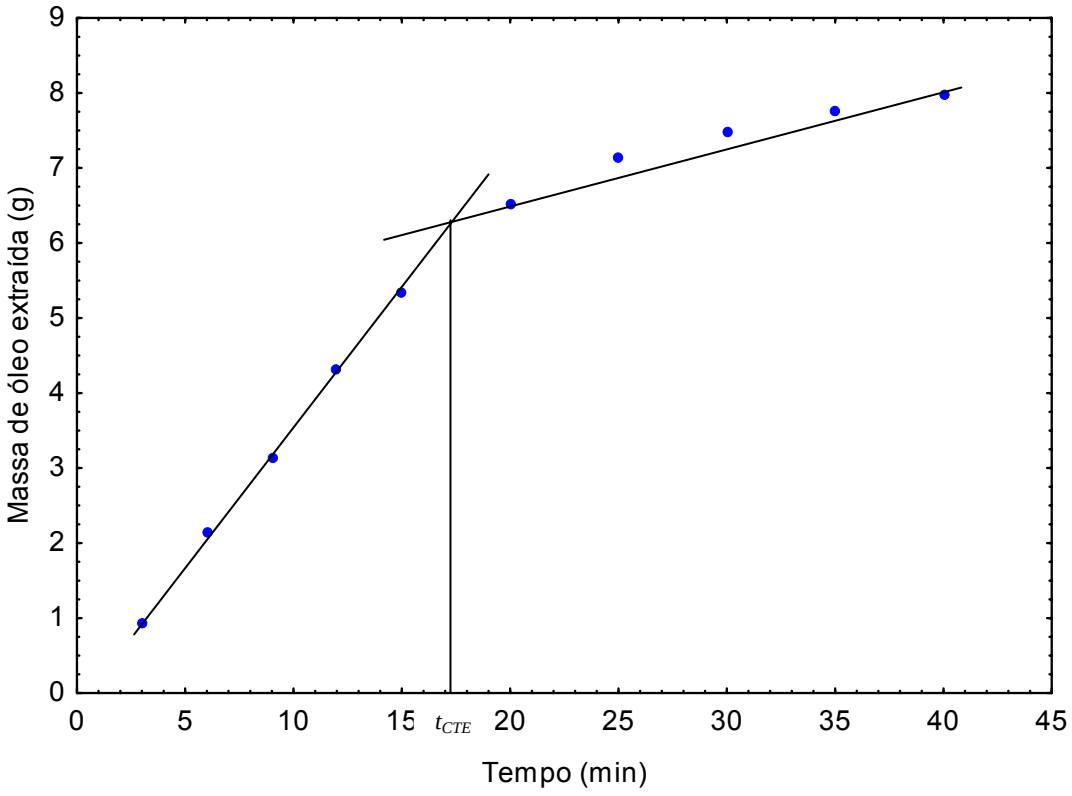


Figura 7 – Cinética de extração com determinação do t_{CTE}

Para os casos em que o valor do parâmetro r foi calculado diretamente a partir da curva cinética, empregou-se a equação a seguir:

$$r = \frac{m_{extraída}\left(t_{CTE}\right)}{\mathrm{m}_{inicial\ de\ óleo}} \tag{23}$$

Este procedimento permite calcular o parâmetro r sem necessidade de ajuste do modelo de Sovová aos dados experimentais da cinética de extração.

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:

$$F_{OBJ} = \sum_{J=1}^{n_R}\left(m_{EXP_J}^2 - m_{MOD\,J}^2\right) \tag{24}$$

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 a etapa controlada do filme externo que é dada por Sovová *et al.* (1995):

$$q = q_0\left[1 - Z\psi \exp(-Z\xi)\right] \tag{25}$$

Sendo que: $\xi = z/L$ é a coordenada adimensional.

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

$$r = \left[1 - Z\psi_{CER}\right] \tag{26}$$

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

Portanto, a partir da equação (26) é possível determinar o valor da constante t_{CER}.

O parâmetro Y das Equações (24) e (25) foram calculados a partir da minimização da função objetivo representada pela equação a seguir:

$$F_{OBJ} = \sum_{j=1}^{N}\left(m_{EXP_j} - m_{MOD\,J}\right)^2 \tag{27}$$

Para o cálculo da massa extraída de óleo pelas Equações (21) e (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 Equação (28) para o cálculo do parâmetro t_{FER}:

$$1 = \frac{1}{Y}\ln\left\{1+\left[\exp\left(Y\left(\psi_{FER}-\frac{r}{Z}\right)-1\right)\right]\Big/ r\right\} \quad (28)$$

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

Deve-se destacar que t_{FER} é um parâmetro que está correlacionado com Y.

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 equações seguintes:

$$K_F a = \frac{Z Q_F \rho_{bed}}{m_s} \quad (29)$$

$$K_S a = \frac{Y Q_F (1-\varepsilon) C_{eq}}{m_s q_0} \quad (30)$$

4.2.14.3 Cálculo do coeficiente de determinação

O coeficiente de determinação (R^2) é uma medida da proporção da variabilidade em uma variável que é explicada pela variabilidade da outra (SARMENTO, 2006) e foi calculado de acordo com a equação a seguir:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(y_i^{EXP} - y_i^{MOD}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(y_i^{EXP} - \bar{y}\right)^2} \quad (31)$$

4.2.14.4 Cálculo do erro médio absoluto

O erro médio absoluto (ADD) é calculado como sendo a diferença entre o valor experimental e o valor predito pelo modelo conforme equação abaixo:

$$ADD = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\frac{\left|m_j^{EXP} - m_j^{MOD}\right|\times 100}{m_j^{EXP}} \quad (32)$$

4.2.14.5 Cálculo do fator bias

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

O fator bias foi calculado pela seguinte equação:

$$Fbias =_{10}\left[\sum_{i=1}^{n}\log\frac{\left(n_i^{EXP}/n_i^{MOD}\right)}{n}\right] \quad (33)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão obtidos para a composição centesimal das sementes de girassol, caracterização da amostra, extração do óleo de girassol com solvente orgânico, extrações com fluidos pressurizados, caracterização do extrato, teor protéico da torta, análise estatística, porosidade da partícula e do leito, e modelagem matemática do processo.

5.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DAS SEMENTES DE GIRASSOL

A composição química das sementes de girassol está relacionada a diversos fatores, tais como a variedade, o local de produção, o clima, o tipo de solo e de manejo.

Na Tabela 7 encontra-se a composição centesimal das sementes de girassol utilizadas na realização deste trabalho, bem como os resultados obtidos por Watt e Merril (1979) citados por Carrão-Panizzi e Mandarino (2005).

Tabela 7 – Composição centesimal em massa das sementes de girassol – Média e desvio padrão

Componente	Deste trabalho (g/100g de sementes)	Watt e Merril (1979)* (g/100g de sementes)
Água	5,9 ± 0,1	4,8
Proteína	27 ± 0,2	24
Óleo	41,3 ± 0,8	47,3
Resíduo Mineral (Cinzas)	4 ± 0,4	4
Carboidratos Totais	21,8	19,9

* Citados por Carrão-Panizzi e Mandarino, (2005)

Ao comparar a composição centesimal das sementes de girassol utilizadas para as extrações com a composição centesimal média de sementes de girassol encontrada na literatura, observa-se que as sementes utilizadas no estudo apresentam resultados bem próximos aos dados da literatura, apresentando um teor

protéico de cerca de 3 % maior, e teor de óleo de aproximadamente 6 % menor, enquanto que o restante dos resultados não apresentou diferenças significativas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

5.2.1 Curva de Secagem

As sementes de girassol foram pré-tratadas de acordo com metodologia apresentada na seção 4.2.2, com o objetivo de reduzir o teor de umidade das sementes de girassol. A curva de secagem está apresentada na Figura 8.

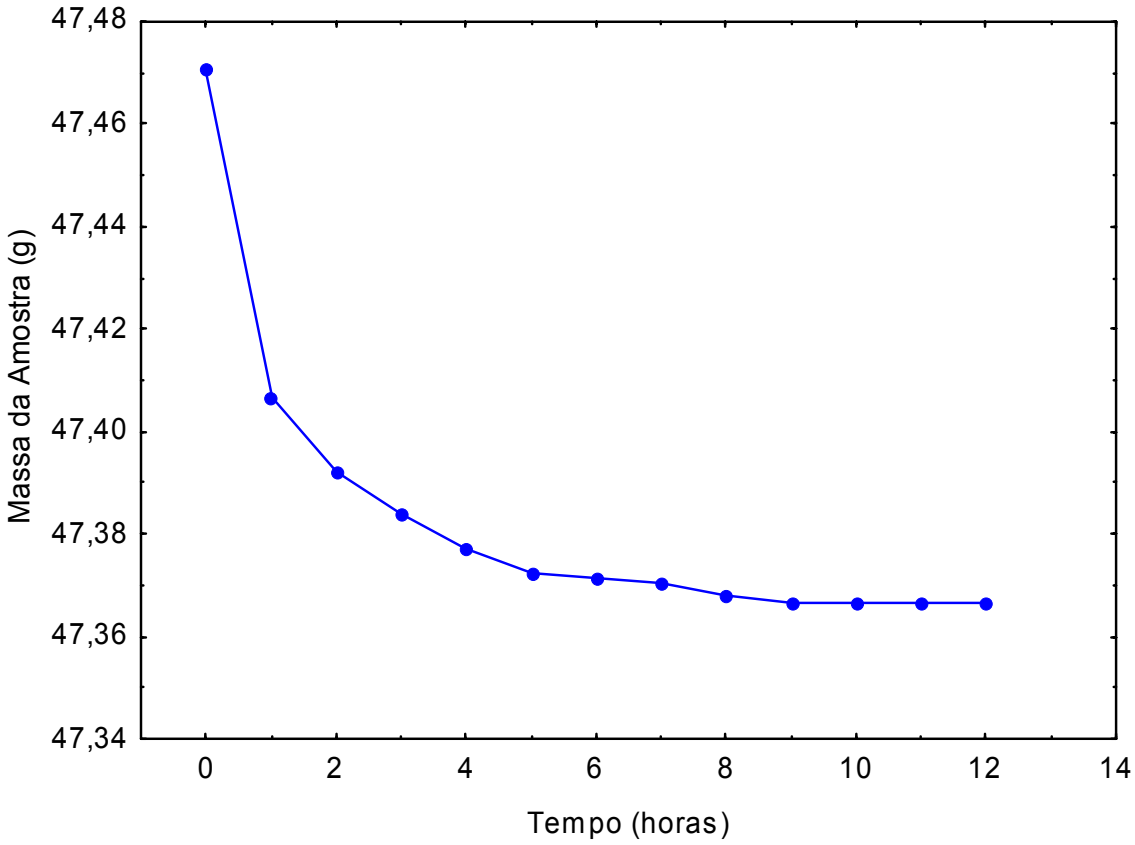


Figura 8 – Curva de secagem das sementes de girassol

5.2.2 Teor de Umidade

O teor de umidade da amostra preparada para as extrações foi realizado em triplicata conforme procedimento descrito na seção 4.2.3. O teor de umidade foi de 2,3 % com desvio padrão inferior a 0,01.

5.2.3 Diâmetro Médio das Partículas

Com o objetivo de caracterizar a matéria-prima utilizada nas extrações de óleo de girassol foi realizada uma análise da distribuição granulométrica média das partículas segundo o procedimento descrito na seção 4.2.4. O diâmetro médio obtido a partir do procedimento de moagem e peneiramento foi de 0,50 mm com um desvio padrão de 0,13. A Figura 9 apresenta o gráfico da distribuição granulométrica média das partículas das sementes moídas de girassol.

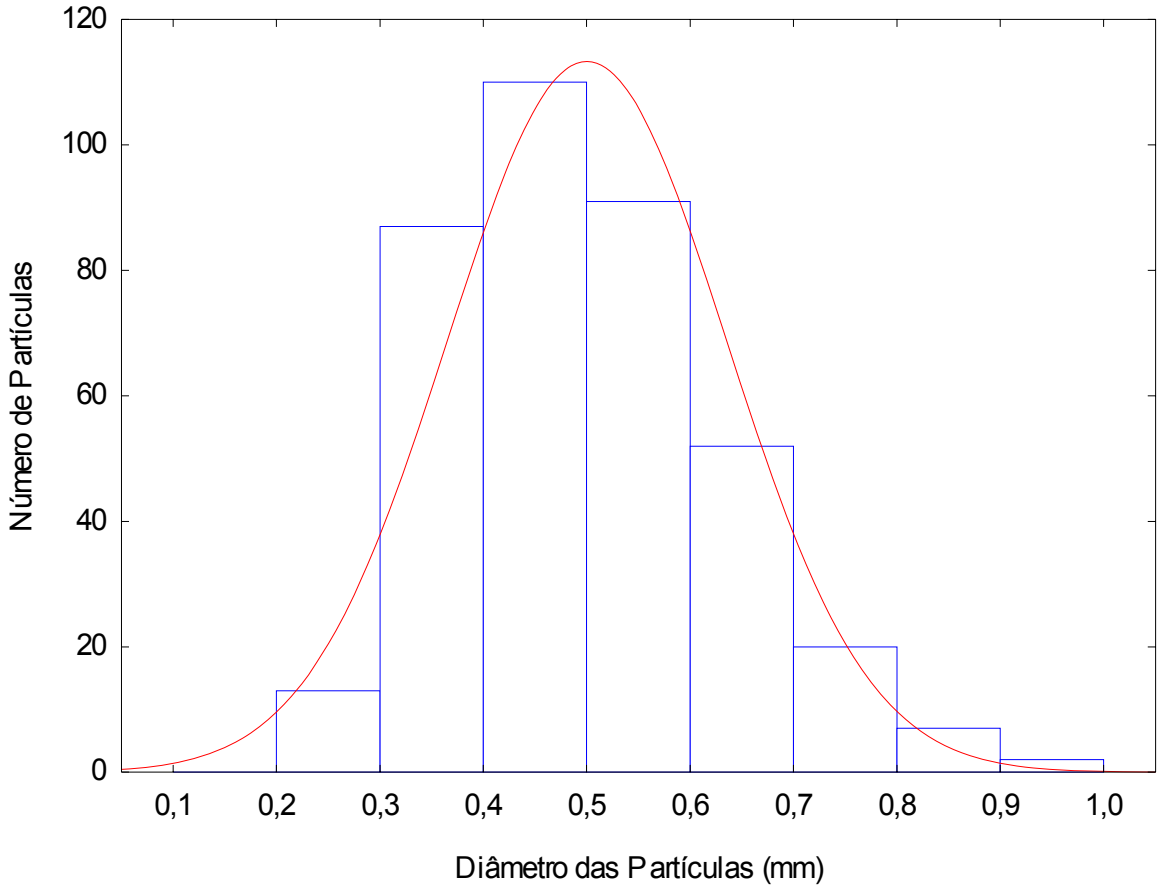


Figura 9 - Distribuição granulométrica média das partículas das sementes moídas de girassol.

5.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL COM N-HEXANO

Na extração do óleo de girassol pelo método convencional utilizando o n-hexano como solvente, descrito na seção 4.2.6.1, obteve-se um rendimento de 41 % com um tempo de extração de 20 horas. Este resultado foi próximo ao obtido por Kiriamiti *et al.* (2001) que obteve 42,55 % de rendimento utilizando o mesmo método e solvente para extração do óleo de girassol. No entanto o tempo de extração não foi informado pelo autor.

5.4 EXTRAÇÕES DO ÓLEO DE GIRASSOL UTILIZANDO CO_2 SUPERCRÍTICO E PROPANO SUBCRÍTICO

As diferentes condições experimentais de temperatura e de pressão, seus respectivos rendimentos obtidos na extração do óleo de girassol, e as densidades dos solventes utilizados, estão apresentados na Tabela 8. As densidades dos solventes foram calculadas de acordo com a seção 4.2.9.

Tabela 8 – Condições de extração do óleo de girassol, rendimentos, e densidade dos solventes CO_2 supercrítico, propano subcrítico e o n-hexano.

Condição	**Solvente**	**Temperatura (ºC)**	**Pressão (MPa)**	**Densidade do Solvente (g/cm^3)**	**Tempo (min)**	**Rendimento (%)***
1	CO_2	40	19	0,83	600	65,9
2	CO_2	40	25	0,88	600	100,0
3	CO_2	60	19	0,71	600	31,7
4	CO_2	60	25	0,79	600	87,8
5	CO_2	50	22	0,81	600	75,6
6	Propano	30	8	0,51	40	90,2
7	Propano	30	12	0,51	40	87,8
8	Propano	60	8	0,46	40	92,7
9	Propano	60	12	0,47	40	100,0
10	Propano	45	10	0,49	40	90,2
11	n-hexano	68	0,01	-	1200	100,0

* Razão entre a massa de óleo e a massa de sementes de girassol utilizada na extração em relação ao total de óleo extraído pelo processo convencional com n-hexano (41%)

O rendimento da extração neste trabalho foi definido como a razão entre a massa de óleo extraída e a massa de sementes de girassol utilizada na extração em relação ao total de óleo extraído pelo processo convencional com o solvente n-hexano, que foi de 41 %.

Os rendimentos foram avaliados em tempos diferentes para cada solvente. Para as condições que empregaram o solvente CO_2, condições de 1 a 5, considerou-se o tempo de extração em que ocorreu a estabilização da condição 2, que teve a cinética de extração mais rápida, de 600 minutos.

Nessas condições observou-se rendimento de 100 % na condição 2, que também apresenta maior densidade do solvente de 0,88 g / cm^3, e temperatura de extração de 40 °C. O menor rendimento de 31,7 % foi observado na condição 3, que apresenta menor densidade do CO_2 0,71 g / cm^3, e temperatura de extração de 60 °C. Estes resultados estão de acordo com Geankoplis (1993) que diz que altas densidades do fluido aumentam o poder do solvente, o que geralmente é conseguido com a diminuição da temperatura do processo de extração. No caso da condição 2 obteve-se o maior rendimento com densidade mais alta e menor temperatura.

No entanto, para as condições de extração que empregaram CO_2 como solvente, é possível verificar que variando a densidade do fluido, pode ser obtido um maior rendimento na extração, porém vale ressaltar que na condição 1 de extração, apresenta a segunda maior densidade do solvente de 0,83 g / cm^3, porém seu rendimento foi menor que a condição 4 onde o solvente apresenta densidade de 0,79 g / cm^3. Isto significa que no procedimento de extração com fluido supercrítico ao se utilizar densidades muito altas, pode não se obter os maiores rendimentos. Estes resultados concordam com Oliveira (2005), que utilizou o CO_2 supercrítico para extração de polifenóis de sementes de cacau, que ao utilizar a densidade do CO_2 no valor mais alto de 0,95 g / mL, obteve rendimento de extração menor que ao utilizar a densidade de 0,81 g / mL.

Neste caso verificou-se que a densidade influenciou na extração, porém a variação da pressão pode estar influenciando mais que a densidade nas extrações, pois os maiores rendimentos foram obtidos nas condições 2 e 4, que foram de 100 e 87,8 % respectivamente, ambas condições no mesmo valor de pressão de 25 MPa. Esta conclusão concorda com Kiriamiti *et al.* (2001) e Salgin *et al.* (2006) que

extraíram óleo de sementes de girassol utilizando CO_2 supercrítico e concluíram que o processo de extração do óleo de girassol com CO_2 supercrítico é limitado pela solubilidade do soluto no CO_2 supercrítico, e que as taxas de extração aumentaram com o aumento da pressão do processo, pois esse aumento na pressão causou um aumento na solubilidade do óleo no solvente em questão.

SALGIN *et al.* (2006) investigaram a extração de óleo de girassol empregando CO_2 supercrítico como solvente e obtiveram rendimento de 99 % empregando temperatura de 353 K, em apenas 60 minutos de extração, porém vale ressaltar que os autores empregaram pressão de 60 MPa.

Nas condições de extração que empregaram o propano como solvente, condições de 6 a 10, observa-se que não houve a preocupação em variar significativamente a densidade do propano, pois o propano líquido ou pressurizado, é completamente miscível no óleo a temperatura ambiente, por esta razão os rendimentos da extração nas diferentes condições de temperatura e pressão com propano subcrítico apresentaram rendimentos próximos, sendo o maior rendimento encontrado na condição 9, de 100 % e o menor na condição 7, de 87,8 %. Os rendimentos para as extrações com propano subcrítico foram avaliados após 40 minutos de extração.

Comparando os solventes empregados na extração do óleo de girassol, CO_2 supercrítico, propano subcrítico e n-hexano, observa-se que o rendimento de 100 % foi obtido para os três solventes, no caso do CO_2 e do propano, este rendimento foi alcançado em suas melhores condições, condição 2 e condição 9 respectivamente.

É importante mencionar que para o n-hexano o rendimento foi avaliado após 1200 minutos de extração, para o CO_2, após 600 minutos de extração, enquanto que para o propano o rendimento foi medido após 40 minutos de extração. Conseqüentemente o volume de solvente gasto pela extração com n-hexano e CO_2 foi muito superiores ao do propano.

As cinéticas de extração apresentadas nas Figuras 10 e 11 evidenciam a comparação entre os solventes CO_2 e propano.

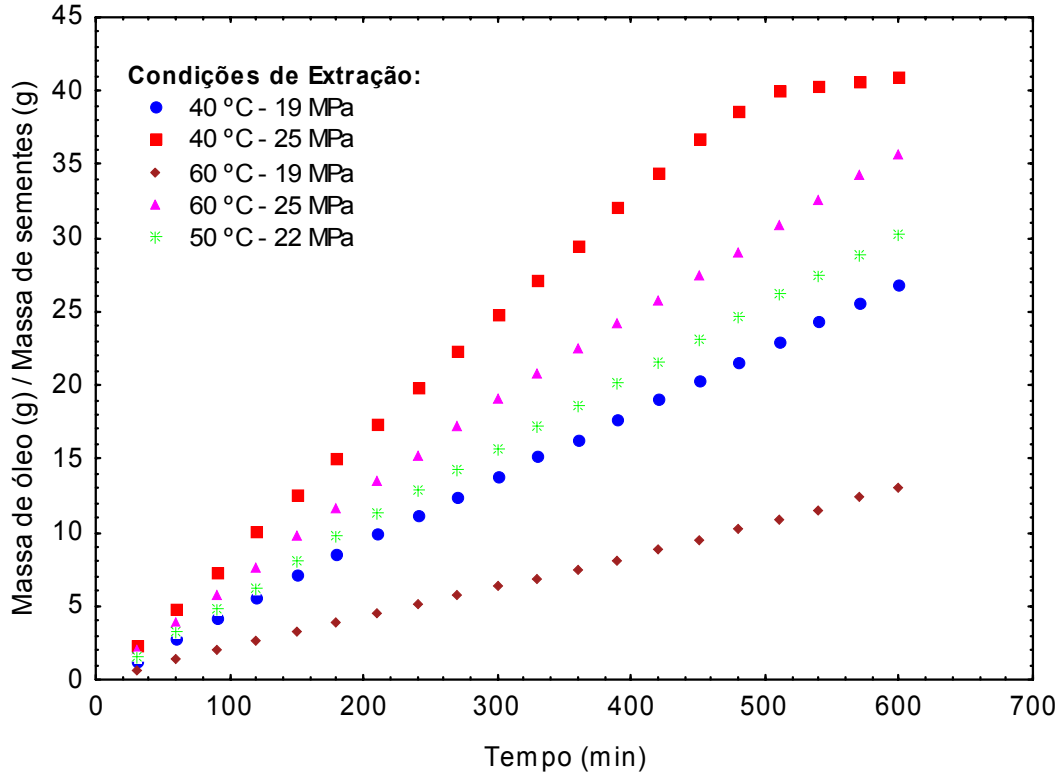


Figura 10 – Curvas cinéticas experimentais do processo de extração do óleo de girassol nas diferentes condições de extração utilizando o CO_2 supercrítico como solvente, partículas de 0,5 mm de diâmetro e vazão de 3 mL / min

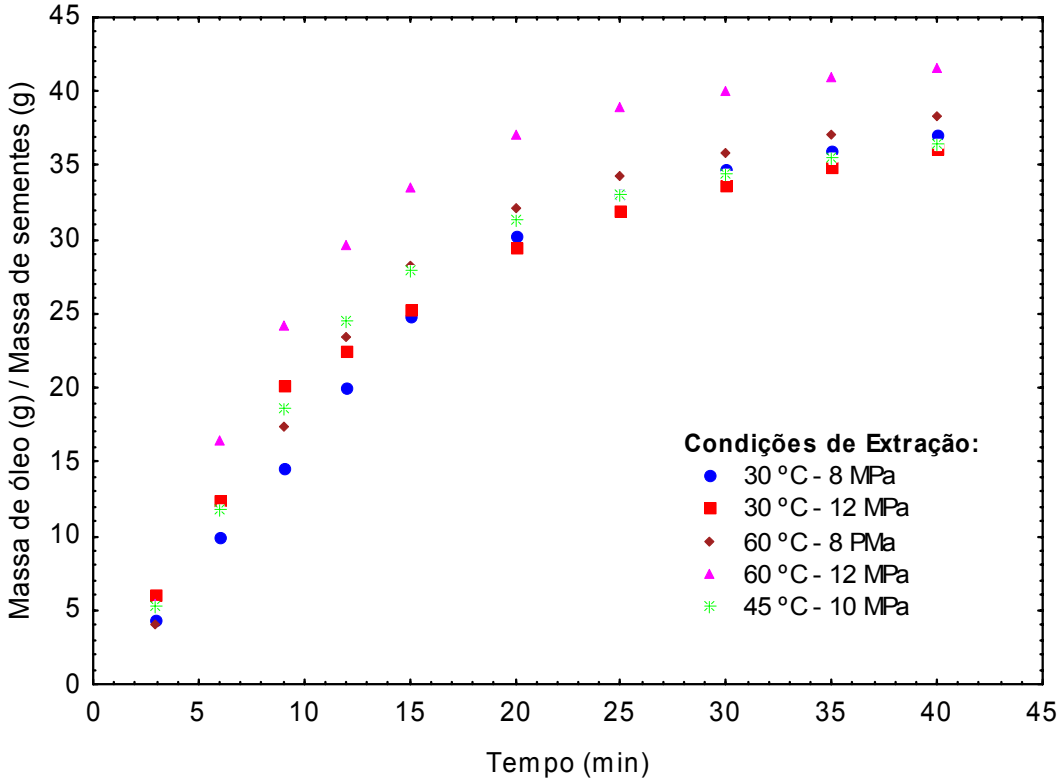


Figura 11 – Curvas cinéticas experimentais do processo de extração do óleo de girassol nas diferentes condições de extração utilizando o propano subcrítico como solvente, partículas de 0,5 mm de diâmetro e vazão de 0,8 mL / min

As Figuras 12 e 13 mostram as curvas de extração do óleo de girassol empregando os solventes CO_2 supercrítico e propano subcrítico respectivamente. As curvas representadas em coordenadas adimensionais de maneira que as informações se tornassem independentes da quantidade de amostra utilizada na extração, permitindo que os processos de extração sejam comparados sem que haja a dependência dos resultados em relação a quantidade de amostra utilizada para a extração em cada condição.

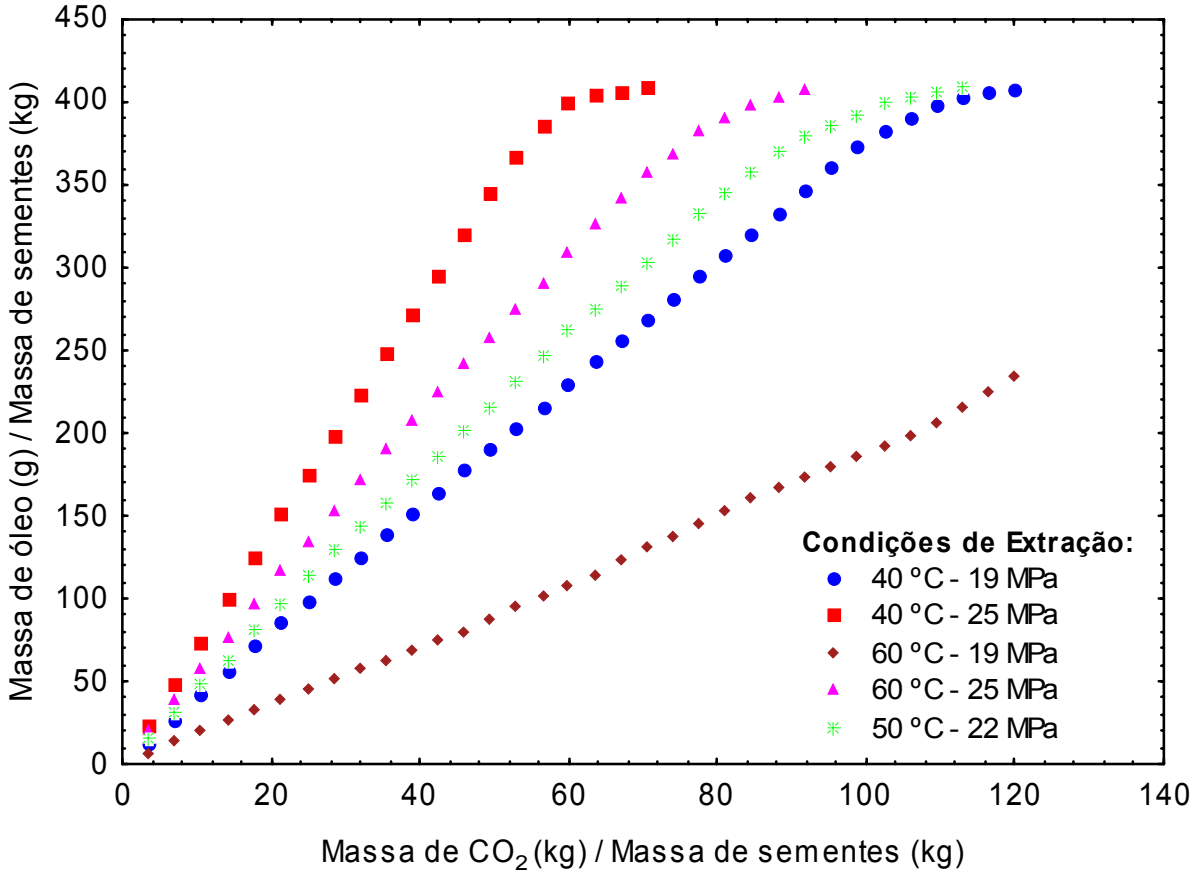


Figura 12 – Curvas do processo de extração do óleo de girassol em base adimensional nas diferentes condições de extração utilizando o CO_2 supercrítico como solvente

A Figura 12 mostra que as maiores frações de massa de óleo (g) por massa de CO_2 (kg) foram observadas nas condições de pressão mais elevada, 25 MPa. Hamdan *et al.* (2007), Corso (2008) e Freitas *et al.* (2008) também observaram esse mesmo efeito na extração de óleos de cardamomo, gergelim e sementes de uva, respectivamente.

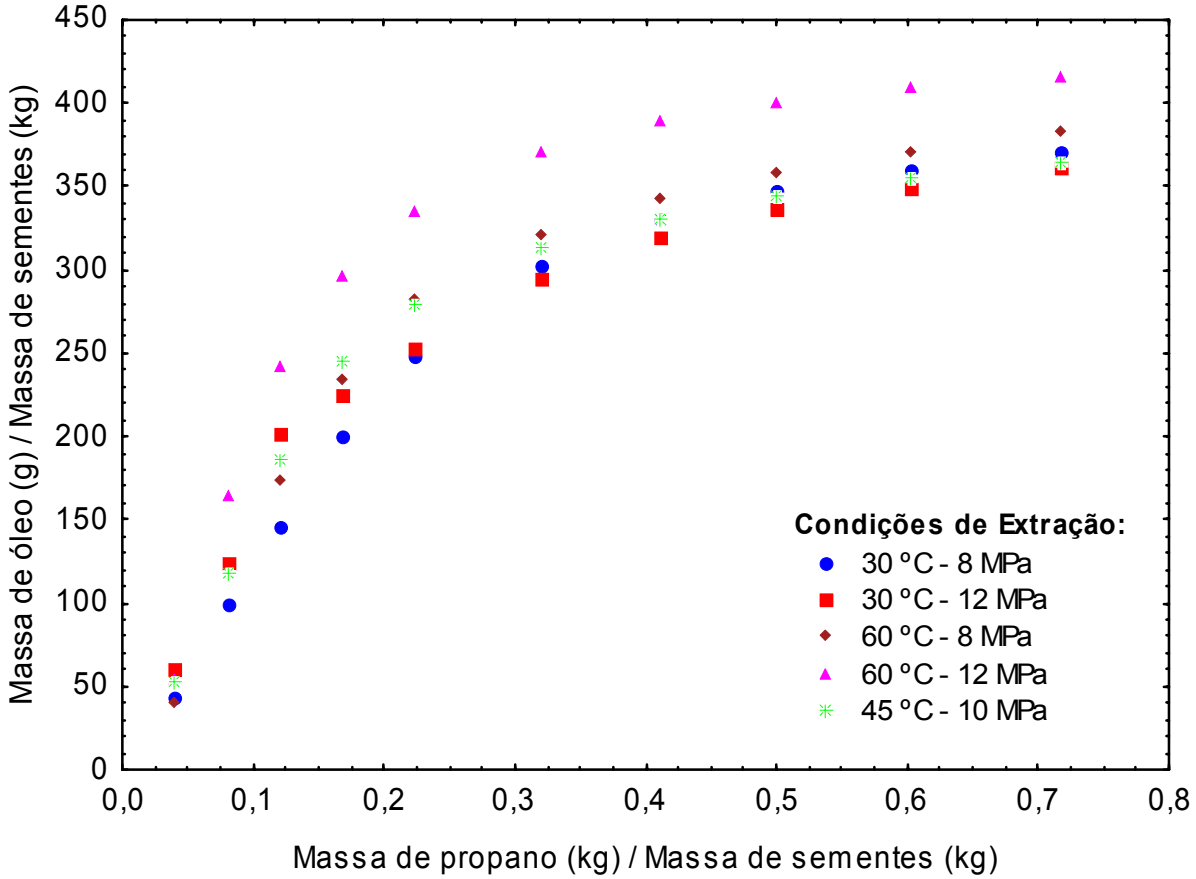


Figura 13 – Curvas do processo de extração do óleo de girassol em base adimensional nas diferentes condições de extração utilizando o propano subcrítico como solvente

A Figura 13 mostra que para o solvente propano as frações de massa de óleo (g) por massa de propano (kg) foram próximas para todas as condições experimentais avaliadas.

De acordo com Recasens *et al.* (1999) a solubilidade é dependente da temperatura, pressão, composição e natureza do solvente. Quanto maior for a solubilidade do soluto no solvente extrator, a quantidade de produto extraído será maior em um tempo menor. Os resultados apresentados nas Figuras 12 e 13 indicam que o propano é um solvente mais apropriado para extração de óleo de girassol do que o dióxido de carbono, pois a quantidade de óleo extraída em relação a massa de solvente usada foi muito superior para as condições que usaram o propano como solvente. Como apresentado na Tabela 9, em que se encontram os valores de solubilidade experimental e a solubilidade calculada de acordo com Del Valle e Aguilera (1988) para o CO_2, a solubilidade aparente para o propano, o desvio e a razão entre massa de óleo extraída e massa de solvente utilizado.

Tabela 9 – Solubilidade experimental e solubilidade calculada para o CO_2, solubilidade aparente para propano, desvio e razão entre massa de óleo extraída e massa de solvente utilizado e o tempo de transição entre as taxas (t_{CER})

Condição	Solvente	Solubilidade Experimental	Solubilidade Calculada	Desvio (%)	Razão Massa óleo (g)/ Massa Solvente (kg)	t_{CER} (min)
1	CO_2	0,0037	0,003	23	3,4	875
2	CO_2	0,0074	0,0053	38	6,2	485
3	CO_2	0,0024	0,0018	33	1,9	1355
4	CO_2	0,0057	0,005	13	4,8	588
5	CO_2	0,0044	0,0039	14	4,1	699
6	Propano	1,1238*	-	-	517,5	18
7	Propano	1,079*	-	-	445,8	16
8	Propano	1,2141*	-	-	550,2	16
9	Propano	1,6542*	-	-	523,2	15
10	Propano	1,1002*	-	-	480,7	16

* Solubilidade aparente

A solubilidade experimental para CO_2 supercrítico e solubilidade aparente para propano subcrítico foram determinadas de acordo com a seção 4.2.10.1, já a solubilidade calculada foi calculada de acordo com a seção 4.2.10.2 somente para as condições que utilizaram o CO_2 supercrítico como solvente, os desvios para estas condições ficaram entre 13 e 38 %. Óleos vegetais são completamente miscíveis com o propano a temperatura ambiente (Bottini *et al.* 1999 citados por HEGEL *et al.* 2007). Desta forma, para o propano a solubilidade foi denominada de solubilidade aparente.

Os resultados mostram uma razão entre massa de óleo extraída e massa de solvente maior para as condições de extração que utilizaram o propano subcrítico como solvente.

Comparando as Tabelas 8 e 9 nota-se o efeito da solubilidade dos solventes sobre o rendimento da extração. As condições 2 e 4 apresentaram maiores solubilidade entre as condições que empregaram o CO_2 como solvente, apresentando também maiores rendimentos.

5.5 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO

O óleo de girassol é considerado um óleo saudável, por apresentar alto teor de ácidos graxos poliinsaturados.

O óleo de girassol apresenta um alto conteúdo do antioxidante natural denominado vitamina E (α-tocoferol), de 45 mg/100g segundo Piironen *et al.* (2000), quando comparado a outros óleos comestíveis. A preservação desta fração antioxidante é um parâmetro de qualidade dos óleos e gorduras e refletem a qualidade da matéria-prima, as condições de processamento e armazenamento do produto (GARCIA-MESA *et al.* 1993).

As análises de estabilidade oxidativa, quantificação de ácidos graxos e vitamina E, foram realizadas para ambos os solventes para as diferentes condições de extração a fim de caracterizar o óleo de girassol obtido.

5.5.1 Ácidos Graxos

O óleo de girassol possui baixa concentração de ácidos graxos saturados como o palmítico e esteárico, e alta concentração de ácidos graxos insaturados, principalmente o linoléico e oléico (BRASIL, 2005).

A fim de verificar se as condições de extração causaram influência quanto ao teor de ácidos graxos do óleo de girassol foram realizadas análises quantitativas das amostras extraídas conforme procedimento descrito na seção 4.2.7.1.2.

Os teores de ácidos graxos para cada condição de extração do óleo de girassol e os teores segundo BRASIL (1999) são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Teor de ácidos graxos do óleo de girassol extraído com CO_2 supercrítico, propano subcrítico sob diferentes condições de temperatura e pressão e n-hexano e desvio padrão

			Condições de Extração											
Ácido Graxo		***Literatura**	**CO_2 Supercrítico**					**Propano Subcrítico**					**N-Hexano**	**Desvio**
			1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**Padrão**
C12:0	Láurico	< 0,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0
C14:0	Mirístico	< 0,5	0,1	0,1	0,1	ND	0,1	ND	ND	ND	ND	0,1	0,1	0,0
C16:0	Palmítico	3,0 -10,0	6,2	6,8	7,4	6,2	6,2	5,9	5,9	5,9	6	5,9	7,9	0,7
C16:1	Palmitoléico	< 1,0	0,3	0,2	0,1	ND	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
C18:0	Esteárico	1,0 - 10,0	4,7	4,5	4,4	4,8	4,9	4,9	5	5	5,2	4,8	6,4	0,5
C18:1	Oléico	14,0 - 35,0	18,7	18,8	17,3	18,4	18,6	18,6	18,9	19,1	18,9	18,6	21,6	1,0
C18:2	Linoléico	55,0 - 75,0	68,9	68,7	70,1	69,3	68,9	69	68,6	68,6	68,3	68,9	61,8	2,2
C18:3	Linolênico	< 0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
C20:0	Araquídico	< 1,5	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,1
C22:0	Behênico	< 1,0	0,6	0,6	0,4	0,6	0,7	0,8	0,8	0,7	0,8	0,8	1,2	0,2
C24:0	Lignocérico	< 0,5	ND	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1

*BRASIL (1999)
ND: Não detectado

Os resultados obtidos nas análises quantitativas de ácidos graxos para o óleo de girassol, evidenciam que nestas condições operacionais não houve variação significativa quanto aos teores de ácidos graxos. Os teores de ácidos graxos obtidos para as amostras usadas neste trabalho estão em concordância com a literatura.

5.5.2 Estabilidade Oxidativa

Segundo Smouse (1995) a qualidade e a estabilidade de óleos comestíveis são os principais fatores que influenciam sua aceitabilidade. Para este autor, a estabilidade consiste na sua resistência a alterações futuras.

A estabilidade oxidativa do óleo de girassol foi realizada pela análise térmica por calorimetria diferencial de varredura ou DSC conforme procedimento descrito na seção 4.2.7.2 Segundo Rolemberg (2002) esta técnica mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura, onde a substância e o material são mantidos a uma temperatura controlada.

O tempo que antecede um aumento acentuado na taxa de oxidação de um lipídio é uma medida de estabilidade oxidativa, e é referido tempo de indução (COPPIN e PIKE, 2001). Neste trabalho o tempo de indução oxidativa é chamado (T_0), como ilustrado na Figura 14.

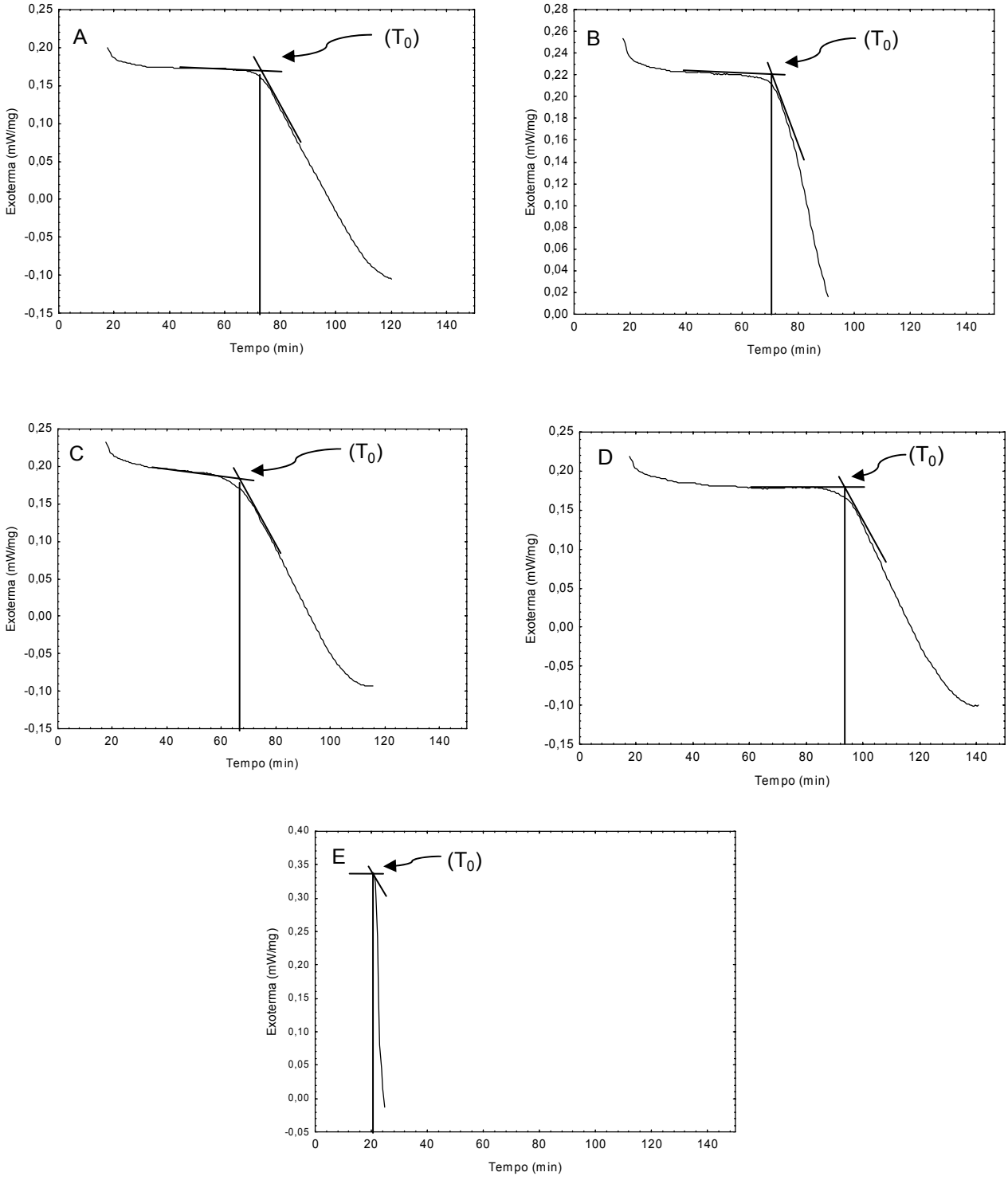


Figura 14 – Curvas de oxidação por calorimetria diferencial de varredura do óleo de girassol em diferentes condições de extração. A – CO_2, 40 °C e 25 MPa; B – CO_2, 60 °C e 19 MPa; C – Propano, 30 °C e 8 MPa; D – Propano, 60 °C e 12 MPa; E – N-hexano, 68 °C e 0,01 MPa

A Tabela 11 mostra os tempos de indução oxidativa nas diferentes condições de extração analisadas para o óleo de girassol.

Tabela 11 – Condições de extração, tempos de indução oxidativa (T_0), equação de regressão logarítmica entre os T_0 e as temperaturas das isotermas para óleos de girassol e coeficiente de determinação para as diferentes temperaturas testadas e segundo TAN *et al.* (2002)

		Condições de Extração		DSC T_0 (min)				Equação de	
Solvente	**Condição**	**Temperatura (°C)**	**Pressão (Mpa)**	**110 °C**	**120 °C**	**130 °C**	**140 °C**	**Regressão**	**(R^2)**
CO_2	2	40	25	72	36	35	30	$T = 232,7596 - 66,9853 \text{ Log}_{10} T_0$	0,8787
CO_2	3	60	19	72	35	35	30	$T = 229,7164 - 65,2175 \text{ Log}_{10} T_0$	0,8625
propano	6	30	8	67,5	46	37	33	$T = 275,3197 - 91,3968 \text{ Log}_{10} T_0$	0,9688
propano	9	60	12	95	64	44	35	$T = 242,4818 - 67,4076 \text{ Log}_{10} T_0$	0,9933
n-hexano	11	68	0,01	21,6	20,6	19,6	18,6	$T = 726,5129 - 461,806 \text{ Log}_{10} T_0$	0,9998
TAN *et al.* (2002)	-	-		131,9	70,5	33,3	19,9	$T = 177,5643 - 0,0316 \text{ Log}_{10} T_0$	0,9975

Nas análises térmicas foram selecionadas amostras de óleo de girassol extraídas com CO_2 supercrítico, propano subcrítico e n-hexano para comparação. Os resultados da Tabela 11 demonstram que a análise de estabilidade oxidativa não apresentou diferenças significativas entre si nas amostras de óleo de girassol que foram extraídas com CO_2 supercrítico, em ambas as condições analisadas o tempo de indução oxidativa (T_0) foi de 72 minutos para a temperatura de 110 °C, e para as demais temperaturas analisadas o tempo de indução oxidativa também foram muito próximos.

Para as amostras de óleo de girassol extraídas com propano subcrítico, verificou-se que as condições experimentais da extração tiveram uma influência na estabilidade oxidativa do óleo. Enquanto que para as condições de extração de menor temperatura (30 °C) e pressão (8 MPa) o T_0 foi de 68 minutos. É importante mencionar que a condição de extração com propano subcrítico a temperatura de 60 °C e pressão 12 MPa, além de maior estabilidade oxidativa também apresentou rendimento de extração de 100 %, conforme ilustrado na Tabela 8.

Para a condição de extração do óleo de girassol com o solvente n-hexano, o T_0 para a temperatura de 110 °C foi de 22 minutos. Este tempo de indução oxidativa foi muito inferior quando comparado aos tempos em que as amostras extraídas com CO_2 supercrítico e propano subcrítico, estes resultados indicam que a extração de óleo de girassol utilizando CO_2 supercrítico e propano subcrítico são mais estáveis a oxidação do que o óleo extraído pelo método convencional utilizando o n-hexano

como solvente, isto pode ser explicado devido ao uso de altas temperaturas e tempo excessivo de extração do método convencional.

Tan *et al.* (2002) obtiveram tempos de indução oxidativa mais altos para o óleo de girassol comercial. É importante lembrar que nos óleos vegetais comerciais como é o caso do óleo de girassol utilizado por Tan *et al.* (2002) são adicionados antioxidantes artificiais para aumentar sua estabilidade enquanto que para as amostras de óleo extraídas para este trabalho nas condições sub e supercríticas e ainda, com n-hexano, não foram adicionados antioxidantes.

Na Tabela 11 ainda estão apresentados as equações de regressão logarítmica sendo assim possível observar que os tempos de indução tiveram comportamento linear com relação a temperatura a que as análises foram submetidas.

5.5.3 Vitamina E

O principal interesse em estudar a vitamina E é sua capacidade antioxidante natural. A vitamina E tem sido conhecida como o antioxidante mais eficiente na quebra de reações em cadeia dos radicais livres e fornece uma proteção natural à oxidação do óleo (SANAGI *et al.* 2005).

Para as amostras de óleo de girassol foram determinados o teor de α–tocoferol de acordo com o procedimento descrito na seção 4.2.7.3.

Na Figura 15 encontra-se a curva de calibração do α–tocoferol construída para quantificar a vitamina E contida nas amostras de óleos extraídas usando os solventes CO_2 supercrítico, propano subcrítico e n-hexano.

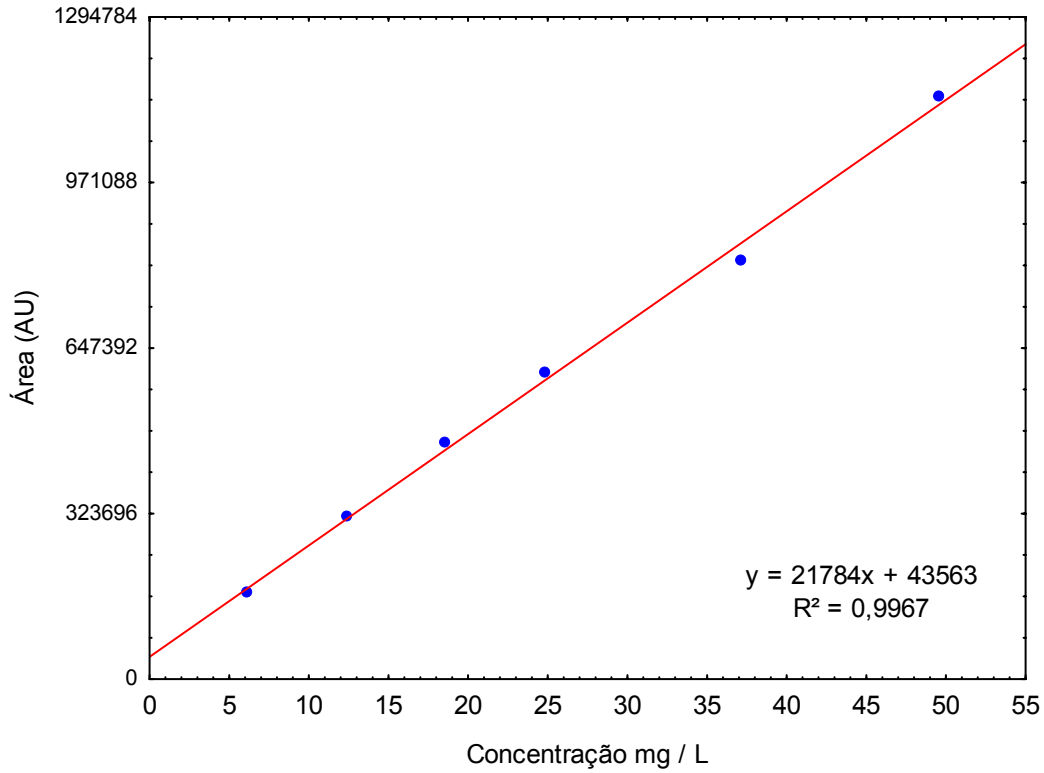
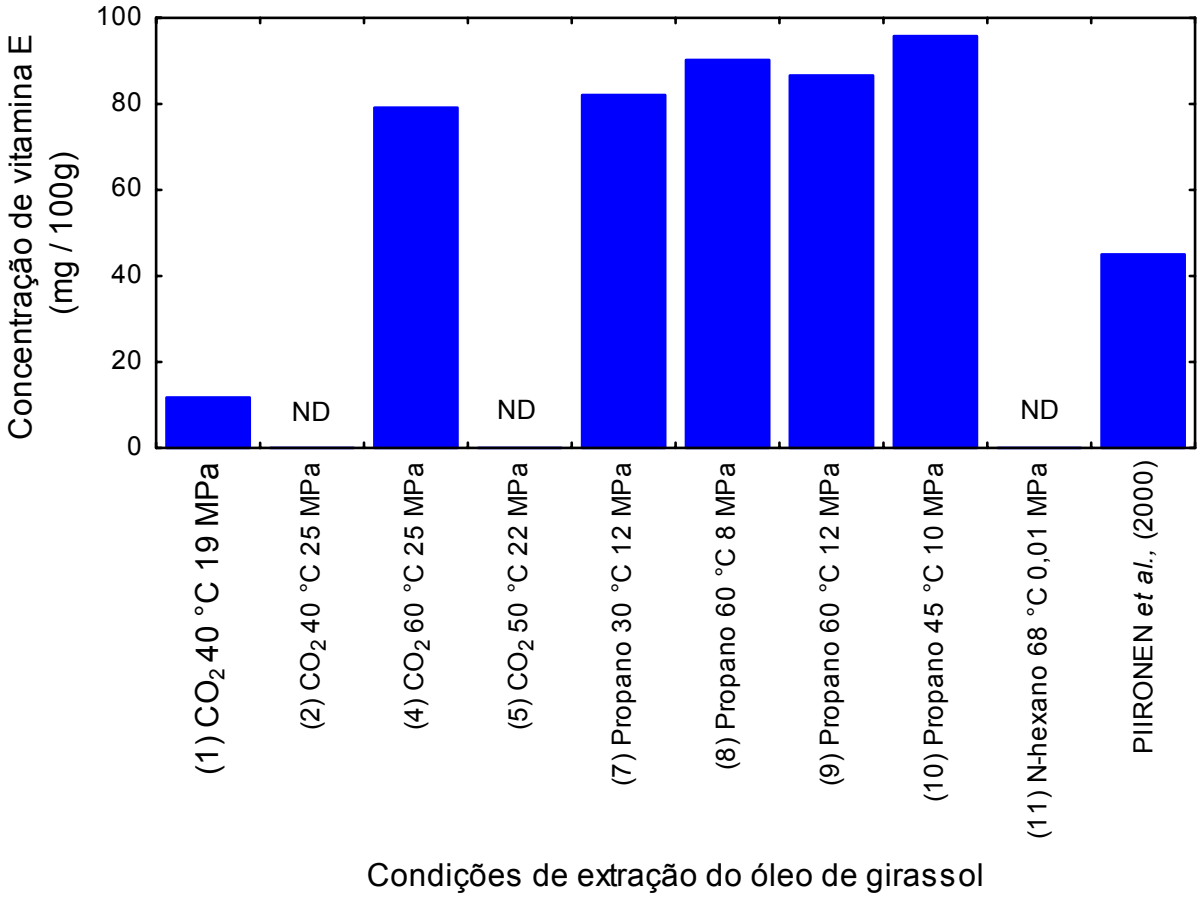


Figura 15 – Determinação gráfica da faixa de linearidade, equação da reta e coeficiente de correlação do α–tocoferol

Devido a um comportamento linear dos pontos experimentais da concentração em função área, foi proposto um modelo matemático linear. O coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9967, indicando uma boa concordância.

As concentrações de vitamina E (α–tocoferol) em mg / 100g para as amostras de óleo de girassol obtidas a partir das diferentes condições de extração e segundo PIIRONEN *et al.* (2000) estão representados na Figura 16.



ND: Não detectado

Figura 16 – Concentração de vitamina E (α–tocoferol) em mg / 100g para as diferentes condições de extração do óleo de girassol e segundo PIIRONEN *et al.* (2000)

A partir dos resultados apresentados na Figura 16 observa-se que houve uma significativa variação do teor de vitamina E nas amostras de óleo extraída usando o CO_2 supercrítico. Já para as amostras de óleo extraídas usando propano subcrítico não houve uma grande variação da concentração de vitamina E.

O teor de vitamina E encontrado usando o propano subcrítico como solvente foi superior ao relatado na literatura.

Os resultados obtidos do teor de vitamina E para as condições que usaram o propano como solvente são concordantes com as análises de estabilidade oxidativa determinadas usando o DSC (*Differential Scanning Calorimetry*).

Na condição 11 que utilizou n-hexano como solvente, não foi detectada vitamina E (α–tocoferol) e na análise de estabilidade oxidativa teve o menor tempo de indução (22 minutos). No entanto, a condição de extração 2 apresenta um tempo

de indução de 72 minutos a temperatura de análise de 110 °C. Porém não foi detectada vitamina E nesta amostra. Provavelmente houve algum erro experimental.

Entretanto para as amostras de óleo de girassol obtidas pelas diferentes condições de extração, a estabilidade oxidativa não está somente ligada ao teor de vitamina E, já que foi quantificado apenas o α–tocoferol e não as demais formas de tocoferóis presentes, nem os demais compostos considerados antioxidantes.

5.6 TEOR PROTÉICO DA TORTA

A torta é o subproduto resultante do processo de extração do óleo, é um produto rico em proteínas (PORTAS, 2001), deve-se a isso seu valor nutritivo, sendo muito empregada em rações animais.

De acordo com Mandarino (1992), a proteína de girassol é de alta qualidade, sendo 90% digerível. Geralmente a torta de girassol contém maior teor protéico que de outras oleaginosas, como soja, algodão e colza.

O teor protéico das tortas que foram obtidas após as extrações do óleo de girassol sob diferentes condições e solventes, foi analisado de acordo com a seção 4.2.8, e os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Condições de extração, teores protéicos das tortas obtidas da extração do óleo de girassol e desvio padrão

Amostra	Solvente	Temperatura (ºC)	Pressão (MPa)	Proteína (%) Média (*)	Desv. Pad.
Torta 1	CO_2	40	19	$45,5^{acd}$	0,5
Torta 2	CO_2	40	25	$46,0^{ad}$	0,1
Torta 3	CO_2	60	19	$44,7^{abc}$	0,4
Torta 4	CO_2	60	25	$45,8^{adc}$	0,2
Torta 5	CO_2	50	22	$44,2^{cb}$	0,3
Torta 6	Propano	30	8	$43,3^{be}$	0,5
Torta 7	Propano	30	12	$42,3^{ef}$	0,3
Torta 8	Propano	60	8	$43,3^{bf}$	0,9
Torta 9	Propano	60	12	$46,5^{dg}$	0,0
Torta 10	Propano	45	10	$43,3^{bf}$	1,0
Torta 11	N-Hexano	68	0,01	$45,9^{ag}$	0,4
Sementes	-	-	-	27,1	0,2
DMS**	-	-	-	1,5	

(*) Letras diferentes indicam diferença significativa ($p<0,05$) entre as médias considerando-se as linhas.
(**) Diferença mínima significativa ($p < 0,05$), considerando-se 11 médias em estudo associadas a 10 graus de liberdade do resíduo.

Os resultados do teor protéico mostram que a torta da condição 9 apresentou maior teor de proteínas 46,48 % enquanto a condição 7 apresentou o menor teor 42,29 %, ambas condições utilizaram o propano subcrítico como solvente. As condições que utilizaram o CO_2 supercrítico e o n-hexano como solvente apresentaram valores de teor protéico intermediários às condições 7 e 9.

Observa-se que o teor protéico aumentou consideravelmente devido à extração do óleo das sementes de girassol. Evidentemente, quanto maior o rendimento de óleo extraído maior o teor protéico contido nos extratos.

Logo, pode-se aproveitar a torta como fonte protéica de alta qualidade.

5.7 POROSIDADE DA PARTÍCULA

A porosidade das partículas de sementes pré-tratadas de girassol foi de 0,31 m^2g^{-1} e foi determinada de acordo com o procedimento descrito na seção 4.2.12.

5.8 POROSIDADE DO LEITO

A porosidade do leito foi determinada conforme o procedimento descrito na seção 4.2.13 e o valor obtido para a porosidade do leito foi 0,69.

5.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para identificar as condições ótimas de extração. Esta técnica é baseada no emprego de planejamentos fatoriais e tem sido muito utilizada em diversas áreas (BOX *et al.* 1978). O planejamento experimental permite avaliar a forma funcional dos processos ou sistemas que envolvem uma ou mais respostas que são influenciadas por vários fatores ou variáveis independentes (MYERS, 1971).

O planejamento experimental foi realizado conforme descrito na seção 4.2.5.

Os valores da razão entre massa de óleo extraída e massa de CO_2 supercrítico usado na extração do óleo de girassol, seguindo a planilha do planejamento experimental fatorial completo 2^2 com triplicata no ponto central são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores experimentais e condições de extração do óleo de girassol usando o CO_2 supercrítico como solvente

Condição		**Resposta**
Temperatura (T) (°C)	Pressão (P) (MPa)	Razão Massa óleo (g) / Massa CO_2 (kg)
-	-	3,40
-	+	6,18
+	-	1,94
+	+	4,84
0	0	3,82
0	0	4,12
0	0	3,83

A análise estatística aplicada aos dados experimentais de extração com CO_2 supercrítico foram determinados usando o programa computacional Statistica 7.0 da

STATSOFT ™, Inc. A análise foi efetuada empregando um modelo linear, considerando um intervalo de confiança de 95 %. Os resultados são apresentados na Tabela 14. Os efeitos significativos ($p \leq 0,05$) estão em negrito.

Tabela 14 – Efeito estimado, erro padrão, coeficiente e significância estatística (Valor p) para cada fator da extração com CO_2 supercrítico

Fatores	Efeito	Erro padrão	Coeficiente	Valor p
Média Global	**4,018**	**0,07**	**4,018571**	**0,00001**
Efeitos Principais				
T (X_1)	**-1,4**	**0,19**	**-0,7**	**0,005**
P (X_2)	**2,84**	**0,19**	**1,42**	**0,0006**
Efeitos de Interação				
T (X_1) x P (X_2)	0,06	0,19	0,03	0,8

O efeito estimado da variável indica quanto esta variável exerce influência sobre a resposta, desta forma, é possível observar que a razão entre massa de óleo extraída e massa de CO_2 supercrítico usado durante a extração aumenta à medida que a temperatura diminui, já que o efeito estimado para esta variável é negativo, e a pressão aumenta, uma vez que o efeito estimado para esta variável é positivo, como pode ser observado na Figura 17 que mostra a superfície de resposta.

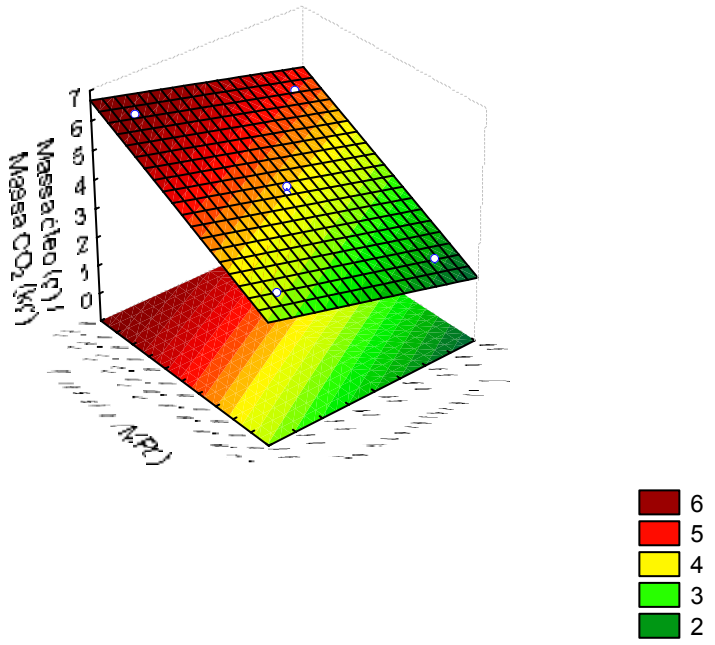


Figura 17 – Superfície de resposta para razão entre massa de óleo pela massa de CO_2

O valor p é o nível de significância da variável independente sobre a resposta em estudo. Normalmente é escolhido como intervalo de confiança o valor de 95 %. Neste caso, é possível afirmar que para valores $p \leq 0,05$, a variável é considerada estatisticamente significativa. Desta forma a Tabela 14 mostra que a interação entre pressão e temperatura não é significativa a 5 % de significância.

De acordo com Barros Neto e colaboradores (2007), o coeficiente de correlação múltipla ou coeficiente de determinação (R^2) é um parâmetro estatístico que relaciona a variância dos pontos experimentais em relação ao modelo proposto com a variância da própria população de pontos experimentais. Quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 entre os valores calculados e os valores experimentais, melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas. O valor obtido de R^2 foi de 0,9896, isto significa que 98,96 % dos resultados ajustaram-se ao modelo linear.

O modelo linear para extração do óleo de girassol com CO_2 supercrítico é representado pela seguinte equação:

$$\text{Razão} = 4,01 - 0,70.T + 1,42.P + 0,03.T.P \qquad (34)$$

Na Tabela 15 estão apresentados os valores da razão entre massa de óleo extraída e massa de propano usado na extração do óleo de girassol, seguindo a planilha do planejamento experimental fatorial completo 2^2 com triplicata no ponto central.

Tabela 15 – Valores experimentais e condições de extração de óleo de girassol utilizando o propano subcrítico como solvente

Condição		**Resposta**
Temperatura (T) (°C)	Pressão (P) (MPa)	Razão Massa óleo (g) / Massa Propano (kg)
-	-	517,48
-	+	445,75
+	-	550,17
+	+	523,21
0	0	480,75
0	0	467,01
0	0	452,74

Os resultados da análise estatística aplicada aos dados experimentais de extração com propano subcrítico estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Efeito estimado, erro padrão, coeficiente e significância estatística (Valor p) para cada fator da extração com propano subcrítico

Fatores	**Efeito**	**Erro padrão**	**Coeficiente**	**Valor p**
Média Global	491,0157	12,8	491,0	0,00004
Efeitos Pincipais				
T (X_1 **)**	55,075	16,9	27,5	0,2
P (X_2 **)**	-49,345	16,9	-24,7	0,2
Efeitos de Interação				
T (X_1 **) x P (** X_2 **)**	22,385	16,9	11,2	0,5

Os resultados obtidos da análise estatística do Planejamento experimental referente a extração com o solvente propano são apresentados na Tabela 16, neste caso nenhuma das variáveis (Temperatura, Pressão, Temperatura x Pressão) influenciou estatisticamente a variável resposta, razão da massa de óleo extraída por massa de propano utilizado, devido a alta miscibilidade da mistura na faixa de temperatura e pressão estudada.

O valor de R^2 obtido foi de 0,633.

A Figura 18 apresenta a superfície de resposta para razão entre massa de óleo extraída pela massa de propano utilizada.

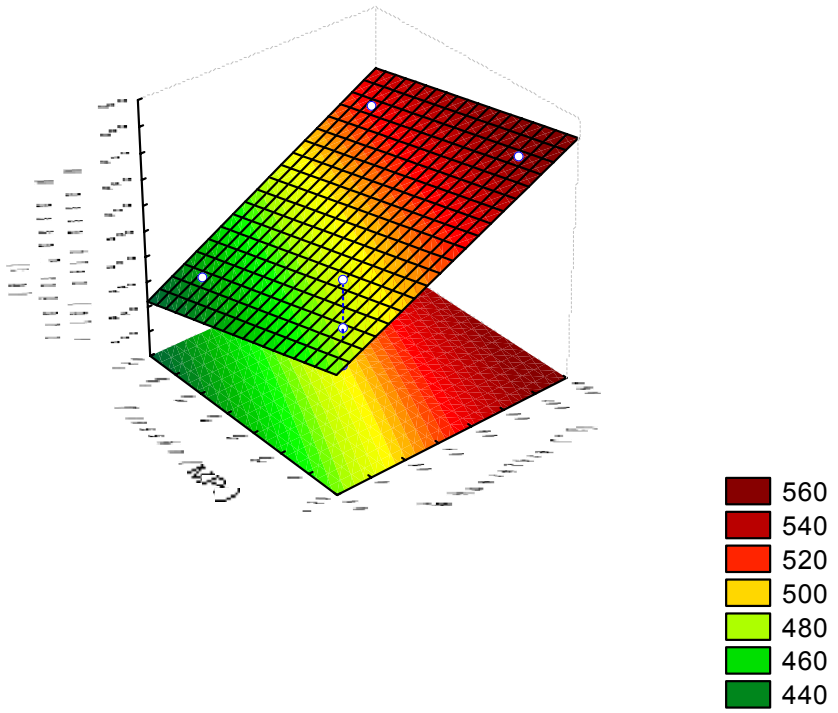


Figura 18 – Superfície de resposta para razão entre massa de óleo pela massa de propano

5.10 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO

Na extração do óleo de girassol com os solventes CO_2 supercrítico e propano subcrítico foram representados pelos modelos matemáticos de segunda ordem e modelo de Sovová conforme procedimento descrito na seção 4.2.14.

5.10.1 Modelo de Segunda Ordem (SOUZA *et al.* 2008)

O modelo cinético de segunda ordem é um modelo empírico que considera que a taxa de extração é representada por uma cinética de segunda ordem, as hipóteses utilizadas para a obtenção do modelo de segunda ordem estão descritas na seção 4.2.14.1.

O parâmetro K foi calculado minimizando a função objetivo dada pela Equação (12) usando os dados experimentais das curvas cinéticas para os solventes CO_2 supercrítico e propano subcrítico.

A Tabela 17 apresenta as condições de extração e os valores de K para as curvas cinéticas de extração utilizando o CO_2 supercrítico e propano subcrítico como solvente.

Tabela 17 – Condições experimentais e valores de K para as curvas cinéticas de extração utilizando o CO_2 supercrítico e propano subcrítico como solvente

Condição	Solvente	Temperatura (K)	Pressão (Mpa)	K (cm^3 / kg min)
1	CO_2	313	19	10,0
2	CO_2	313	25	2,72
3	CO_2	333	19	1,62
4	CO_2	333	25	4,74
5	CO_2	323	22	3,66
6	propano	303	8	0,23
7	propano	303	12	0,17
8	propano	333	8	0,22
9	propano	333	12	0,19
10	propano	318	10	0,23

A partir dos parâmetros apresentados na Tabela 17 as curvas de extração foram simuladas pelo modelo matemático de segunda ordem, conforme descrito na seção 4.2.14.1. As cinéticas de extração experimentais e as cinéticas simuladas pelo modelo, para cada uma das condições experimentais de extração. O modelo de segunda ordem representou adequadamente as curvas cinéticas para ambos os solventes.

5.10.2 Modelo de Sovová (1994)

Inicialmente empregou-se o modelo de Sovová tendo como parâmetros estimados Y (constante da etapa lenta) e Z (constante da etapa rápida) a partir da curva de ruptura dos dados experimentais. O parâmetro r foi calculado de acordo com a Equação (23). No entanto, em alguns casos este procedimento não forneceu um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, então o parâmetro r também foi ajustado a partir dos dados experimentais.

Na Tabela 18 são apresentadas as condições de extração, os valores calculados para t_{CER}, t_{FER}, r, q_0, Z e Y para as curvas cinéticas de extração que utilizaram CO_2 supercrítico e propano subcrítico como solvente.

Tabela 18 – Condições experimentais, valores de t_{CER}, t_{FER}, r, q_0, Z e Y para as curvas cinéticas de extração utilizando o CO_2 supercrítico e propano subcrítico como solvente

Condição	t_{CER} (min)	t_{FER} (min)	r	q_0	Z	Y
1	4,7	951,3	0,88	0,69	24,53	18,03
2	6,7	494,3	0,65*	0,69	26,02	10,05
3	137,5	1984,0	0,69	0,66	3,90	11,80
4	9,0	654,9	0,65*	0,69	26,31	6,95
5	11,3	748,2	0,65*	0,65	24,55	5,27
6	4,1	17,3	0,67	0,59	4,32	6,21
7	3,1	8,7	0,25*	0,57	3,86	1,92
8	2.2	19,8	0,61	0,62	3,27	3,11
9	2,1	14,4	0,58	0,71	2,98	1,92
10	2,7	16,5	0,53	0,62	2,80	3,11

* Valores de r estimados

A partir dos parâmetros apresentados nas Tabelas 17 e 18 as curvas de extração foram simuladas pelos modelos de segunda ordem e de Sovová. As cinéticas de extração experimentais e as cinéticas simuladas por ambos modelos são apresentadas nas Figuras 19 e 20 para todas as condições experimentais com CO_2 e propano respectivamente.

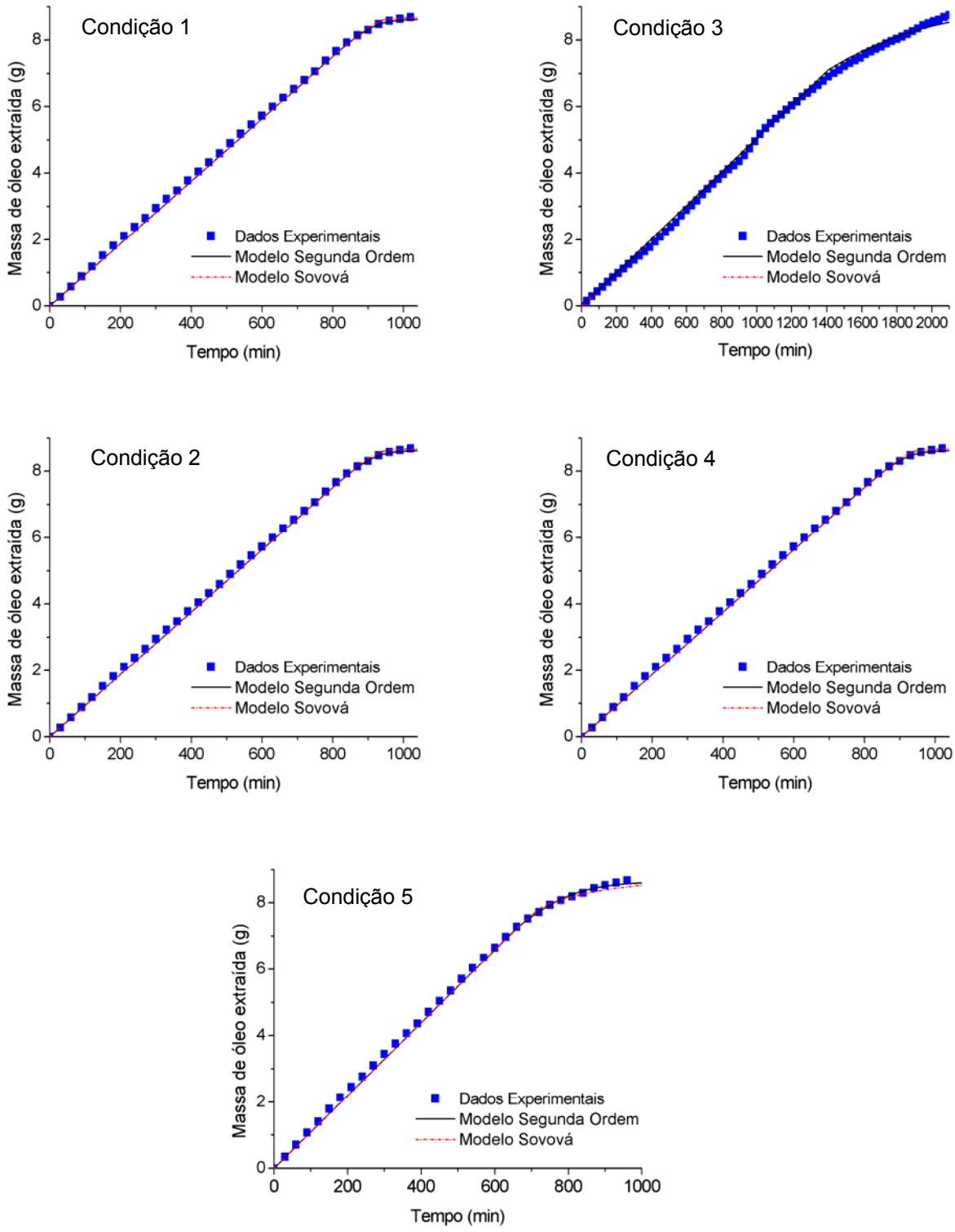


Figura 19 – Gráfico representando os modelos matemáticos de segunda ordem e de Sovová para as diferentes curvas cinéticas experimentais de extração do óleo de girassol utilizando o CO_2 supercrítico como solvente

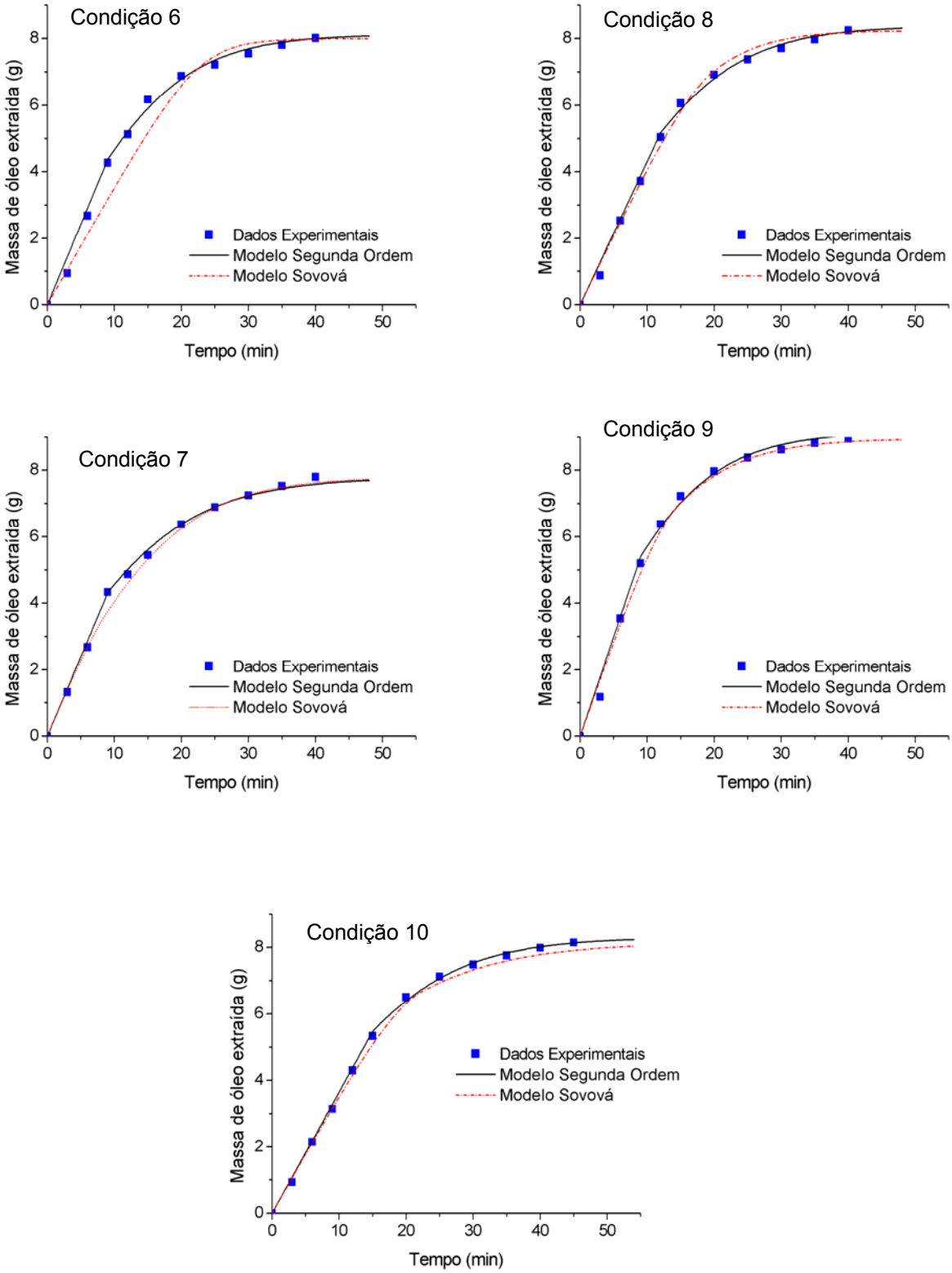


Figura 20 – Gráfico representando os modelos matemáticos de segunda ordem e de Sovová para as diferentes curvas cinéticas experimentais de extração do óleo de girassol utilizando o propano subcrítico como solvente

Observa-se a partir das Figuras 19 e 20 que os modelos de segunda ordem e de Sovová representaram satisfatoriamente as cinéticas de extração em todas as condições investigadas.

5.10.3 Avaliação dos Modelos Testados

Os modelos testados foram avaliados comparando-se os seguintes índices estatísticos: função objetivo, coeficiente de determinação (R^2), erro médio absoluto (ADD) e fator bias (F bias). Os valores das funções objetivos foram calculados de acordo com a Equação (12) para o modelo de segunda ordem, e Equação (27) para o modelo de Sovová.

Na Tabela 19 estão apresentados os valores da função objetivo, R^2, ADD e F bias para o modelo de segunda ordem e modelo de Sovová nas diferentes condições de extração do óleo de girassol, utilizando CO_2 supercrítico e propano subcrítico como solvente.

Os valores de R^2, ADD e F bias foram calculados conforme as Equações (31), (32) e (33), respectivamente.

Tabela 19 – Valores da função objetivo, coeficiente de determinação (R^2), erro médio absoluto (ADD) e fator bias (F bias), para os dois modelos testados

	Modelo de Segunda Ordem				**Modelo de Sovová**			
Condição	**Função Objetivo**	**R^2**	**ADD**	**F bias**	**Função Objetivo**	**R^2**	**ADD**	**F bias**
1	0,2727	0,999	2,5	1,026	0,2671	0,999	2,6	1,027
2	0,0714	1	1,2	1,013	0,0756	1	1,3	1,013
3	1,1071	0,998	3,3	1,032	0,7055	0,998	2,7	1,027
4	0,4446	0,998	3,5	1,036	0,4773	0,997	3,7	1,039
5	0,3050	0,999	2,9	1,031	0,3607	0,998	3,1	1,033
6	0,4456	0,991	7,5	1,067	0,1824	0,994	3,4	1,034
7	0,1571	0,996	2,7	1,026	0,2942	0,989	3,3	1,034
8	0,2804	0,995	6,3	1,056	0,2614	0,993	6,4	1,059
9	0,5166	0,991	6,7	1,058	0,4872	0,991	6,5	1,060
10	0,4456	0,991	7,5	1,067	0,3899	0,988	6,8	1,062

Os valores dos parâmetros de avaliação da qualidade da representação dos dados experimentais dos modelos matemáticos empregados foram todos satisfatórios.

Os resultados apresentados nas Figuras 19 e 20 mostram que ambos os modelos matemáticos representaram a cinética de extração do óleo de girassol, pois os resultados das curvas obtidas pelos modelos foram próximos aos dados experimentais.

Estes resultados foram semelhantes aos obtidos por Corso (2008) e Pederssetti (2008), que também empregaram os mesmos modelos utilizados neste trabalho, porém para a descrição do processo de extração de óleo de gergelim e canola, respectivamente.

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho foram avaliados diferentes processos e condições de temperatura e pressão na extração de óleo a partir de sementes de girassol, sendo utilizado os solventes propano subcrítico, dióxido de carbono supercrítico, e n-hexano.

Os resultados obtidos indicam que o solvente mais apropriado para a extração de óleo de girassol, em relação ao tempo de indução oxidativa, ao teor de α-tocoferol, a quantidade de óleo extraído em menor tempo de extração e em condições de temperatura e pressão mais amenas foi o propano. O propano também apresentou alta razão entre massa de óleo extraída por massa de solvente em relação ao CO_2, tendo a vantagem de usar volume menor de solvente.

Em relação à caracterização do óleo os resultados da análise quantitativa de ácidos graxos mostraram que não houve variação significativa quanto aos teores de ácidos graxos.

Em relação ao teor protéico da torta todas as condições apresentaram teores protéicos próximos para os solventes dióxido de carbono, propano e n-hexano utilizados na extração do óleo de girassol.

Os modelos matemáticos de segunda ordem e o de Sovová ajustaram-se adequadamente aos dados experimentais para a descrição das cinéticas de extração para todas as condições que utilizaram CO_2 supercrítico e propano subcrítico como solventes.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

-Estudo do equilíbrio de fases para o sistema óleo de girassol + CO_2 e óleo de girassol + propano e modelagem.

-Estudo da aplicação da torta obtida a partir da extração do óleo em condições sub ou supercríticas em produtos para alimentação humana.

- Analisar os demais antioxidantes presentes no óleo de girassol extraídos em condições sub e supercríticas, além do α – tocoferol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. vol. 1, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 352 p, 1976.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUK, K.M. Eds. **International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Carbon Dioxide**. Pergamon Press, New York (1976).

ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction of pupunha (G*uilielma speciosa*) oil in a fixed bed using carbon dioxide. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. vol. 17, n. 3, 2000.

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

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

BALLA, A., CASTIGLIONI, R. B.V., CASTRO, C., Colheita do girassol. Londrina, PR**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- EMBRAPA** – Centro Nacional de Pesquisa de Soja –CNPSo, 1997.

BARROS NETO, B. de; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos.** Campinas: Editora da UNICAMP, 480p, 2007.

BOSS, E. A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, 105 f. 2000.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. Statistics for experiments – An introduction to design, data analysis and model building. New York: **Wiley Series in Probability and Mathematic Statistics**, 1978.

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

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução nº 482 de 23 de setembro de 1999. **Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de óleos e gorduras vegetais**. Brasília, D.O.U. - Diário Oficial da União nº196-E, Seção 1, página 82 a 87, de 13 de outubro de 1999.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária- Ministério da Saúde. Resolução RDC n. 270, **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais**. Brasília: Diário Oficial da União, Anexo 5, de 22 de setembro de 2005.

BRAVI, M., BUBBICO, MANNA, R., VERDONE, F. N. Process optimisation in sunflower oil extraction by supercritical CO2. **Chemical Engineering Science**. vol. 57, pg. 2753-2764, 2002.

BRUNETTI, M.L.; DAGHETTA, A.; ZANDERIGHI, A.; Tecnologie di Estrazione com Fluidi Supercritici; **Industrie Alimentari**; luglio-Agosto; pg. 593-603, 1985.

BRUZZETTI, A. R. Cresce produção de girassol. **Óleos & Grãos**, São Bernardo do Campo, ano 8, n.46, pg.34 - 38, 1999.

CARLUCCI, G., MAZZEO, P., DEL GOVERNATORE, S., DI GIACOMO, G., DEL RE, G. Liquid chromatographic method for the analysis of tocopherols in malt sprouts with supercritical fluid extraction. **Journal of Chromatography**. vol. 935, pg. 87-91, 2001.

CARRÃO-PANIZZI, M., MANDARINO, J. M. G. Produtos protéicos do girassol. In: LEITE, R. M. V. B. C., BRIGHENTI, A. M., CASTRO, C. (Ed). **Girassol no Brasil**. Londrina:EMBRAPA, p. 51-68, 2005.

CHEUNG, L. M., CHEUNG, P. C. K., OOI, V. E. C. Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts. **Food Chemistry**. vol. 81, pg. 249-255, 2003.

COCERO, M. J.; CALVO, L. Supercritical fluid extraction of sunflower seed oil with CO_2 – etanol mixtures. **Journal of the American Oil Chemists Society**. vol. 73, n. 11, pg. 1573-1578, 1996.

COPPIN, E.A.; PIKE, O.A. Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in light-exposed soybean oil. **J. American Oil Chemists Society**. Vol. 78, n.1, pg.13-18, 2001.

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**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 93 f, 2008.

DALL´AGNOL, A., VIEIRA, O. V., LEITE, R. M. V. B. C. Origem e histórico do girassol. In: LEITE, R. M. V. B. C., BRIGHENTI, A. M., CASTRO, C. (Ed). **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA, pg. 1-14, 2005.

DEL VALLE, J.M., AGUILERA, J.M. An Improved Equation for Predicting the Solubility of Vegetable Oils in Supercritical CO_2. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. vol. 27(8), p. 1551-1553, 1988.

DIAZ, T. G., MERÁS, I. D., CABANILLAS, A. G., FRANCO, M. F. A. Voltammetric behavior and determination of tocopherols with partial least squares calibration: analysis in vegetable oil samples. **Analytica Chimica Acta**, vol. 511, pg. 231-238, 2004.

DUNFORD, N. T.; TEMELLI, F. Extraction conditions and moisture content of canola flakes as related to lipid composition of supercritical CO_2 extracts. **Journal Food Science**. vol. 62, pg. 155-159, 1997.

EGGERS, R., SIEVERS, U., STEIN, W. High Pressure Extraction of Oil Seed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. vol. 62, n. 8, pg. 1222-1230, 1985.

EVON, P., VANDENBOSSCHE, V., PONTALIER, P.Y., RIGAL L. Direct extraction of oil from sunflower seeds by twin-screw extruder according to an aqueous extraction process: Feasibility study and influence of operating conditions. **Industrial Crops and Products**, vol. 26, pg. 351–359, 2007.

FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. Modeling the supercritical fluid extraction of black pepper (piper nigrum l.) essential oil. **Journal Food Engineering**. vol. 54, pg. 263, 2002.

FILIPPI, R. P. CO_2 as a solvent: Applications to fats, oils and other materials. **Chemistry and Industry**, vol. 19, pg. 390-394, 1982.

FRANKEL, E.N. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. **Food Chemistry**. vol. 57, n. 1, pg. 51-55, 1996.

FRANKEL, E.N.; HUANG, S.W. Improving the oxidative stability of polyunsaturated vegetable oils by blending with high oleic sunflower oil. **Journal of the American Oil Chemists Society.** vol.71, n.3, pg.255-259, 1994.

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.** vol. 56, pg. 2558-2564, 2008.

FREITAS, S. M.; FERREIRA, C. R. P. T.; TSUNECHIRO, A. O mercado de óleo vegetais e o potencial da cultura do girassol no Brasil, 1993-96. **Informações Econômicas**, São Paulo, vol. 28, n. 2, pg. 7-18, 1998.

FRIEDRICH J. P.; LIST, G. R.; HEAKIN, A. J. Petroleum – free extraction of oil from soybeans with supercritical CO_2. **Journal of the American Oil Chemists Society**. vol. 59, pg. 282-292, 1982.

FRIEDRICH J. P.; SNYDER, J. M.; CHRISTIANSON, D. D. Effect of moisture and particle size on the extractability of oils from seeds with supercritical CO_2. **Journal of the American Oil Chemists Society**. vol. 61, n. 12, pg. 1851-1856, 1984.

GARCIA-MESA, J.A.; CASTRO, L., M.D.; VALCARCEL, M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. **Journal of the American Oil Chemists Society.** vol. 70, n. 3, pg. 245-247, 1993.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport processes and unit operations,** Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993.

GENNARO, L., BOCCA, A.P., MODESTI, D., MASELLA, R. AND CONI, E. Effect of biophenols on olive oil stability evaluated by thermogravimetric analysis. **J. Agric. Food Chem**. vol. 46, pg. 4465-4469, 1998.

GLISZCZYNSKA-SWIGLO, A., SIKORSKA, E. Simple reversed-phase liquid chromatography method for determination of tocopherols in edible plant oils. **Journal of Chromatography**., vol. 1048, pg. 195-198, 2004.

GÓMEZ A. M.; LÓPEZ, C. P.; DELA OSSA, E. M. Caracterizacion del aceite de semilla de uva extraído con dióxido de carbono supercrítico. **Grazas e Aceites**, vol. 46, n.1, pg. 29-34, 1995.

GÓMEZ, A. M., LÓPEZ, C. P., DE LA OSSA, E. M. **The Chemical Engineering Journal**. vol. 61, pg. 227-231, 1996.

GONZÁLEZ, M., BALLESTEROS, E., GALLEGO, M., VALCÁRCEL, M. Continuous-flow determination of natural and synthetic antioxidants in foods by gas chromatography. **Analytica Chimica Acta**. vol. 359, pg. 47-55, 1998.

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**. vol. 44, pg. 25-30, 2008.

HAMILTON, R. J. The chemistry of rancidity in foods. In: ALLEN, J.C., HAMILTON, R.J. **Rancidity Foods**. Essex: Apllied Science Publishers Ltda, pg. 1-20, 1983.

HEGEL, P. E.; ZABALOY, M. S.; MABE, G. D. B.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E. A. Phase equilibrium engineering of the extraction of oils from seeds using carbon dioxide + propane solvent mixtures. **Journal of Supercritical Fluids.** vol. 42, pg. 318-324, 2007.

HEGEL, P.E., MABE, G. D. B., PEREDA, S., ZABALOY, M. S., BRIGNOLE, E. A. Phase equilibria of near critical CO_2 + propane mixtures with fixed oils in the LV, LL and LLV region. **Journal of Supercritical Fluids**. vol. 37, pg. 316–322, 2006.

HEINONEN, M.; VALSTA, K.; ANTTOLAINEN, M.; OVASKAINEN, M. L.; NEN, L. H.; MUTANEN, M. Comparisons between analyzed and calculated food composition data: carotenoids, retinoids, tocopherols, tocotrienols, fat, fatty acids, and sterols. **Journal of Food Composition and Analysis**. vol. 10, pg. 3-13, 1997.

HIERRO, M. T. G., **Temas Avanzados de Análisis Quimicas**. Edinford S. A., Madrird, 1994.

HIMMELBLAU D M. **Engenharia química: princípios e cálculos**. Prentice Hall, Rio de Janeiro, 592 p, 1998.

HU, Q.; XU, J.; CHEN, S.; YANH, F. Antioxidant activity of extracts of black sesame seed (*Sesamun indicum L.)* by supercritical carbon dioxide extraction. **Journal of Agricultural and Chemistry**. vol. 52, pg. 943-947, 2004.

HUI, Y.H. Bailey's industrial oil and fat products. 5. ed., New York: **Wiley Interscience**. vol. 2, pg. 603-654, 1996.

ILLÉS, V.; SZALAI, O.; THEN, M.; DAOOD, H.; PERNECZKI, S. Extraction of hiprose fruit by supercritical CO_2 and propane. **Journal of Supercritical Fluids**. vol. 10, pg. 209-218, 1997.

ILLÉS, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L.; Then, M. Extraction of coriander seed oil by CO_2 and propane at super and subcritical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**. vol. 17, pg. 177-186, 2000.

ISNARDY, B., WAGNER, K., ELMADFA, I. Effects of α-, γ-, and δ-tocopherols on the autoxidation of purified rapeseed oil triacylglycerols in a system containing low oxygen. Journal Agriculture. **Food Chemistry**, vol. 51, pg. 7775-7780, 2003.

ISOBE, S., ZUBER, F., UEMURA, K., NOGUCHI, A. A new twin-screw press design for oil extraction of dehulled sunflower seed. **Journal of the American Oil Chemists Society**. vol. 69, pg. 884–889, 1992.

KARTIKA, I. A., PONTALIER, P. Y., RIGAL, L. Extraction of sunflower oil by twin screw extruder: Screw configuration and operating condition effects. **Bioresource Technology**. vol. 97, pg. 2302–2310, 2006.

KING, J. W.; CYGNAROWICZ-PROVOST, M.; FAVATI, F. Supercritical fluid extraction of evening primrose oil kinetic and mass transfer effects. **Ital. J. Food Sci**., vol. 9, n. 3, pg. 193-204, 1997.

KIRIAMITI, H.K., RASCOL, E., MARTY, A., CONDORET, J.S. Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering and Processing**. vol. 41, pg. 711–718, 2001.

LANÇAS, F. M. Extração com fluido supercrítico: quo vadis?. **Revista Analytica.** vol. 02, pg. 30-37, 2002.

LANÇAS, F. M., BARBIRATO, M. A., GALHIANE, M. S., RISSATO, S. R.Extraction of Fluazinan Residue from Fruits by CO_2 in the Supercritical State. **Journal High Resol. Chromatogr.** vol. 20, pg. 569-571, 1997.

LANÇAS, F. M.; QUEIROZ, M. E. C. E.; SILVA, I. C. E. Seed oil extraction with supercritical carbon dioxid modified with pentane. **Chromatographia**, vol. 39, n. 11/12, pg. 687, 1994.

LAZZAROTTO, J. J., ROESSING, A. C., MELLO, H. C. O agronegócio do girassol no mundo e no Brasil. In: LEITE, R. M. V. B. C., BRIGHENTI, A. M., CASTRO, C. (Ed). **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA. pg. 15-42, 2005.

LEITE, R. M. V. B. C., BRIGHENTI, A. M., CASTRO, C. (Ed). **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA, 2005.

LI, S.; HARTLAND, S. A influence of co-solventes on solubility and selectivity in extraction of xantines and cocoa butter from cocoa beans with supercritical CO_2. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 5, pg. 5-12, 1992.

LOPES, J. **Biodiesel em trator: Qual o consumo?** III Simpósio Nacional de Girassol, XV Reunião Nacional de Girassol. Ribeirão Preto. SP. CD- ROM. Outubro de 2003.

LOU, X., JANSSEN, H. C., CRAMERS, C. A. "Quantitative Aspects of Directly Coupled Supercritical Fluid Extraction - Capillary Gas Chromatogrphy with a Conventional Split/Splitless Injector as Interface" **J. High Resol. Chromatogr.** vol. 16, pg. 425, 1993.

MACHMUDAH, S., KAWAHITO, Y., SASAKI, M., GOTO, M. Supercritical CO_2 extraction of rosehip seed oil: Fatty acids composition and process optimization. **Journal of Supercritical Fluids**. vol. 41, pg. 421-428, 2007.

MANDARINO, G.M.J. **Características Bioquímicas e Nutricionais do Óleo e do Farelo de Girassol**. Londrina, PR. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Soja – CNPSo, 1992.

MAUL, A. A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M. Extração por fluido supercrítico. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. vol. *5*, pg. 185-200, 1998.

MCHUGH, M. A., KRUKONIS, V. J. **Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice**; Butterworths Publishers; Boston; MA, pg. 69-78, 1994.

MORETTO, E., FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** Ed. Varela, São Paulo, 1998.

MYERS, R. H. **Response surface methodology**. Boston: Allyn and Bacon, 1971.

NAWAR, W.W. Lipids. In: FENNEMA, O.R. **Food chemistry**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, pg.176, 1985.

NOGALA-KALUCKA, M., KORCZAK, J., DRATWIA, M., LAMPSRT-SZCZAPA, E., SIGER, A. e BUCHOWSKI, M. Changes in antioxidant activity and free radical scavenging potential of rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylgliycerols during accelerated tests. **Food Chemistry**. vol. 93, pg. 227-235, 2005.

ODABASI. A. Z.; BALABAN, M. O.; Supercritical CO_2 extraction of sesame oil from raw seeds. **Journal of Food Science and Thecnology**. vol. 39, n. 5, pg. 496-501, 2002.

OLIVEIRA, M. A. **Extração de polifenóis da semente de cacau (T*heobroma Cacao*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 72 f. 2005.

PEARSON, D. **Técnicas de laboratório para el analisis de alimentos**. Zaragoza: Acribia, pg. 62-68, 1986.

PEDERSSETTI, M. M. **Análise Dos Efeitos Da Temperatura E Pressão Na Extração Supercrítica Do Óleo Essencial De Canola Com Dióxido De Carbono E**

N- Propano. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 65 f. 2008.

PERRUT, M., CLAVIER J. Y., POLETTO, M., REVERCHON, E. Mathematical modeling of sunflower seed extraction by supercritical CO_2. **Ind. Eng. Chem. Res**.vol. 36, n. 2, pg., 430-435, 1997.

PIGHINELLI, A. L. M. T. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas, 80 f. 2007.

PIIRONEN, V., LINDSAY, D.G., MIETTINEN, T.A., TOIVO, J., LAMPI, A.M. Review Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. **J. Sci. Food and Agriculture**, W. Sussex, vol. 80, n.7, pg.939-966, 2000.

PORTAS, A, A. **O girassol na alimentação animal.** Campinas: CATI/D SM, 2001.

QUINTEIRO, L. M. C.; VIANNI, R. Características e estabilidade de óleos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol. 15, n. 1, pg. 29-36, 1995.

RECASENS, F.; ABAROUDI, K.; TRABELSI, F.; CALLOUD-GABRIEL, B. Mass transport enhancement in modified supercritical fluid. **Industrial Engineering Chemistry Research**. vol. 38, pg. 3505-3518, 1999.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. **The Properties of Gases & Liquids**. Fourth Edition, McGraw-Hill, 1988.

REVERCHON, E., OSSÉO, L.S. Comparison of Processes for the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil from Soybean Seeds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Peoria, vol. 71, n. 9, pg. 1007-1012, 1994.

REZENDE, D. F., MACIEL FILHO, R. **Estudo Exploratório de Aplicabilidade dos Meios Supercríticos para Extração e Processamento de Óleos Vegetais com Ênfase em Controle Aplicado à Unidade Extratora**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 178 f., 1998.

ROLEMBERG, M. P. **Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicérideos: determinação experimental e modelagem**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Campinas, 196 f., 2002,

ROSENTHAL, A., PYLE, D.L., NIRANJAN, K. Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction**. Enzyme Microb. Technol**. vol.19, pg. 402-420, 1996.

SALGIN, U., D¨OKER, O., CALIMLI, A. Extraction of sunflower oil with supercritical CO2: experiments and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**. vol. 38, pg. 326-331, 2006.

SANAGI, M. M., SEE, H. H., IBRAHIM, W. A. W., NAIM, A. A. Determination of carotene, tocopherols and tocotrienols in residue oil from palm pressed fiber using

pressurized liquid extraction-normal phase liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**. vol. 538, pg. 71-76, 2005.

SANTOS, M. G. M. **Modelagem dinâmica e análise do processo de extração supercríticas de oleaginosas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, 147 f., 2000.

SANTOS, M. M.; BOSS, E. A.; MACIEL FILHO, R. Supercritical extraction of oleaginous: Parametric sensitivity analysis. **Bazilian Journal of Chemical Engineering**. São Paulo, vol. 17, pg. 4-7, 2000.

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

SEÑORÁNS, F. J., IBAÑEZ, E. Analysis of fatty acids in foods by supercritical fluid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, vol. 465, pg. 131-144, 2002.

SKRBIC, B., FILIPCEV, B. Nutritional and sensory evaluation of wheat breads supplemented with oleic-rich sunflower seed. **Food Chemistry**, vol. 108, pg. 119-129, 2008.

SMIDERLE, O. J., MOURÃO JUNIOR, M., GIANLUPPI, D. CASTRO, C. Adubação nitrogenada do girassol nos cerrados de Roraima. Boa Vista: Embrapa Roraima, (Embrapa Roraima. Comunicado Técnico, 08), 5p, 2004.

SMOUSE, T. H. Factors affecting oil quality and stability. In K. Warner, & N. A. M. Eskin (Eds.), Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods. Champaign, Illinois**: American Oil Chemists' Society**, pg. 17-36, 1995.

SOUZA, A. T.; CORAZZA, M. L.; CARDOZO-FILHO, L.; GURIALDELLO R.; MEIRELES, M. A. A. Phase equilibrium measurements for the system Clove (Eugenia caryophyllus) oil + CO_2. **Journal of Chemical and Engineering Data**. vol. 49, n. 2, 2004.

SOUZA, A. T.; BENAZZI, T. L.; GRINGS, M. B.; CABRAL, V.; SILVA, E. A.; CARDOZO FILHO, L.; ANTUNES, O. A. C. Supercritical extraction process and phase equilibrium of Candeia (Eremanthus erithropappus) oil using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**. vol. 47, pg. 182-187, 2008.

SOVOVÁ, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction With Supercritical CO_2 – I. Modelling of Extraction Curves. **Chemical Engineering Science**, vol. 49, n. 3, pg. 409-414, 1994.

SOVOVÁ, H.; JEZ, J.; BÁRTOVLÁ, M.; ST' ASTOVÁ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of Black pepper. **The Journal of Supercritical Fluids.** n. 8, pg. 295-301, 1995.

SPARKS, D.; HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M.; BLACKWELL, D.; FLEMING, T. extraction of rice bran oil using supercritical carbon dioxide and propane. **Journal of the American Oil Chemists Society**. vol. 83, pg. 885-891, 2006.

St. ANGELO, A.J. Lipid oxidation in foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, vol.36, n.3, pg.175-224, 1996.

SUJA, K.P., ABRAHAM, J.T., THAMIZH, S.N., JAYALEKSHMY, A., ARUMUGHAN, C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. **Food Chemistry**, vol. 84, pg. 393-400, 2004.

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**. vol. 76, pg. 385–389, 2002.

TEMELLI F. Extraction of triglycerides and phospholipids from canola with supercritical carbon dioxide and ethanol. Journal of Food Science. vol.57, n. 2, pg. 440-447, 1992.

TURATTI, J. M. Óleos vegetais como fontes de alimentos funcionais. In: **Simpósio sobre alimentos funcionais para o novo milênio: qualidade de vida e saúde.** Campinas, Unicamp, pg.13-14, 2000.

VALLE J. M.; RIVERA, O.; MATTEA, M.; RUETSCH, L.; DAGHERO, J.; FLORES, A. Supercritical CO_2 processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics. **Journal of Supercritical Fluid**. vol. 31, pg.159-174, 2004.

YASUKAZU, Y., NIKI, E., NOGUCHI, N. Comparative study on the action of tocopherols and tocotrienols as antioxidant: chemical and physical effects. **Chemistry and Physics of Lipids**, vol. 123, pg. 63-75, 2003.

YU, L., HALEY, S., PERRET, J., HARRIS, M., Antioxidant properties of hard winter wheat extracts. **Food Chemistry.** vol. 78, pg. 457-461, 2002.

ZABANIOTOU, A. A., KANTARELIS, E. K., THEODOROPOULOS, D. C. Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: Laboratory study pyrolysis and kinetics. **Bioresource Technology**, vol. 99, pg. 3174-3181, 2008.

ZIZOVIC, I.; STAMENIC, M.; ORLOVIC, A.; SKALA, D. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils from plants with secretory ducts: mathematical modeling on the micro-scale. **The Journal of Supercritical Fluids**. 2006.

ANEXOS

ANEXO 1:
RESULTADOS DAS EXTRAÇÕES DO ÓLEO DE GIRASSOL USANDO O CO_2 SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE.

TABELA 1.1 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 40 °C e Pressão de 19 MPa.

Tempo (min)	**Massa Extraída (g)**	**Massa Óleo Extraída / Massa de CO_2 (g)**	**Massa óleo / Massa sementes (g)**
30	0,28	0,003708	1
60	0,58	0,003882	3
90	0,89	0,003960	4
120	1,19	0,003954	6
150	1,52	0,004046	7
180	1,82	0,004032	9
210	2,11	0,003989	10
240	2,39	0,003942	11
270	2,65	0,003893	12
300	2,95	0,003922	14
330	3,23	0,003906	15
360	3,48	0,003860	16
390	3,78	0,003869	18
420	4,05	0,003860	19
450	4,33	0,003845	20
480	4,60	0,003825	22
510	4,90	0,003846	23
540	5,19	0,003839	24
570	5,46	0,003827	26
600	5,73	0,003816	27
630	6,00	0,003802	28
660	6,28	0,003805	30
690	6,55	0,003798	31
720	6,81	0,003786	32
750	7,07	0,003768	33
780	7,39	0,003782	35
810	7,68	0,003786	36
840	7,94	0,003774	37
870	8,15	0,003740	38
900	8,31	0,003686	39
930	8,48	0,003641	40
960	8,58	0,003568	40
990	8,64	0,003485	41
1020	8,69	0,003403	41

TABELA 1.2 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 40 °C e Pressão de 25 MPa.

Tempo (min)	**Massa Extraída (g)**	**Massa Óleo Extraída / Massa de CO_2 (g)**	**Massa óleo / Massa sementes (g)**
30	0,52	0,007137	2
60	1,07	0,007320	5
90	1,62	0,007342	7
120	2,21	0,007553	10
150	2,77	0,007595	13
180	3,33	0,007570	15
210	3,84	0,007522	17
240	4,38	0,007473	20
270	4,91	0,007473	22
300	5,46	0,007464	25
330	5,98	0,007431	27
360	6,49	0,007389	29
390	7,06	0,007440	32
420	7,59	0,007438	35
450	8,09	0,007396	37
480	8,50	0,007277	39
510	8,80	0,007085	40
540	8,90	0,006775	40
570	8,96	0,006472	41
600	9,02	0,006184	41

TABELA 1.3 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 60 °C e Pressão de 19 MPa.

(Continua)

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Massa Óleo Extraída / Massa de CO_2 (g)	Massa óleo / Massa sementes (g)
30	0,15	0,002354	1
60	0,30	0,002328	1
90	0,44	0,002283	2
120	0,57	0,002221	3
150	0,72	0,002253	3
180	0,86	0,002239	4
210	0,99	0,002211	4
240	1,12	0,002185	5
270	1,26	0,002185	6
300	1,39	0,002171	6
330	1,52	0,002155	7
360	1,65	0,002140	7
390	1,77	0,002129	8
420	1,94	0,002165	9
450	2,09	0,002180	9
480	2,24	0,002190	10
510	2,39	0,002190	11
540	2,52	0,002191	11
570	2,72	0,002243	12
600	2,89	0,002260	13
630	3,04	0,002264	14
660	3,19	0,002266	14
690	3,37	0,002294	15
720	3,53	0,002301	16
750	3,68	0,002290	17
780	3,83	0,002296	17
810	3,97	0,002294	18
840	4,11	0,002290	19
870	4,23	0,002278	19
900	4,36	0,002267	20
930	4,54	0,002282	21
960	4,74	0,002305	22
990	4,96	0,002336	23
1020	5,18	0,002368	24
1050	5,35	0,002377	24
1080	5,50	0,002376	25
1110	5,63	0,002366	26
1140	5,76	0,002354	26
1170	5,91	0,002352	27
1200	6,03	0,002342	27
1230	6,15	0,002328	28
1260	6,31	0,002331	29

(Conclusão)

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Massa Óleo Extraída / Massa de CO_2 (g)	Massa óleo / Massa sementes (g)
1290	6,43	0,002321	29
1320	6,54	0,002311	30
1350	6,66	0,002299	30
1380	6,79	0,002292	31
1410	6,91	0,002284	31
1440	7,02	0,002271	32
1470	7,12	0,002255	32
1500	7,22	0,002245	33
1530	7,32	0,002229	33
1560	7,40	0,002210	34
1590	7,47	0,002190	34
1620	7,59	0,002182	34
1650	7,67	0,002167	35
1680	7,74	0,002149	35
1710	7,81	0,002131	35
1740	7,90	0,002118	36
1770	7,97	0,002100	36
1800	8,04	0,002083	36
1830	8,10	0,002065	37
1860	8,19	0,002053	37
1890	8,27	0,002039	38
1920	8,35	0,002026	38
1950	8,44	0,002018	38
1980	8,51	0,002002	39
2010	8,56	0,001985	39
2040	8,61	0,001968	39
2070	8,69	0,001957	39
2100	8,75	0,001942	40

TABELA 1.4 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 60 °C e Pressão de 25 MPa.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Massa Óleo Extraída / Massa de CO_2 (g)	Massa óleo / Massa sementes (g)
30	0,43	0,006286	2
60	0,86	0,006161	4
90	1,28	0,006043	6
120	1,69	0,005939	8
150	2,15	0,006042	10
180	2,57	0,006015	12
210	2,98	0,005955	14
240	3,37	0,005881	15
270	3,79	0,005891	17
300	4,19	0,005861	19
330	4,58	0,005811	21
360	4,96	0,005779	23
390	5,32	0,005710	24
420	5,69	0,005665	26
450	6,04	0,005618	27
480	6,40	0,005580	29
510	6,81	0,005583	31
540	7,19	0,005567	33
570	7,55	0,005538	34
600	7,87	0,005493	36
630	8,12	0,005403	37
660	8,41	0,005343	38
690	8,61	0,005232	39
720	8,76	0,005114	40
750	8,89	0,004978	40
780	8,99	0,004841	41

TABELA 1.5 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 50 °C e Pressão de 22 MPa - Ponto Central 1.

Tempo (min)	**Massa Extraída (g)**	**Massa Óleo Extraída / Massa de CO_2 (g)**	**Massa óleo / Massa sementes (g)**
30	0,40	0,005764	2
60	0,83	0,005873	3
90	1,26	0,005857	5
120	1,67	0,005785	7
150	2,10	0,005835	9
180	2,54	0,005853	11
210	2,95	0,005807	12
240	3,34	0,005754	14
270	3,72	0,005692	16
300	4,04	0,005562	17
330	4,38	0,005472	18
360	4,71	0,005397	20
390	5,08	0,005370	21
420	5,41	0,005307	23
450	5,72	0,005243	24
480	6,34	0,005449	26
510	6,68	0,005403	28
540	6,99	0,005349	29
570	7,32	0,005302	30
600	7,64	0,005261	32
630	7,98	0,005231	33
660	8,30	0,005201	35
690	8,58	0,005139	36
720	8,81	0,005056	37
750	9,07	0,004997	38
780	9,23	0,004881	38
810	9,36	0,004765	39
840	9,46	0,004644	39
870	9,62	0,004556	40
900	9,70	0,004441	40
930	9,78	0,004335	41
960	9,85	0,004227	41
990	9,90	0,004124	41

TABELA 1.6 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 50 °C e Pressão de 22 MPa - Ponto Central 2.

Tempo (min)	**Massa Extraída (g)**	**Massa Óleo Extraída / Massa de CO_2 (g)**	**Massa óleo / Massa sementes (g)**
30	0,40	0,004631	2
60	0,83	0,004769	3
90	1,26	0,004748	5
120	1,67	0,004667	6
150	2,10	0,004817	8
180	2,54	0,004833	10
210	2,95	0,004807	11
240	3,34	0,004786	13
270	3,72	0,004738	14
300	4,04	0,004690	16
330	4,38	0,004642	17
360	4,71	0,004626	19
390	5,08	0,004614	20
420	5,41	0,004613	22
450	5,72	0,004613	23
480	6,34	0,004608	25
510	6,68	0,004593	26
540	6,99	0,004565	28
570	7,32	0,004537	29
600	7,64	0,004518	30
630	7,98	0,004524	32
660	8,30	0,004513	33
690	8,58	0,004488	35
720	8,81	0,004466	36
750	9,07	0,004440	37
780	9,23	0,004373	38
810	9,36	0,004286	39
840	9,46	0,004187	39
870	9,62	0,004123	40
900	9,70	0,004025	40
930	9,78	0,003927	41
960	9,85	0,003827	41

TABELA 1.7 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 50 °C e Pressão de 22 MPa - Ponto Central 3.

Tempo (min)	**Massa Extraída (g)**	**Massa Óleo Extraída / Massa de CO_2 (g)**	**Massa óleo / Massa sementes (g)**
30	0,36	0,004821	2
60	0,72	0,004915	3
90	1,08	0,004912	5
120	1,41	0,004827	6
150	1,80	0,004911	8
180	2,14	0,004866	10
210	2,45	0,004791	11
240	2,77	0,004710	13
270	3,10	0,004701	14
300	3,44	0,004696	16
330	3,76	0,004657	17
360	4,07	0,004622	18
390	4,37	0,004579	20
420	4,71	0,004589	21
450	5,04	0,004582	23
480	5,36	0,004559	24
510	5,70	0,004571	26
540	6,04	0,004564	27
570	6,35	0,004542	29
600	6,65	0,004513	30
630	6,98	0,004512	32
660	7,28	0,004497	33
690	7,53	0,004446	34
720	7,72	0,004372	35
750	7,94	0,004312	36
780	8,08	0,004213	37
810	8,20	0,004121	37
840	8,30	0,004024	38
870	8,44	0,003953	38
900	8,53	0,003863	39
930	8,61	0,003773	39
960	8,68	0,003687	39

ANEXO 2:
RESULTADOS DAS EXTRAÇÕES DO ÓLEO DE GIRASSOL USANDO O PROPANO SUBCRÍTICO COMO SOLVENTE.

TABELA 2.1 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 30 °C e Pressão de 8 MPa.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Massa Óleo Extraída / Massa de Propano (g)	Massa óleo / Massa sementes (g)
3	0,94	1,108994	4
6	2,15	1,216997	10
9	3,15	1,220388	15
12	4,30	1,189710	20
15	5,33	1,113486	25
20	6,50	0,943249	30
25	7,12	0,806395	33
30	7,49	0,695014	35
35	7,76	0,599297	36
40	7,99	0,517481	37

TABELA 2.2 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 30 °C e Pressão de 12 MPa.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Massa Óleo Extraída / Massa de Propano (g)	Massa óleo / Massa sementes (g)
3	1,32	0,984905	6
6	2,68	1,066985	12
9	4,34	1,048490	20
12	4,87	0,931809	23
15	5,45	0,881509	25
20	6,37	0,736434	30
25	6,89	0,625442	32
30	7,25	0,545850	34
35	7,53	0,491355	35
40	7,80	0,445749	36

TABELA 2.3 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 60 °C e Pressão de 8 MPa.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Massa Óleo Extraída / Massa de Propano (g)	Massa óleo / Massa sementes (g)
3	0,88	1,066754	4
6	2,54	1,229467	12
9	3,72	1,231248	17
12	5,04	1,183923	23
15	6,06	1,085788	28
20	6,92	0,909699	32
25	7,38	0,781347	34
30	7,71	0,684227	36
35	7,98	0,611404	37
40	8,24	0,550171	38

TABELA 2.4 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 60 °C e Pressão de 12 MPa.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Massa Óleo Extraída / Massa de Propano (g)	Massa óleo / Massa sementes (g)
3	1,18	1,337177	5
6	3,55	1,895693	16
9	5,19	1,569663	24
12	6,38	1,375696	30
15	7,22	1,162748	34
20	7,97	0,906912	37
25	8,38	0,744995	39
30	8,62	0,651151	40
35	8,82	0,571172	41
40	8,95	0,523214	42

TABELA 2.5 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 45 °C e Pressão de 10 MPa – Ponto Central 1.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Massa Óleo Extraída / Massa de Propano (g)	Massa óleo / Massa sementes (g)
3	1,14	1,010442	5
6	2,53	1,120983	12
9	4,01	1,115205	19
12	5,27	1,048543	25
15	6,01	0,943817	28
20	6,75	0,786389	31
25	7,12	0,680318	33
30	7,40	0,597690	34
35	7,65	0,529401	36
40	7,86	0,480751	37

TABELA 2.6 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 45 °C e Pressão de 10 MPa – Ponto Central 2.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Massa Óleo Extraída / Massa de Propano (g)	Massa óleo / Massa sementes (g)
3	0,61	0,820682	3
6	1,56	0,911565	7
9	2,88	0,923623	13
12	4,09	0,895042	19
15	4,94	0,836779	23
20	5,87	0,734692	27
25	6,47	0,653336	30
30	6,95	0,579872	32
35	7,48	0,501566	35
40	7,72	0,467013	36

TABELA 2.7 - Dados de extração do óleo de girassol a Temperatura de 45 °C e Pressão de 10 MPa – Ponto Central 3.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Massa Óleo Extraída / Massa de Propano (g)	Massa óleo / Massa sementes (g)
3	0,95	0,925388	5
6	2,68	1,089451	13
9	4,27	1,055692	20
12	5,13	1,013377	24
15	6,18	0,911156	29
20	6,88	0,765153	33
25	7,22	0,667545	34
30	7,56	0,573522	36
35	7,81	0,493581	37
40	8,02	0,452737	38

ANEXO 3:
CROMATOGRAMAS DO MIX DE PADRÕES E AMOSTRA DE ÓLEO DE GIRASSOL PARA ANÁLISE DE QUANTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS.

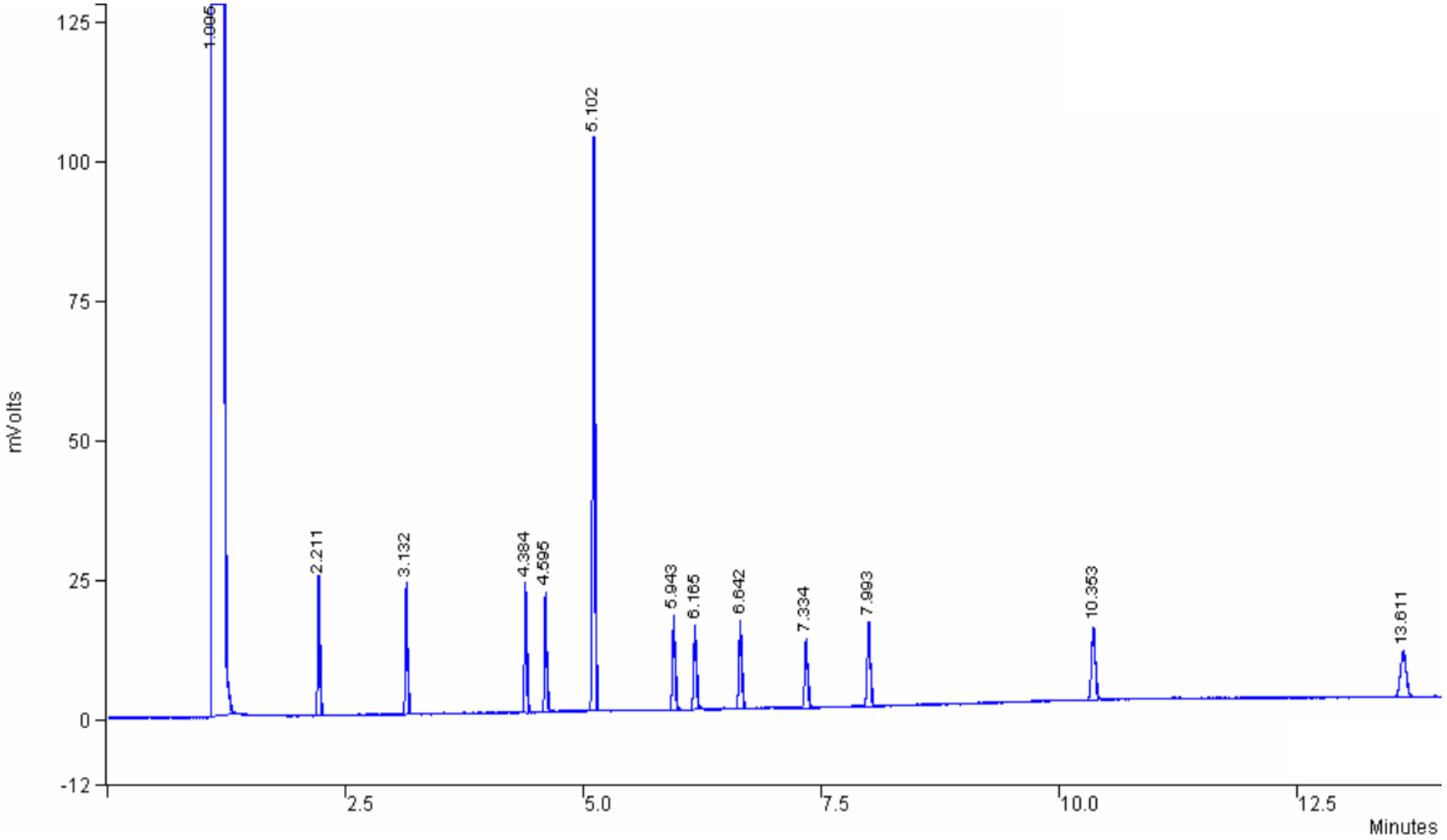


Figura 3.1 - Cromatograma da solução mix com os padrões de ésteres

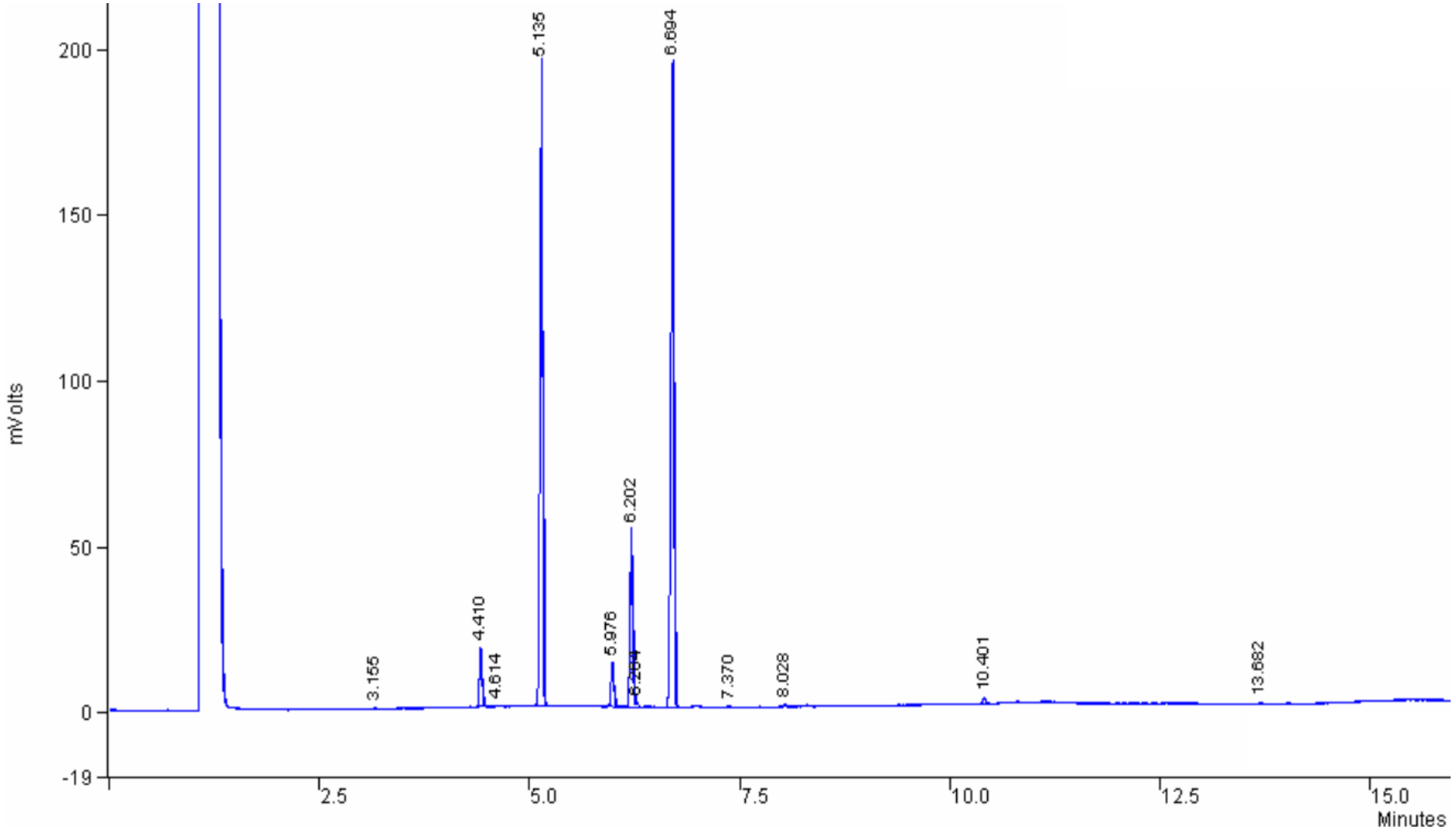


Figura 3.2 - Cromatograma de óleo de girassol extraído com CO_2 supercrítico a temperatura de 60 °C e pressão de 25 MPa

ANEXO 4:
QUANTIFICAÇÃO DE VITAMINA E (α-TOCOFEROL) DO ÓLEO DE GIRASSOL PARA AS DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO.

TABELA 4.1 – Condições de extração e concentração de α-tocoferol para o óleo de girassol

Condição	**Solvente**	**Temperatura (ºC)**	**Pressão (Mpa)**	**Concentração α-tocoferol (mg/100g)**
1	CO_2	40	19	12
2	CO_2	40	25	ND
4	CO_2	60	25	79
5	CO_2	50	22	ND
7	Propano	30	12	82
8	Propano	60	8	90
9	Propano	60	12	87
10	Propano	45	10	96
11	N-hexano	68	0,01	ND
Piironen *et al.* (2000)		-	-	45

ND = Não detectado

ANEXO 5:
ESPECTRO DO α – TOCOFEROL E CROMATOGRAMAS DO PADRÃO DO α – TOCOFEROL E AMOSTRA DE ÓLEO DE GIRASSOL PARA ANÁLISE DE QUANTIFICAÇÃO DE VITAMINA E.

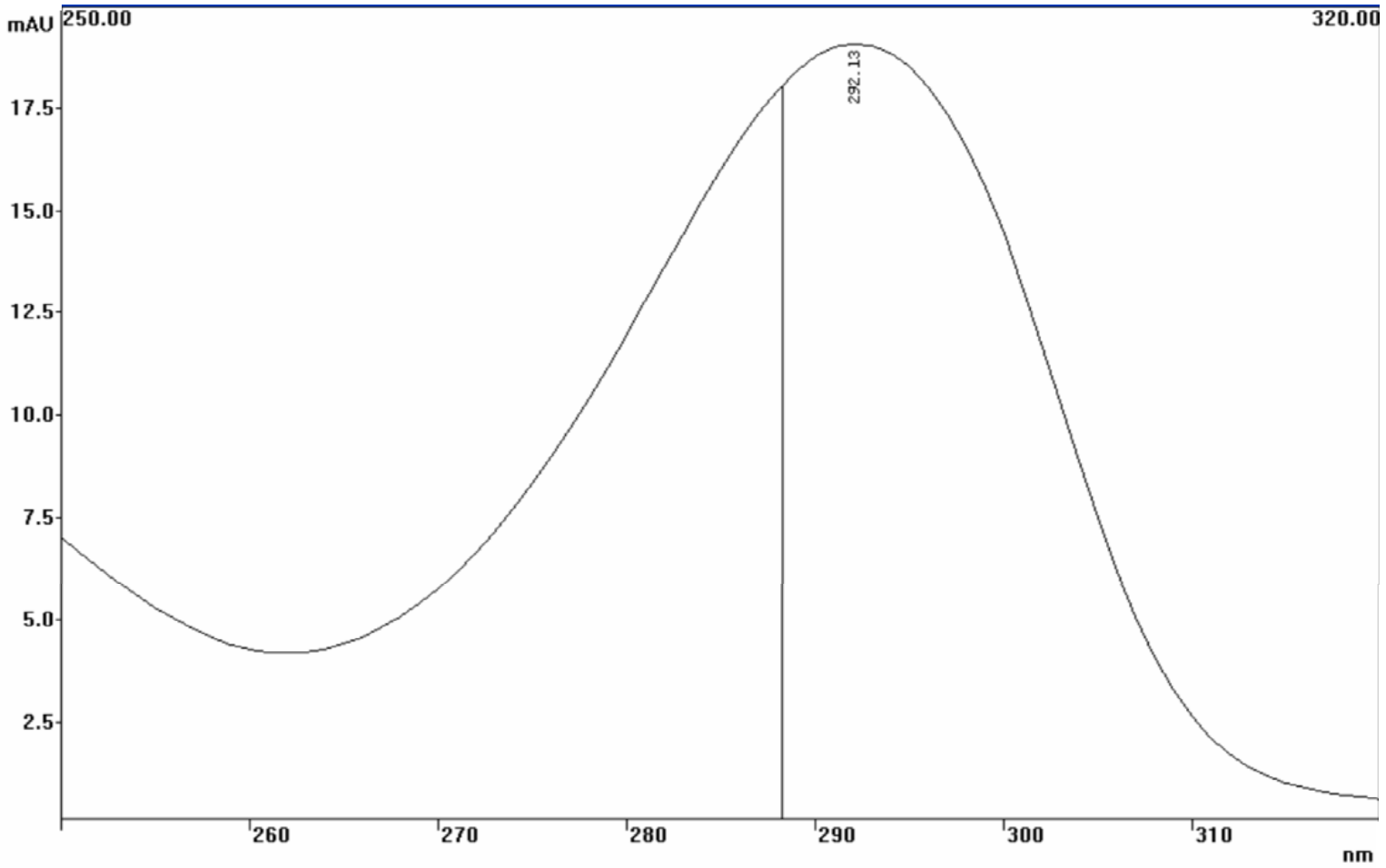


Figura 5.1 – Espectro do α–tocoferol

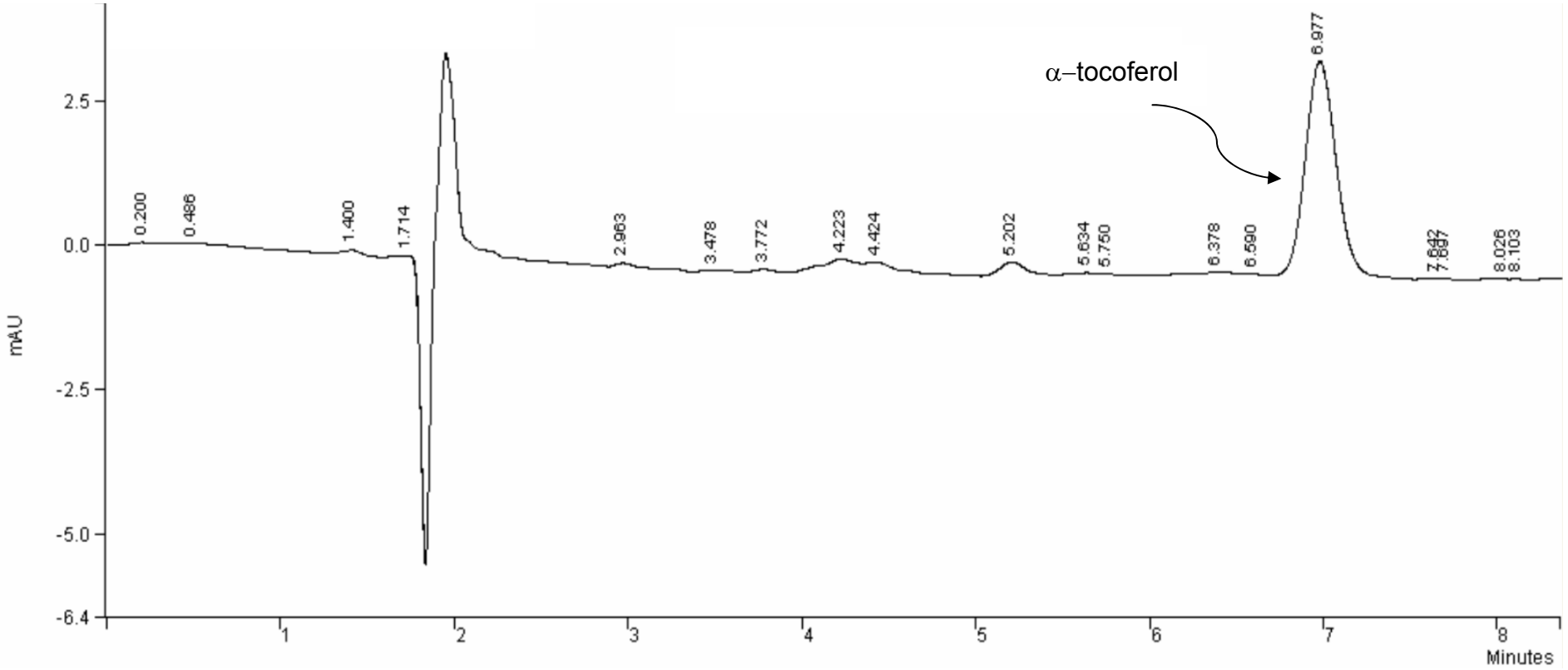


Figura 5.2 – Cromatograma do padrão de α–tocoferol

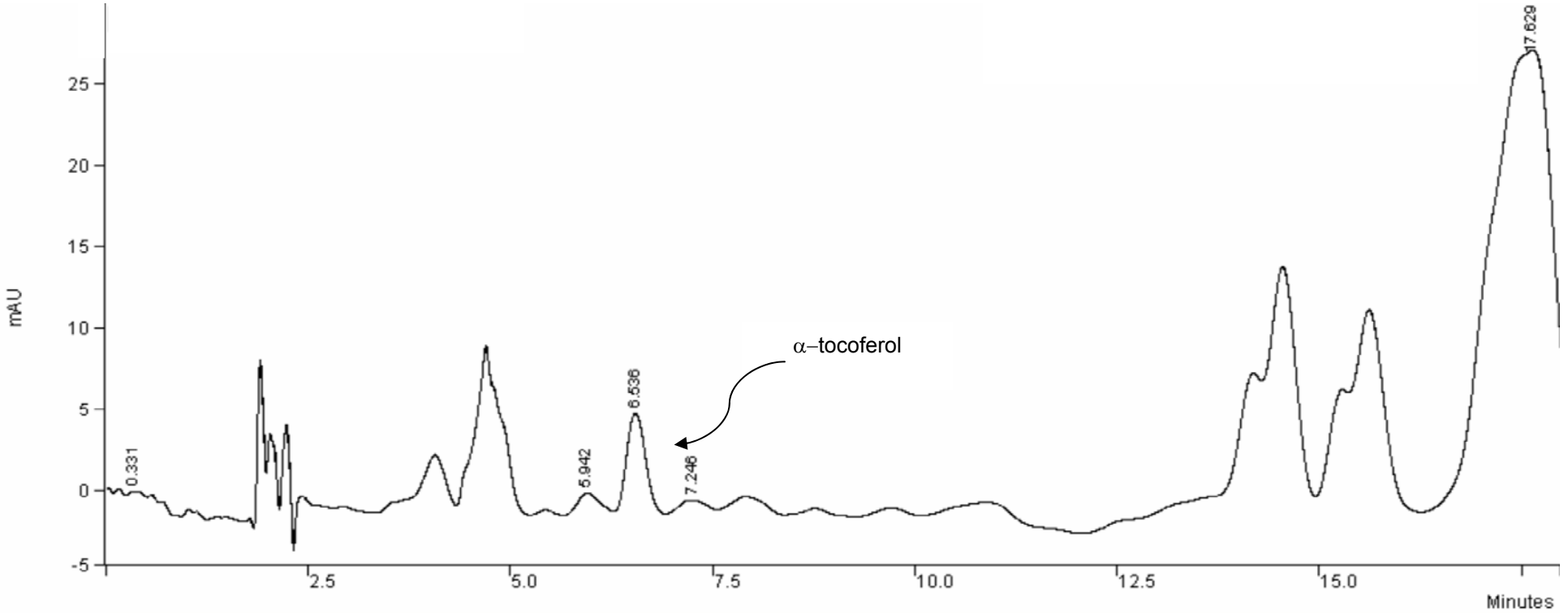


Figura 5.3 – Cromatograma de óleo de girassol extraído com CO_2 supercrítico a temperatura de 60 °C e pressão de 25 MPa para análise de quantificação de α-tocoferol