



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ANDRÉA MADALENA MACIEL GUEDES

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA POLPA DE TUCUMÃ
POR CO₂ SUPERCRÍTICO**

BELÉM-PA
2006



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ANDRÉA MADALENA MACIEL GUEDES

**Estudo da Extração de Óleo da Polpa de Tucumã por CO₂
Supercrítico**

**Dissertação apresentada à
Universidade Federal do Pará
para obtenção do título de
Mestre em Ciência e Tecnologia
de Alimentos**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Nádia Cristina Fernandes Corrêa

BELÉM-PA
2006

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) –
Biblioteca Central/ UFPA, Belém-PA**

Guedes, Andréa Madalena Maciel.

Estudo da extração de óleo da polpa de tucumã por CO₂ supercrítico / Andréa Madalena Maciel Guedes; orientador, Luiz Ferreira de França; co-orientadora, Nádia Cristina Fernandes Corrêa. – 2006

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Pará, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Belém, 2006.

1. Extração com fluido supercrítico. 2. Óleos vegetais. 3. Carotenóides. 4. Tucumã. I. Título.

CDD - 22. ed. 660.28



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIENCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ANDRÉA MADALENA MACIEL GUEDES

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA POLPA DE TUCUMÃ POR
CO₂ SUPERCRÍTICO**

DATA DA AVALIAÇÃO: ____/____/____

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
(Orientador – DEQAL/CT/UFGPA)

Profa. Dra. Nádia Cristina Fernandes Correa
(Co-orientadora – DEQAL/CT/UFGPA)

Profa. Dra. Luiza Helena Meller da Silva
(Membro – DEQAL/CT/UFGPA)

Dra. Marinalda da Silva Soares
(Membro – AGROPALMA)

Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
(Suplente – DEQAL/CT/UFGPA)

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha família.

Aos meus orientadores.

A Nádía Elígia Nunes Pinto Paracampo e Marcus Arthur Marçal de Vasconcelos – Embrapa Amazônia Oriental, pela realização das análises cromatográficas.

Aos bolsistas do Laboratório de Operações de Separação e da Usina de Alimentos.

Aos docentes.

Aos colegas do mestrado.

Ao Instituto Internacional de Educação do Brasil – IEB/Fundação Gordon and Betty Moore, pela concessão de bolsa de estudos, através do Programa BECA (Bolsa de Estudo para a Conservação da Amazônia).

A todos os que contribuíram direta ou diretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Muitos produtos comestíveis são obtidos de palmeiras como o tucumanzeiro (*Astrocaryum vulgare*, Mart.). O fruto do tucumanzeiro apresenta polpa com elevado teor de carotenóides com potencial pró-vitamina A, podendo, extrair um óleo de alto valor para a indústria de alimentos. Os carotenóides são compostos termossensíveis, por isto é importante a definição de um método de extração que preserve a qualidade deste óleo. Existem vários métodos de extração, destacando-se a prensagem, que oferece menor rendimento em óleo e a extração por solvente, que deixa menos de 1% de óleo residual, no entanto a separação do solvente é difícil. Por outro lado, métodos ditos não-convencionais, como a extração por fluidos supercríticos, geram bons rendimentos usando temperaturas de operação baixas, e o produto é isento de solvente. Utilizando-se este método, consegue-se preservar as características nutricionais e sensoriais do produto. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de utilização de CO₂ supercrítico para a extração de óleo da polpa de tucumã. Para isto foi realizado um conjunto de experimentos de extração com CO₂ supercrítico seguindo um planejamento fatorial 2², em duplicata, para identificar a influência dos fatores principais, pré-tratamento (com e sem cozimento) e temperatura de extração (50° e 60°C), sobre as variáveis de resposta rendimento em óleo, índice de acidez, concentração de carotenóides totais, ácido oléico e ácido palmítico. Os resultados mostram que a utilização da polpa de tucumã sem o pré-tratamento de cozimento como matéria-prima, e a temperatura de extração de 50°C, foram as condições mais favoráveis para a extração supercrítica do óleo, em termos de rendimento e teor de carotenóides totais. Não houve influência das variáveis consideradas sobre o índice de acidez e a composição dos ácidos graxos majoritários (palmítico e oléico), demonstrando que os componentes lipídicos não foram afetados.

Palavras-chaves: 1. Extração supercrítica 2. Óleo vegetal 3. Tucumã 4. Carotenóides 5. Ácidos graxos

ABSTRACT

Many foodstuffs are obtained from palm trees, such as the tucuma tree (*Astrocaryum vulgare*, Mart.). The pulp of this fruit has a high carotenoid content, with provitamin A activity and can give to the food industry a valuable oil. Since the carotenoids are lipophilic thermolabile compounds, the definition of a method of extraction that keeps the quality of the oil is required. Several methods for oil extraction, such as mechanical pressing and the solid-liquid extraction have been applied. Non-conventional methods, such as the supercritical fluid extraction, gives similar yields as in the solid-liquid extraction. Additionally, it uses low operation temperatures in the extraction process and the product is free of solvent. With this method, it is possible to preserve the nutritional and sensorial quality of the product. The objective of this work was thus to evaluate the potential use of supercritical CO₂ for the extraction of oil from tucuma pulp. A set of extraction experiments with supercritical CO₂, using a 2² factorial design was carried out in duplicata, with the aim of identifying the influence of two main factors, the pretreatment (with and without cooking) and the temperature of extraction (50° and 60°C). The response variables were the yield of crude oil and the free fatty acid, total carotenoid, oleic acid and palmitic acid contents. According to the results, the use of the tucuma pulp without the cooking and the temperature of extraction of 50°C, were the most favorable conditions for the supercritical extraction in terms of the crude oil yield and carotenoid content. In the range of the variables studied, no degradation was observed on the composition of the main fatty acids (palmitic and oleic), under the supercritical extraction process.

Key-words: 1. Supercritical extraction 2. Vegetable oil 3. Tucuma 4. Carotenoids 5. Fatty acids

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Cacho de tucumã.....	15
Figura 2 Estrutura do β -caroteno.....	23
Figura 3 Estrutura do retinol.....	24
Figura 4 Prensa hidráulica.....	27
Figura 5 Extração mecânica.....	28
Figura 6 Extrator Bollman.....	32
Figura 7 Diagrama de fases para substância pura.....	35
Figura 8 Fluxograma de processamento de óleo bruto de tucumã utilizado nos testes preliminares.....	42
Figura 9 Extrator Soxhlet.....	44
Figura 10 Fluxograma da unidade piloto de extração supercrítica.....	46
Figura 11 Comportamento da extração supercrítica a 50°C sem cozimento.....	58
Figura 12 Comportamento da extração supercrítica a 50°C com cozimento.....	59
Figura 13 Comportamento da extração supercrítica a 60°C sem cozimento.....	59
Figura 14 Comportamento da extração supercrítica a 60°C com cozimento.....	60
Figura 15 Análise da interação binária para a resposta CT.....	63
Figura 16 Distribuição dos ácidos graxos na condição 1 (sem cozimento, $T_{extr}=50^{\circ}C$)	64
Figura 17 Distribuição dos ácidos graxos na condição 2 (com cozimento, $T_{extr}=50^{\circ}C$)	64
Figura 18 Distribuição dos ácidos graxos na condição 3 (sem cozimento, $T_{extr}=60^{\circ}C$)	65
Figura 19 Distribuição dos ácidos graxos na condição 4 (com cozimento, $T_{extr}=60^{\circ}C$).....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Composição de ácidos graxos da polpa do tucumã.....	17
Tabela 2 Valores característicos de propriedades físicas de gases, líquidos e fluidos supercríticos.....	35
Tabela 3 Variáveis de entrada e seus níveis, testes preliminares.....	44
Tabela 4 Variáveis de entrada e seus níveis, extrações por CO ₂ supercrítico.....	48
Tabela 5 Caracterização física da matéria-prima.....	53
Tabela 6 Caracterização físico-química da matéria-prima.....	54
Tabela 7 Matriz de experimentos das extrações por solvente em Soxhlet.....	55
Tabela 8 Estimativa dos efeitos e coeficiente de regressão para a variável de resposta rendimento (R), extração por solvente em Soxhlet.....	55
Tabela 9 Análise de variância (ANOVA) para a resposta rendimento (R), extração por solvente em Soxhlet.....	56
Tabela 10 Estimativa dos efeitos e coeficiente de regressão para a variável de resposta carotenóides totais (CT), extração por solvente em Soxhlet.....	56
Tabela 11 Análise de variância (ANOVA) para a resposta carotenóides totais (CT), extração por solvente em Soxhlet.....	57
Tabela 12 Matriz de experimentos das extrações por CO ₂ supercrítico.....	60
Tabela 13 Estimativa dos efeitos e coeficiente de regressão para a variável de resposta rendimento (R), extração por CO ₂ supercrítico.....	61
Tabela 14 Análise de variância (ANOVA) para a resposta rendimento (R), extração por CO ₂ supercrítico.....	61
Tabela 15 Estimativa dos efeitos e coeficiente de regressão para a variável de resposta carotenóides totais (CT), extração por CO ₂ supercrítico.....	62
Tabela 16 Análise de variância (ANOVA) para a resposta carotenóides totais (CT), extração por CO ₂ supercrítico.....	62
Tabela 17 Composição em ácidos graxos (MÉDIA GERAL), extração por CO ₂ supercrítico.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABREVIATURAS

b.u. base úmida

b.s. base seca

C₁₆₋₀ ácido palmítico

C₁₈₋₀ ácido esteárico

C₁₈₋₁ ácido oléico

C₁₈₋₂ ácido linoléico

C₁₈₋₃ ácido linolênico

CV Coeficiente de variação

DP Desvio padrão

SIGLAS

ANOVA Análise de variância

EFSC Extração por fluido supercrítico

LAOS Laboratório de Operações de Separação

LEQ Laboratório de Engenharia Química

UFPA Universidade Federal do Pará

LISTA DE SÍMBOLOS

P pressão, MPa

T temperatura, °C

P_c pressão crítica, MPa

T_c temperatura crítica, °C

n número de fatores do planejamento fatorial

k número de níveis do planejamento fatorial

R rendimento em óleo, %, m/m

IA índice de acidez, % em ácido oléico

CT carotenóides totais, µg/g

m massa, g

φ diâmetro, mm

V volume, mL

ε absortividade, cm⁻¹

d fator de diluição da amostra em análise espectrofotométrica

AO ácido oléico, %, m/m

AP ácido palmítico, %, m/m

x massa retida, g

X variável de entrada do planejamento fatorial

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 TUCUMÃ.....	14
2.1.1 Características da planta.....	14
2.1.2 Usos.....	16
2.1.3 Características nutricionais.....	16
2.2 ÓLEOS VEGETAIS.....	17
2.2.1 Componentes majoritários.....	19
2.2.1.1 Ácidos graxos.....	19
2.2.1.2 Acilgliceróis.....	20
2.2.2 Componentes minoritários.....	20
2.2.2.1 Hidrocarbonetos.....	20
2.2.2.2 Fosfolipídios.....	21
2.2.2.3 Esteróis.....	21
2.2.2.4 Clorofilas.....	21
2.2.2.5 Tocoferóis.....	21
2.2.2.6 Carotenóides.....	22
2.3 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	25
2.3.1 Extração mecânica.....	25
2.3.1.1 Prensas hidráulicas.....	26
2.3.1.2 Prensas contínuas.....	27
2.3.2 Extração por solvente (convencional).....	29
2.3.2.1 Extratores por percolação.....	31
2.3.2.2 Extratores por imersão.....	33
2.3.3 Extração por fluido supercrítico.....	34
2.3.3.1 A operação de extração por fluido supercrítico.....	37
2.3.3.2 Aplicações.....	38
2.4 PLANEJAMENTO E ANÁLISE ESTATÍSTICA DE EXPERIMENTOS.....	39
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	41
3.1 MATÉRIA-PRIMA.....	41
3.2 SELEÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO.....	41

3.2.1 Cozimento	41
3.2.1.1 Tratamento dos dados.....	44
3.2.2 Secagem	45
3.2.3 Extração por CO₂ supercrítico	45
3.2.3.1 Tratamento dos dados.....	47
3.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	48
3.3.1 Caracterização da matéria-prima	48
3.3.1.1 Caracterização física.....	48
3.3.1.2 Caracterização físico-química.....	48
3.3.1.3 Carotenóides totais.....	49
3.3.2 Caracterização do óleo obtido	50
3.3.2.1 Caracterização físico-química.....	50
3.3.2.2 Teor de carotenóides totais.....	50
3.3.2.3 Perfil de ácidos graxos.....	50
3.3.3 Análise granulométrica do resíduo das extrações por CO₂ supercrítico	52
3.4 TRATAMENTO DOS DADOS	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DA MATÉRIA-PRIMA	53
4.1.1 Características físicas do tucumã	53
4.1.2 Características físico-químicas da matéria-prima (polpa e casca de tucumã)	53
4.1.3 Carotenóides totais do tucumã	54
4.2 PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA	54
4.3 EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA POLPA DE TUCUMÃ POR CO₂ SUPERCRÍTICO	57
4.3.1 Análise estatística	60
4.3.2 Composição em ácidos graxos	63
CONCLUSÃO	66
SUGESTÕES	67
REFERÊNCIAS	68
APÊNDICE A Resultados da caracterização física dos frutos obtidos dos Municípios de Marapanim e Santo Antonio do Tauá, PA.....	77
APÊNDICE B Massa de óleo acumulada durante as extrações por CO ₂ supercrítico	78

1 INTRODUÇÃO

O clima úmido com alta incidência de chuvas e as características do solo no Estado do Pará são propícios para a proliferação de palmáceas, tendo-se as nativas, como açazeiro, pupunheira, tucumanzeiro, buritizeiro dentre outras, e aquelas cultivadas racionalmente, como a palma (dendê), cuja cultura tem sido bastante difundida nos últimos anos no Estado, e o próprio açazeiro.

Muitos produtos comestíveis são obtidos de palmeiras como o tucumanzeiro, cujos frutos apresentam um elevado teor de carotenos com potencial de pró-vitamina A, podendo-se, portanto, extrair um óleo de alto valor para a indústria de alimentos.

Os carotenos, responsáveis pela ação de pró-vitamina A, são especialmente importantes para a saúde humana, como protetores da visão, e, além disso, são antioxidantes, inibidores de mutagênese e melhoram o sistema imunológico, entre outras funções (CASTENMILLER; WEST, 1998).

Vários métodos de extração de óleos têm sido empregados, dentre os quais se destacam a prensagem e a extração por solvente.

Na extração por prensagem, embora se produza um óleo de boa qualidade, o rendimento geralmente é baixo, implicando na perda de óleo. Processos utilizando solventes líquidos deixam menos de 1% de óleo residual, que é um índice pelo menos cinco vezes menor do que com o uso da prensa, no entanto a separação do solvente é difícil, reduzindo a qualidade do óleo para fins alimentícios. Atualmente, o método mais utilizado é a extração por hexano comercial, uma fração de hidrocarbonetos contendo entre 45 e 90% de *n*-hexano, além de outros constituintes como o 2- e 3-metil pentano, o metil ciclopentano e o ciclohexano (BOSS, 2000).

Por outro lado, métodos ditos não-convencionais, como a extração por fluidos supercríticos, geram um rendimento semelhante à extração por solvente usando temperaturas de operação baixas tanto na extração como na separação, e o produto é isento de solvente. Desse modo, consegue-se preservar as características nutricionais e sensoriais do produto.

O objetivo deste trabalho é explorar o potencial de utilização do CO₂ supercrítico à extração de óleo da polpa de tucumã (*Astrocaryum vulgare*, Mart.), um fruto oleaginoso amazônico rico em carotenóides, para a obtenção de produtos de uso alimentício. Para isto, foi desenvolvido um conjunto de atividades visando:

- a) avaliar as condições operacionais da extração, incluindo-se o pré-tratamento, sobre ao rendimento e a qualidade do produto;
- b) fazer o levantamento de curvas de extração nas condições usadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TUCUMÃ

O tucumanzeiro é uma palmeira pertencente ao gênero *Astrocaryum*, família Arecaceae ou Palmae com numerosas variedades distribuídas por toda a bacia Amazônica. Entre as diversas espécies, encontram-se *A. vulgare*, Mart., *A. tucuma*, Mart., *A. princeps*, Barb. Rodr., *A. giganteum*, Barb. Rodrig.

A primeira (*A. vulgare*), também conhecida como tucumã comum, tucumã-do-Pará, “awarra” ou “ocherie” (Guiana Francesa), tucumã Pitanga, tucum bravo, encontra-se nas terras firmes (CALZAVARA, 1968). Possui distribuição geográfica ampla no Norte da América do Sul, concentrando-se principalmente na parte leste da Amazônia. Esta espécie está inserida entre as palmeiras nativas da Amazônia com inúmeras utilidades à população local, desde a época pré-colombiana (OLIVEIRA, 1998).

O tucumã-do-amazonas (*A. tucuma* Mart.) ou tucumã-açu, é uma palmeira originada do Estado do Amazonas, tendo se dispersado por toda a América do Sul e algumas ilhas Caraíbas, podendo se estender ao litoral norte da América do Sul acima do Estado do Pará (FERRÃO, 1999).

2.1.1 Características da planta

O tucumanzeiro é uma palmeira que, dependendo da espécie, pode ser unicaule ou multicaule, formando touceiras com 2 a 18 estipes. Entre as do primeiro tipo, aparecem o *A. tucuma*; do segundo tipo tem-se o *A. vulgare*; outro tipo é acaule, como por exemplo, o *A. acaule*. Em média mede de 10 a 15 m de altura e com 15 a 20 cm de diâmetro, possuindo espinhos ao longo do tronco. O número máximo de cachos por estipe é de 13 (LIMA; TRASSATO; COELHO, 1986; LIMA; COSTA, 1997; SHANLEY; MEDINA, 2005).

Esta palmeira apresenta peculiaridades como perfilhamento abundante, rusticidade e perenidade, podendo ser plantada em vários tipos de solos, até nos arenosos (OLIVEIRA, 1998), embora a germinação de suas sementes seja demorada (8 meses a 2 anos). Com um tratamento térmico em estufa a 40°C

durante 60 dias, a germinação pode ocorrer em 180 dias, como comprovado por Lima, Trassato e Coelho (1986).

O tucumã floresce entre março e julho e frutifica na época chuvosa, de janeiro a abril, embora alguns frutos possam ser encontrados durante o ano inteiro. Esta frutificação tem início entre 4 e 8 anos, quando as árvores medem de 1,5 até 5 m de altura, não suportando bem o transporte (CALZAVARA, 1968; SHANLEY; MEDINA, 2005).

É considerada uma planta pioneira e invasora de pastos, sendo encontrada também em capoeiras e florestas. É resistente ao fogo, pois tem a capacidade de rebrotar após queimadas, e regenera-se facilmente por perfilhar. Confirmando sua resistência natural a adversidades, os tucumanzeiros existentes no nordeste do Estado do Pará são exemplares sobreviventes de queimadas, processo comumente realizado no final do século XIX por imigrantes nordestinos, para aplicar sua agricultura tradicional, que consiste em queimar, derrubar e plantar culturas de subsistência (LIMA; COSTA, 1997; SHANLEY; MEDINA, 2005).

O fruto (Figura 1) é uma drupa, liso, apresentando grande variabilidade na cor do epicarpo e do mesocarpo (amarelada até alaranjado forte e vermelho, outras tendendo para o branco), no formato (ovalado, esférico), nas espessuras do mesocarpo (2,8 a 10 mm), do endocarpo e da amêndoa, tendo consistência mucilaginosa, oleaginosa, sabor adocicado e aroma característico (FERRÃO, 1999; LIMA; TRASSATO; COELHO, 1986).



Figura 1 Cacho de tucumã

2.1.2 Usos

O tucumanzeiro possui usos dos mais variados. A polpa do fruto pode ser utilizada *in natura*, na forma de suco concentrado, licor, doce em massa, picolé, sorvete, geléia, como mingau succulento, mas de difícil digestão, ou ainda na alimentação animal. Do caroço, produzem-se anéis, pulseiras. A palha extraída das folhas serve para a confecção de redes de pesca, sacolas, cordas, tecidos, chapéus (OLIVEIRA, 1998; SHANLEY; MEDINA, 2005; SILVA, 1993).

Por processos artesanais faz-se a dilaceração da polpa, seguindo-se de um tratamento com água quente extraindo-se por decantação de 35 a 38% de um óleo amarelo ou alaranjado, de consistência idêntica à da vaselina e de odor muito agradável (FERRÃO, 1999).

A amêndoa pode ser consumida como fruto seco ou constituir matéria-prima para a extração de outra gordura (30 a 36%) também comestível. Da seiva adocicada prepara-se um “vinho” para consumo local (“vinho de tucumã”). A gema terminal produz palmito (FERRÃO, 1999).

2.1.3 Características nutricionais

O fruto do tucumanzeiro é rico em substâncias graxas e fibras, além de apresentar um potencial vitamínico extraordinário, especialmente em vitamina A, atingindo 52000 UI por 100 g, três vezes maior do que a cenoura, noventa vezes maior do que o abacate, suprimindo a dose diária necessária para crianças e adultos (LIMA, TRASSATO, COELHO, 1986; SILVA, 1993).

Rodriguez-Amaya (1996) confirmou dados anteriores de que este fruto se encontra entre os de maior concentração em β -caroteno ($107 \pm 31 \mu\text{g/g}$), sendo superado somente pelo buriti (*Mauritia flexuosa* L.), e à frente de bocaiúva e pupunha.

O fruto seco é composto de 39,22% de polpa externa, que contém aproximadamente 33 a 47,5% de óleo (em base seca – b.s.), muito semelhante ao óleo de palma. De cor alaranjada, à temperatura ambiente (no Estado do Pará) este óleo é completamente líquido (PESCE, 1941). Devido à sua constituição, é de fácil oxidação, portanto a qualidade da matéria-prima é de fundamental importância quando se pretende aplicá-lo como outro óleo comestível a ser disponibilizado no

mercado. Estudos realizados de 1978 a 1979 em Belém, por pesquisadores da Universidade Federal do Pará, mostraram que o óleo extraído deste fruto pode ser comparado ao óleo de oliva, exceto pela presença de ácido linolênico no tucumã, como mostrado na Tabela 1 (SERRUYA *et al.*, 1979).

Tabela 1 Composição de ácidos graxos da polpa do tucumã

Referência	C ₁₆₋₀	C ₁₈₋₀	C ₁₈₋₁	C ₁₈₋₂	C ₁₈₋₃
SERRUYA <i>et al</i> (1979)	25,70	-	65,37	3,65	4,97
FRANÇA; MEIRELES (1998)	21,79	2,85	69,60	3,09	-

C₁₆₋₀: ácido palmítico; C₁₈₋₀: ácido esteárico; C₁₈₋₁: ácido oléico; C₁₈₋₂: ácido linoléico; C₁₈₋₃: ácido linolênico

2.2 ÓLEOS VEGETAIS

São conhecidos como lipídeos ou gorduras as misturas de uma série de diferentes substâncias que possuem em comum o fato de serem insolúveis em água. Consistem principalmente de acilgliceróis, isto é, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Em geral, acilgliceróis e fosfolípidios são os principais compostos lipídicos na natureza. Entretanto, os lipídeos normalmente contêm pequenas quantidades de vários componentes minoritários, muitos dos quais têm impacto significativo sobre suas propriedades físicas e químicas (HUI, 1996).

Os lipídeos são utilizados em muitos setores, como nas indústrias química, cosmética, farmacêutica, e na indústria de alimentos, predominando nos setores de óleos, margarinas e laticínios.

No entanto, das possibilidades de uso dos lipídeos, a mais amplamente explorada pelo homem é a sua utilização na culinária. Como conseqüência, há um imenso complexo industrial atuando na produção de lipídeos destinados ao consumo alimentar humano. E como as fontes vegetais podem ocorrer com abundância e com alto teor de óleo em certas regiões, estas estão sendo privilegiadas em detrimento daquelas de origem animal, com uma conseqüente diminuição nos custos de produção (BALBINO; SOUZA JÚNIOR; TAMASHIRO FILHO, 2002).

O perfil dos ácidos graxos consumidos pelo homem vem sofrendo alterações, seja pela disponibilidade das diferentes fontes de lipídeos (animal ou vegetal), seja

pela mudança de hábitos alimentares (BALBINO; SOUZA JÚNIOR; TAMASHIRO FILHO, 2002).

Os óleos são componentes multifuncionais nos alimentos, sendo difícil sua redução ou eliminação. São meios de transferência de calor e utilizados no processamento de diversos produtos alimentícios. As conservas à base de óleos e o aumento do consumo de frituras em função de sua praticidade e do sabor característico dos alimentos assim preparados, também contribuíram para o aumento do consumo de lipídeos pela dieta. Não há substitutos não gordurosos para fritura, embora a ingestão desses produtos seja feita de maneira regulada. Os óleos também conferem características sensoriais de cor, textura (plasticidade), suculência e “flavour” nos alimentos (BALBINO; SOUZA JÚNIOR; TAMASHIRO FILHO, 2002; WARTHESEN; MUEHLENKAMP, 1997).

A maior estabilidade dos óleos vegetais em relação aos de origem animal permite um maior período de armazenamento, sem perda de suas propriedades físico-químicas e organolépticas e dando preferência a algumas plantas em detrimento de outras (BALBINO; SOUZA JÚNIOR; TAMASHIRO FILHO, 2002).

Em meados da década de 1950, estabeleceu-se a relação entre a incidência de doenças cardiovasculares e o consumo de gorduras saturadas (principalmente as de origem animal). Esse fato estimulou a indústria a produzir óleos vegetais para fins comestíveis e motivou a pesquisa de plantas com elevado potencial para fornecimento de óleos comestíveis (BALBINO; SOUZA JÚNIOR; TAMASHIRO FILHO, 2002).

As fontes vegetais variam de região para região, tendo produção regionalizada mais concentrada naquelas plantas mais abundantes localmente, com maior rendimento em óleo e adaptadas às condições ambientais, climáticas e de solo da região. As frutas oleaginosas da Amazônia apresentam-se como excelentes fontes naturais de óleos e gorduras, por sua abundância e cultivo e produção não-poluente, sem esgotar o solo, entre outros fatores (BALBINO; SOUZA JÚNIOR; TAMASHIRO FILHO, 2002; MORRÓN-VILLARREYES, 1998).

Óleos e gorduras são misturas complexas de ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, mono-, di- e triglicerídeos e componentes minoritários, tais como vitaminas, esteróis, fosfolipídeos, pigmentos e hidrocarbonetos. Os componentes lipídicos minoritários constituem a fração insaponificável, que é determinada por

métodos baseados na extração do resíduo de saponificação de óleos e gorduras (GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAĞ, TEMELLI, 2004).

O termo lipídeos abrange um grupo heterogêneo de substâncias insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos. Os lipídeos são comumente divididos em três classes principais: **lipídeos simples**, que são ésteres de ácidos graxos e álcoois, **lipídeos compostos**, que são lipídeos simples conjugados com moléculas não lipídicas e **derivados lipídicos**, que são produtos de hidrólise de lipídeos (HUI, 1996).

2.2.1 Componentes majoritários

2.2.1.1 Ácidos graxos

Os ácidos graxos são os blocos construtores de várias classes de lipídeos, incluindo acilgliceróis, fosfogliceróis, glicolipídios, esteróis e algumas ceras. Todos os ácidos graxos consistem em uma cadeia hidrocarbônica e um grupo terminal carboxílico. Eles variam no comprimento da cadeia e no número, posição e configuração de suas duplas ligações (HUI, 1996).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos, geralmente monocarboxílicos, que podem ser representados pela forma RCO_2H . Na maioria das vezes, o grupamento R é uma cadeia carbônica longa, não ramificada, com número par de átomos de carbono, podendo ser saturada ou conter uma ou mais insaturações. O grupo carboxila constitui a região polar e a cadeia R, a região apolar da molécula (GRAZIOLA; SOLIS; CURI, 2002).

O tamanho da cadeia hidrocarbônica determina a classificação dos ácidos graxos em:

- a) cadeia curta:** de dois a quatro átomos de carbono;
- b) cadeia média:** de seis a dez átomos de carbono;
- c) cadeia longa:** acima de doze átomos de carbono (GRAZIOLA; SOLIS; CURI, 2002).

A presença de insaturações (duplas ligações) na cadeia hidrocarbônica classifica-os como:

- a) **saturados**: que não possuem insaturações na molécula;
- b) **insaturados**: que possuem uma (monoinsaturados) ou mais insaturações (poliinsaturados) na molécula (GRAZIOLA; SOLIS; CURI, 2002).

2.2.1.2 Acilgliceróis

Acil-ésteres de glicerol constituem os principais lipídeos de armazenamento em plantas e na maioria dos animais. Aproximadamente 98% dessas gorduras são constituídas de misturas de triacilgliceróis, isto é, moléculas de glicerol, cada uma esterificada com três ácidos graxos (HUI, 1996).

Os óleos vegetais caracterizam-se por terem ponto de fusão menor que 20°C, o que se deve à elevada proporção de ácidos graxos insaturados formando seus triglicerídeos constituintes, com pequenas exceções, como o óleo de palmiste e o de coco (óleos tropicais), que têm cadeias variando de curta a média, altamente saturadas, fazendo com que estas fontes sejam sólidas à temperatura ambiente (WARTHESEN; MUEHLENKAMP, 1997; MORETTO; FETT, 1998).

Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais também podem conter em menores proporções, mono-, di-glicerídeos e fosfatídeos (ex.: lecitina), ceras, pigmentos (ex.: carotenóides, clorofila), esteróis, também chamados de matéria insaponificável (ex.: tocoferóis – que podem agir como antioxidantes naturais protegendo esses óleos ricos em ácidos graxos insaturados contra a oxidação) (MORETTO; FETT, 1998).

2.2.2 Componentes minoritários

2.2.2.1 Hidrocarbonetos

São comuns traços de hidrocarbonetos alifáticos e ramificados, saturados e insaturados nos óleos. Esqualeno, um triterpeno altamente insaturado, é o principal hidrocarboneto encontrado em óleos de oliva, arroz e peixe (óleo de fígado de tubarão), e intermediário importante na biossíntese de colesterol (GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAĞ, TEMELLI, 2004).

2.2.2.2 Fosfolipídios

São similares aos triglicerídeos, mas contêm somente dois ácidos graxos esterificados ao glicerol e no lugar do terceiro ácido graxo, há um grupo polar contendo ácido fosfórico e uma parte nitrogenada. O mais comum é conhecido como lecitina (VACLAVIK; CHRISTIAN, 2003).

2.2.2.3 Esteróis

São os componentes principais da fração insaponificável da maioria das gorduras. São compostos que têm um núcleo esteróide e uma cadeia lateral de 8 a 10 átomos de carbono e uma hidroxila. Diferem-se dos triglicerídeos pela forma arredondada. O colesterol é o principal esteroide de origem animal, embora também existam em plantas, chamados estanois; os mais comuns são sitosterol e estigmasterol (VACLAVIK; CHRISTIAN, 2003).

2.2.2.4 Clorofilas

As clorofilas são as mais amplamente distribuídas e importantes das classes naturais de pigmentos. São os pigmentos responsáveis pela fotossíntese, o processo fundamental à vida que converte a energia luminosa em energia química. Na presença de luz, carboidratos e outros compostos orgânicos são produzidos a partir de dióxido de carbono e água, liberando oxigênio molecular. Todas as plantas verdes contêm clorofilas, localizadas nos cloroplastos.

São de coloração verde, pois absorvem fortemente nas regiões vermelho e azul do espectro visível. Uma de suas características mais importantes é sua extrema sensibilidade à luz, oxigênio e degradação química (BOSS, 1991).

2.2.2.5 Tocoferóis

São importantes constituintes minoritários da maioria dos óleos vegetais; em gorduras animais estão em pequenas quantidades ou ausentes. Os tocoferóis são antioxidantes, auxiliando na prevenção de rancidez oxidativa, e são também fontes de vitamina E. São parcialmente removidos pelo calor durante o processamento e

podem ser adicionados depois, para melhorar a estabilidade oxidativa dos óleos (VACLAVIK, CHRISTIAN, 2003).

2.2.2.6 Carotenóides

Os carotenóides estão entre os pigmentos naturais mais abundantes, uma vez que a maioria das plantas pode sintetizá-los como proteção contra processos fotooxidativos. Também podem ser encontrados em animais e microrganismos, embora as principais fontes sejam as frutas e hortaliças (ISLER, 1971; OLIVER; PALOU, 2000; OLSON; KRINSKY, 1995).

A estrutura dos carotenóides confere inúmeras propriedades, que caracterizam suas diversas funções e ações nos organismos vivos. São essenciais para a fotossíntese e para a vida em uma atmosfera que necessita de oxigênio (BRITTON, 1995).

Os carotenóides são hidrocarbonetos poliênicos, formados por até oito unidades de isoprenóides (tetraterpenos), lipofílicos e que possuem um esqueleto com 40 átomos de carbono, conferindo cor amarela, laranja ou vermelha (BELITZ; GROSH, 1992).

Eles são, talvez, mais familiares para nós no dia-a-dia, como pigmentos predominantes em muitas raízes, frutas e flores. Cenoura, tomate e pimentas vermelhas e pétalas de cravo são os exemplos mais comuns (BARTON; NAKANISHI; METH-COHN, 1999).

Devido ao seu sistema conjugado de duplas ligações, os carotenóides são altamente instáveis, sensíveis ao calor, luz, ácidos, oxigênio e enzimas como lipoxigenase, podendo levar a alterações ou parcial destruição dos pigmentos e perda da atividade pró-vitamina A. Isto é resultado da isomerização da forma *todo-trans*, mais estável, à *cis*, que pode ocorrer durante o processamento e armazenamento do produto que contém estes carotenóides (BELITZ; GROSH, 1992).

Existe uma grande variedade de isômeros geométricos para um dado carotenóide, de modo que cada dupla ligação no esqueleto poliênico pode assumir a conformação *cis* ou *trans*. De fato, a maioria dos carotenóides de ocorrência natural existe basicamente ou exclusivamente como isômeros *todo-trans* (BARTON; NAKANISHI, METH-COHN, 1999).

Também podem ser agrupados entre os que apresentam ou não atividade pró-vitamina A, ou seja, aqueles que podem ser convertidos em vitamina A no organismo humano. Entre os primeiros estão o α -caroteno e β -caroteno, e entre os últimos, licopeno e luteína (THANE; REDDY, 1997).

Na natureza há 600 carotenóides, sendo apenas cerca de 40 regularmente consumidos pelo homem, e poucos apresentam atividade pró-vitamina A na dieta. O β -caroteno (Figura 2) é o que possui este maior potencial pró-vitamínico (1/6 da atividade do retinol, enquanto os outros fornecem apenas 1/12 de atividade da vitamina A).

A deficiência de vitamina A se espalha em países em desenvolvimento e leva a danos no funcionamento celular, xeroftamia, retardo no crescimento, elevação na susceptibilidade à infecção e, às vezes, cegueira (THANE; REDDY, 1997). Além da característica citada acima, os carotenóides podem apresentar importante função antioxidante, auxiliando na preservação de doenças degenerativas (FAULKS; SOUTHOM, 1997; KAUR; KAPOOR, 2001).

A vitamina A não ocorre naturalmente em plantas, mas seu precursor, β -caroteno, é abundante em vegetais folhosos verdes (mascarado pela clorofila) e em frutas amarelo/laranja, como as oleaginosas amazônicas. Ironicamente, milhares de crianças amazônicas morrem por ano de xeroftalmia, devido a deficiências de vitamina A, quando o β -caroteno contido em algumas plantas nativas poderia claramente preveni-la. Embora a maioria das vitaminas possa ser obtida das frutas e castanhas da floresta tropical, interesses econômicos levam ao consumo das vitaminas sintéticas, mais baratas (PLOTKIN; FAMOLARE, 1992).

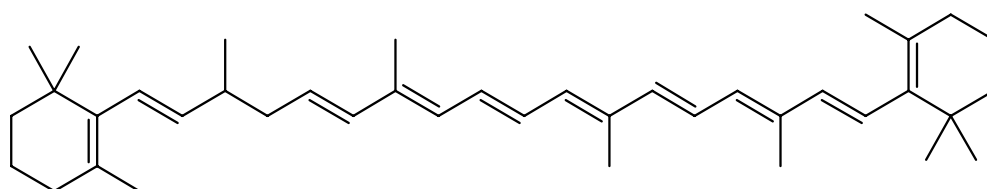


Figura 2 Estrutura do β -caroteno

Em geral, considera-se que os animais não possuem capacidade de biossintetizar os carotenóides e que a ampla variedade de tais compostos isolados seja modificada pela dieta. Ou seja, os carotenóides chegam aos tecidos animais através da alimentação e ali podem ser modificados ou acumulados. Por exemplo, a

cor da gema do ovo de galinha se deve aos carotenóides ingeridos pelo animal (BELITZ; GROSH, 1992). Apesar disso, os animais necessitam dos derivados de vitamina A (de origem vegetal) para seu desenvolvimento e para o funcionamento da visão; e uma indicação de deficiência de vitamina A é a visão fraca em ambiente de pouca luz.

A vitamina A1 na forma alcoólica (retinol – Figura 3) é formada pela clivagem do β -caroteno por bactérias na mucosa intestinal e é formalmente um diterpenóide. A vitamina A2 (3-dehidro-vitamina A1) ocorre em óleos de fígado de peixes (MANN *et al.*, 1994).

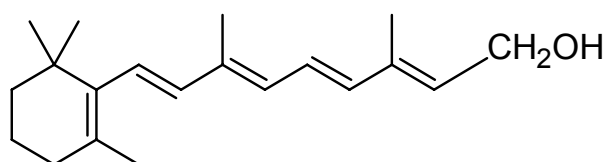


Figura 3 Estrutura do retinol

Em material seco, são melhor extraídos de sua matriz vegetal com solventes imiscíveis em água, como éter dietílico ou éter de petróleo. A solubilidade do β -caroteno, varia com o solvente orgânico utilizado, sendo vinte vezes mais solúvel em hexano (600 mg/L) do que em etanol, e três vezes mais que em acetona. Entretanto, solventes aquosos, tais como etanol e acetona, quando utilizados em material úmido, agem ao mesmo tempo como desidratantes e como solventes de extração (GROSS, 1991; CRAFT; SOARES JÚNIOR, 1992; GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAĞ, TEMELLI, 2004).

Sant'Ana *et al.* (1998) utilizaram acetona e éter de petróleo para extrair e quantificar os carotenóides totais de cenoura por espectrofotometria; Al-Farsi *et al.* (2005) utilizaram acetona/etanol como solventes, lendo a absorvância em 470 nm, para determinar o teor de carotenóides totais de tâmara. Outros autores preferem utilizar a cromatografia para separar diferentes carotenóides. Barba *et al.* (2006) analisaram carotenóides de diversos vegetais utilizando hexano/acetona/etanol, entre outros sistemas de solvente, e quantificaram licopeno e β -caroteno por HPLC. Seo *et al.* (2005) extraíram os carotenóides de abóbora com etanol e hexano, e utilizaram a cromatografia para identificação e quantificação dos mesmos. Segundo o método padrão A.O.A.C. (1995) 941-15, extraem-se os carotenóides com acetona

e hexano, em seguida separa-se a fração solúvel neste último, que é levada a uma coluna cromatográfica e a concentração determinada fotometricamente.

2.3 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Muitas frutas e sementes contêm componentes de alto valor compondo a estrutura de suas células, por exemplo, coco, soja, semente de girassol, oliva, que produzem óleos e gorduras.

Estes óleos podem ser extraídos por dois modos principais: por prensagem mecânica, ou compressão, e com solventes derivados de petróleo. Em todos os casos, busca-se maximizar a produção e obter óleo bruto de boa qualidade. Antes da extração é necessário o preparo da amostra, que inclui descascamento, limpeza, secagem, desintegração, floculação e condicionamento ou aquecimento. Estas operações dependem do tipo e da qualidade da matéria-prima (BRENNAN *et al.*, 1990; TANDY, 1991).

A **extração mecânica** se manteve como principal método até os anos 1940, no entanto, ela tem seus limites em termos de recuperação de óleo. Como a prensagem gera um aumento de temperatura, que pode danificar o óleo e a torta, é difícil se reduzir a menos de 5-6% de óleo residual no farelo.

A **extração por solvente** foi desenvolvida por permitir maior extração a menores temperaturas. Neste tipo de extração, o solvente passa através de um leito espesso de partículas preparadas de modo que o solvente possa escoar facilmente.

A **extração por solvente com pré-prensagem** consiste em obtenção parcial de óleo por prensagem seguida de extração por solvente para completa recuperação e óleo residual da torta (TANDY, 1991).

2.3.1 Extração mecânica

A extração mecânica é a operação de separação de líquidos de sólidos pela aplicação de forças de compressão, e geralmente usada nas indústrias de alimentos e bebidas. Normalmente são necessários pré-tratamentos de despulpamento, redução de tamanho e aquecimento antes da separação do líquido para aumentar o rendimento (BRENNAN *et al.*, 1990).

A principal finalidade desta operação é a máxima separação de óleo, o que significa mínima matéria graxa no resíduo e mínimas perdas posteriores na purificação (RITTNER, 1995).

O líquido extraído é o produto de maior valor, no entanto, em alguns casos, o resíduo sólido da operação é relevante para o uso em alimentação animal ou para a obtenção de proteína, que pode ser utilizada como suplemento nutritivo na alimentação humana (ex.: proteína da soja). É de extrema importância que se evite a desnaturação das proteínas e a presença de solventes no resíduo sólido, sendo a prensagem uma alternativa adequada neste caso (BRENNAN *et al.*, 1990; ORDÓÑEZ *et al.*, 2005).

Para isto são utilizados equipamentos desde os rudimentares até instalações industriais. Nestas são conhecidos:

- a) prensas hidráulicas**, mais utilizadas em instalações menores que não justificam a prensagem contínua;
- b) prensas contínuas tipo “expeller”**, que possuem maior capacidade, requerem menor investimento e menor mão-de-obra (RITTNER, 1995).

2.3.1.1 Prensas hidráulicas

São equipamentos constituídos por um pistão, acionado hidraulicamente, que comprime o material contido em um cesto provido para orifícios de saída para o líquido prensado, em ciclos de tempo e pressões definidas (RITTNER, 1995).

Variam quanto à operação (manual ou motorizada); quanto ao movimento dos pistões (ascendente ou descendente); quanto ao diâmetro e comprimento dos cestos; quanto à proporção entre diâmetro do cesto e curso do pistão; quanto à automatização de ciclos de operação.

A eficiência das prensas manuais é influenciada diretamente pelo pré-tratamento a que a matéria-prima é submetida, já que nesse tipo de instalação a operação de esterilização (aquecimento) é realizada a pressão atmosférica e a desintegração mecânica, sem aquecimento. As prensas automáticas são muito mais eficientes e de maior capacidade (RITTNER, 1995).

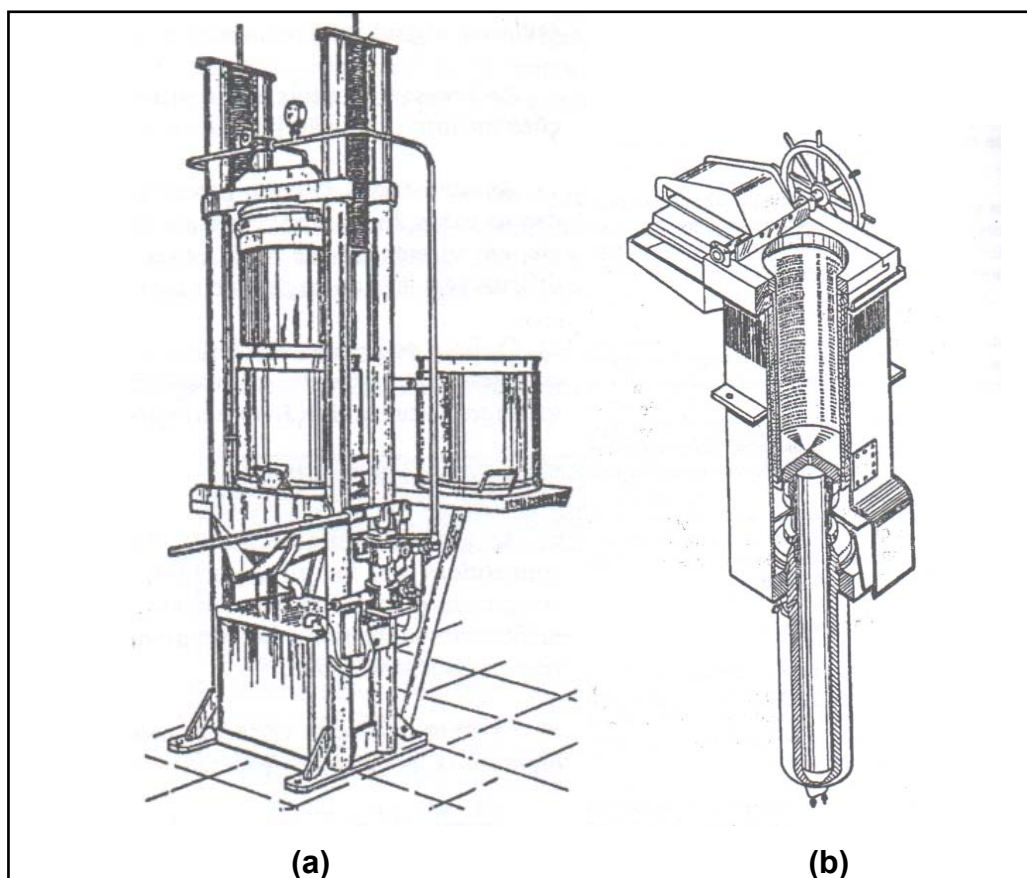


Figura 4 Prensa hidráulica **(a)** manual; **(b)** de pistão ascendente
Fonte: RITTNER, 1995

2.3.1.2 Prensas contínuas

A **prensa de parafusos**, ou **expeller** é um tipo de prensa contínua em que polpa do fruto ou sementes alimentam um cilindro de paredes espessas contendo um parafuso rotativo polido de tamanho decrescente (BRENNAN *et al.*, 1990).

O material colocado entre o parafuso e o interior do cilindro passa através dele com uma taxa de fluxo que reduz gradualmente, realizando uma força compressora. As paredes do cilindro contêm finas perfurações ou fendas cobertas por telas ajustáveis, através das quais o líquido é drenado da torta. Esta sai da unidade por uma porta de descarga. O consumo de energia é alto e dissipado na fricção e pode aumentar consideravelmente a temperatura do produto. O risco de degradação térmica em materiais termossensíveis pode ser reduzido por parafusos resfriados por água. A intensidade da compressão pode ser regulada ajustando-se a porta de descarga e variando a velocidade de rotação do parafuso.

Consegue boa separação com produção de até 8500 kg/h (200 t/dia), com a torta contendo de 4 a 5% de líquido residual (BRENNAN *et al.*, 1990).

Com certos frutos pode haver problemas com a passagem de partículas finas com o líquido, sendo necessária a clarificação por centrifugação ou filtração (BRENNAN *et al.*, 1990).

A prensagem é um método que, por não utilizar solvente ou algum tipo de gás, obtém-se um produto com suas propriedades naturais preservadas. No entanto, normalmente é realizada em combinação com a extração por solvente, pela sua menor eficiência na retirada de óleo, a menos que seja aplicada alta pressão, o que reduziria o conteúdo de óleo residual na torta a até 5%, dispensando o subsequente uso do solvente (MORETTO; FETT, 1998).

A Figura 5 mostra um diagrama de blocos para pré-prensagem mecânica de semente de algodão e de girassol antes da extração por solvente.

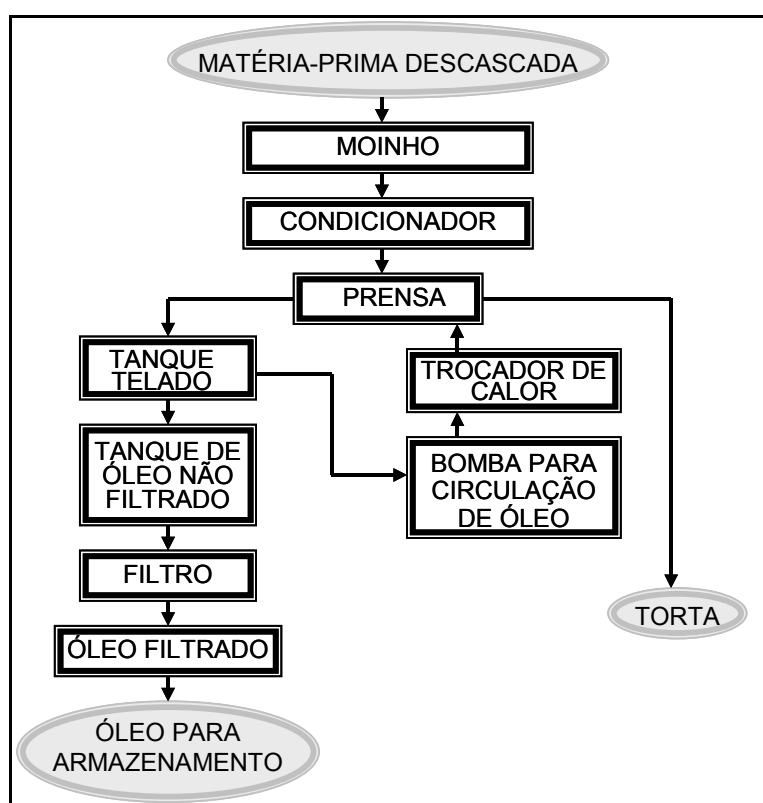


Figura 5 Extração mecânica.

Fonte: Adaptado de TANDY (1991)

A matéria-prima passa primeiramente por um moinho e condicionador (preparo) antes de entrar na prensa. Um mecanismo de choque ajustado entre

barras bem próximas cria uma compressão no óleo da semente. Um recipiente retém a torta e o óleo passa através de aberturas para um tanque. Este óleo contém alguns sólidos que se depositam no fundo do tanque e são devolvidos à prensa. O óleo é bombeado para outro tanque e filtrado, em seguida armazenado. Periodicamente interrompe-se o bombeamento para limpeza do filtro e a torta “molhada” de óleo é devolvida à prensa (TANDY, 1991).

Parte do óleo no tanque de coleta é resfriado em um trocador para minimizar o calor gerado pela operação de prensagem. Este calor também deve ser controlado para evitar que a torta seja compactada demais, dificultando sua descarga na prensa.

Para maiores capacidades, a prensa possui dois parafusos, um na posição vertical e outro na posição horizontal. Um transportador de parafuso de velocidade variável regula o fluxo dentro do condicionador que está em um transportador horizontal aquecido a vapor. A velocidade e configuração de cada parafuso é diferente para cada tipo de matéria-prima e para a operação de prensagem ou pré-prensagem.

2.3.2 Extração por solvente (convencional)

Uma das primeiras aplicações da extração por solvente foi a separação de misturas orgânicas em grupos de compostos de características químicas similares, como na remoção ou produção de substâncias aromáticas. Posteriormente este método foi aplicado também para a produção de fármacos e em processos ambientais, constituindo uma etapa durante a qual uma fase orgânica está em contato com uma fase aquosa ou outra fase orgânica imiscível (WENNERSTEN, 1992).

A separação de compostos de produtos naturais pode ser conseguido pela transferência destes de uma fase para outra (sólido-líquido, líquido-líquido) dentro de um processo industrial. A extração por solvente utiliza as diferenças em interações intermoleculares na fase líquida (RYDBERG, 1992; WENNERSTEN, 1992).

No processamento industrial, muitos produtos são separados de sua estrutura natural original por extração sólido-líquido, como por exemplo, na produção de óleos vegetais, utilizando solventes orgânicos, tais como hexano, acetona e éter. Na

extração por solvente, duas fases estão em contato íntimo e o(s) soluto(s) pode(m) se difundir do sólido para a fase líquida, resultando na separação dos componentes contidos originalmente no sólido (GEANKOPLIS, 2003).

O material a ser submetido à extração é previamente triturado e laminado a fim de facilitar a penetração do solvente, uma vez que, deste modo, além de estar contido no interior das células (sendo removido por difusão), também estará em forma de uma camada em volta das partículas do material, sendo removido por simples dissolução (MORETTO; FETT, 1998).

Isto significa que o processo constitui-se em duas etapas: uma primeira, rápida e fácil, de dissolução, e outra mais demorada, de difusão, e por isso, considerada a etapa limitante. Como resultado, tem-se uma extração com velocidade elevada no início e em seguida, decrescente, não se atingindo uma remoção completa, na prática (MORETTO; FETT, 1998).

A extração por solvente é uma operação de transferência de massa amplamente utilizada na indústria de alimentos para retirar o óleo de sementes oleaginosas. Após terem seu tamanho reduzido, estas sementes são colocadas em contato com o solvente, de maneira que ocorra a transferência do óleo da fase sólida para a fase líquida (PERRY; CHILTON, 1986).

O sistema de extração pode ser em leito fixo ou móvel, o último sendo o mais empregado para produção de óleos vegetais de sementes oleaginosas, tais como algodão, amendoim e soja. As sementes são submetidas a pré-tratamentos, como descascamento, às vezes cozimento, parcial desidratação e moagem. Por isto o extrato resultante, composto de soluto e solvente, pode conter algumas partículas sólidas finamente divididas, que podem ser retiradas por filtração ou centrifugação. Para a remoção do solvente é necessária a operação adicional de evaporação (GEANKOPLIS, 2003).

Na operação de prensagem, mesmo que realizada em dois estágios, a torta apresenta ainda cerca de 5-6% de óleo residual. Pela extração de óleo desta torta por solvente consegue-se reduzir esta quantidade para menos de 1%. Na extração por solvente com pré-prensagem, portanto, a prensa é operada para gerar uma torta com 15-18% de óleo, e o restante, extraído por solvente. As partículas têm seu tamanho novamente reduzido antes de serem levadas ao extrator por solvente. O resíduo é moído e comercializado para alimentação animal (TANDY, 1991).

O hexano é comercializado em larga escala, pela sua alta eficiência na extração de óleo, por separar-se da água e por ser removido do extrato sem grande consumo de energia, no entanto tem havido estudos em laboratório usando diversos solventes derivados do petróleo ou não (TANDY, 1991). Abu-Arabi *et al.* (2000) testaram a utilização de hexano, benzeno, tolueno, éter de petróleo, clorofórmio e isopropanol como solventes para a extração de óleo de jojoba, que pode ter diversas aplicações, tanto em produtos cosméticos, fármacos, lubrificantes e alimentos.

O extrator em si é o principal elemento de qualquer processo de extração. Deve transportar as partículas e oferecer adequado tempo de residência em contato com o solvente (TANDY, 1991).

Existem duas classes principais de extratores: os extratores por percolação e os extratores por imersão.

2.3.2.1 Extratores por percolação

Em um sistema de percolação, o solvente é bombeado em direção ao leito de partículas, aumentando sua concentração em óleo cada vez que é removido do extrator. As misturas solvente-óleo (micela) e a micela mais concentrada saem do extrator depois de drenadas através do leito de partículas. Cada vez que uma micela retorna ao extrator, distribui-se sobre o leito de partículas, percola o leito e deixa a base através de um prato perfurado ou tela. Os diversos tipos de extratores por percolação encontrados no mercado se diferem basicamente no mecanismo utilizado para mover as partículas dentro do extrator (TANDY, 1991).

Neste tipo de extrator, o volume ocupado pela planta é menor e a drenagem do solvente é mais simples do que no extrator por imersão (PERRY; CHILTON, 1986).

- Percoladores descontínuos

Consistem em um grande filtro vertical, de formato circular ou retangular, com fundo falso. Os sólidos são dispostos no tanque, com uma espessura uniforme, e sobre eles pulveriza-se o solvente até que o teor em soluto seja mínimo, sendo então removidos. Comumente utiliza-se o fluxo de solvente em contra-corrente através de uma série de tanques.

- Percoladores contínuos

Na extração em leito móvel, utilizam-se classificadores de uma ou várias prateleiras, contactores com elevadores de caçamba e transportadores horizontais de correia.

Um exemplo deste tipo de equipamento é o *extrator Bollman* (Figura 6), que contém uma esteira móvel sem fim em que estão presas as caçambas de fundo perfurado. As partículas sólidas secas, introduzidas nos baldes que descem, são molhadas pelo solvente parcialmente enriquecido. À medida que as caçambas sobem, no outro lado da unidade, os sólidos são molhados pelo solvente puro em contra-corrente. Os sólidos exaustos são lançados pelas caçambas no topo da unidade, num transportador de pás. O solvente enriquecido é bombeado do fundo do casco (PERRY; CHILTON, 1986).

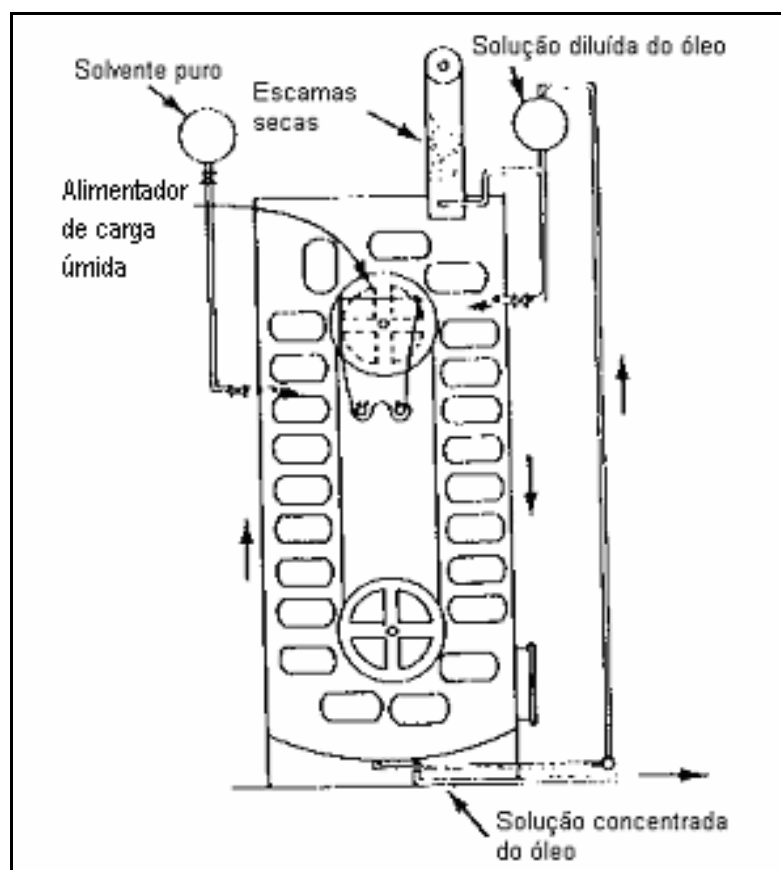


Figura 6 Extrator Bollman

Fonte: Adaptado de McCABE; SMITH, 1967 *apud* PERRY; CHILTON, 1986.

Um modelo mais simples e barato é o *extrator Rotocel*, que contém vários compartimentos que se movimentam em trajetória circular sobre um disco perfurado, estacionário e horizontal. Os compartimentos são sucessivamente carregados com sólidos, passam sob ejetores de solvente e são esvaziados por uma grande abertura no disco.

2.3.2.2 Extratores por imersão

Estes extratores consistem em tanques agitados por impulsores rotativos ou por ar, e uma variedade de dispositivos contínuos.

- Tanques descontínuos agitados

São tanques agitados por impulsionadores co-axiais (turbinas, pás ou hélices), que têm sua eficiência de extração aumentada quando faz circular os sólidos lentamente ao longo do fundo do tanque, ou os suspende ligeiramente do fundo. Neste tipo de extrator, são importantes os coeficientes de transferência de massa entre o líquido agitado e a superfície das partículas, que podem ser obtidos em ensaios em pequena escala.

Os sólidos são separados por sedimentação e decantação do extrato sobrenadante ou por filtros externos ou centrifugadores ou espessadores (PERRY;CHILTON, 1986).

- Extração contínua

Como exemplo deste tipo de extrator, tem-se o *extrator vertical de pratos*, que consta de uma coluna dividida em compartimentos cilíndricos por placas horizontais espaçadas igualmente. Os sólidos, introduzidos no prato superior, caem sucessivamente nos pratos inferiores. Os sólidos caem como uma cortina no solvente que flui para cima através da torre, e são descarregados por um parafuso transportador e compactador.

Os *tanques de sedimentação por gravidade* podem servir como dispositivos contínuos de contato e separação nos quais ocorre a extração continuamente. Se

forem colocadas em série unidades destes tanques, um sistema de contra-corrente permite a extração realmente contínua.

Existem também extratores que empregam o princípio do parafuso transportador, que não são exatamente, nem extratores por percolação, nem por imersão, pois pode haver suficiente agitação dos sólidos durante seu transporte, diferenciando-se, portanto, da percolação em si (PERRY; CHILTON, 1986).

Normalmente a extração por solvente é realizada a temperaturas e pressões ambientes, como no caso da percolação. Aplicam-se pressões mais altas quando são necessárias temperaturas mais elevadas, ou seja, quando as condições de equilíbrio ou de transferência de massa são mais favoráveis em temperaturas mais elevadas (WENNERSTEN, 1992).

2.3.3 Extração por fluido supercrítico

No desenvolvimento de processos de separação e fracionamento de compostos na indústria de alimentos, têm-se aplicado muitas tecnologias, como cristalização, filtração, destilação e extração sólido-líquido, considerados processos convencionais. Essas técnicas têm sido substituídas por métodos novos ou não-convencionais, tais como a extração por fluidos supercríticos (EFSC).

A EFSC é um método de separação que, até certo ponto, une os princípios da destilação e extração por solvente, utilizando as propriedades especiais de fluidos nas condições supercríticas (WENNERSTEN, 1992).

É possível distinguir três fases de uma substância pura no diagrama de fases (Figura 7). Neste esquema simplificado, as regiões de fases simples são separadas pelas curvas de fusão (ou equilíbrio sólido-líquido), curva de sublimação (ou equilíbrio sólido-vapor) e curva de vaporização (ou equilíbrio líquido-vapor). O ponto triplo, na intercessão das três curvas, é o ponto em que as três fases coexistem, e no ponto crítico (no final da curva de vaporização), as fases gás e líquido se misturam para formar uma fase simples homogênea, e além desse ponto está a região de fluido supercrítico.

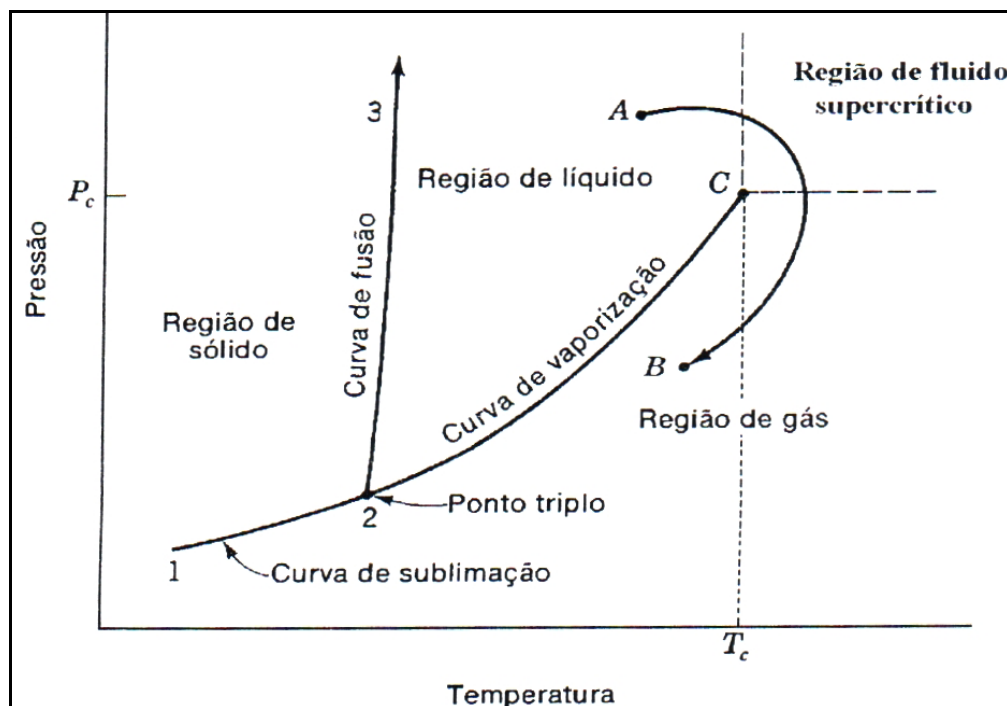


Figura 7 Diagrama de fases para substância pura. P_c , pressão crítica; T_c , temperatura crítica.

Fonte: SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000.

Os fluidos supercríticos são caracterizados por elevada densidade, baixa viscosidade (próxima da de gases) e difusividade intermediária entre a de gases e líquidos (cerca de duas ordens de grandeza superior à dos líquidos, conforme Tabela 2).

Tabela 2 Valores característicos de propriedades físicas de gases, líquidos e fluidos supercríticos

Estado do fluido	Densidade (g/cm^3)	Difusividade (cm^2/s)	Viscosidade (g/cm.s)
Gás $P=0,1013 \text{ MPa}$, $T=15\text{-}30^\circ\text{C}$	$(0,6\text{-}2,0) \times 10^{-3}$	0,1-0,4	$(0,6\text{-}2,0) \times 10^{-4}$
Líquido $P=0,1013 \text{ MPa}$, $T=15\text{-}30^\circ\text{C}$	0,6-1,6	$(0,2\text{-}2,0) \times 10^{-5}$	$(0,2\text{-}3,0) \times 10^{-2}$
Fluido supercrítico $P=P_c$, $T \approx T_c$	0,2-0,5	$0,7 \times 10^{-3}$	$(1\text{-}3) \times 10^{-4}$
$P=P_c$, $T \approx T_c$	0,4-0,9	$0,2 \times 10^{-3}$	$(3\text{-}9) \times 10^{-4}$

Fonte: BRUNNER, 2005

A densidade do fluido supercrítico, que determina seu poder de solvatação, diferentemente dos líquidos, pode ser ajustada por uma pequena variação de pressão ou temperatura. Na vizinhança do ponto crítico uma pequena elevação de pressão aumenta sensivelmente a densidade do fluido, e este efeito diminui com o aumento da distância dos valores críticos, por isso o poder de solvatação de um fluido supercrítico pode ser controlado mais facilmente do que o de um solvente líquido (SIHVONEN *et al*, 1999; RAVENTÓS; DUARTE; ALARCÓN, 2002).

Outra vantagem da aplicação de fluidos supercríticos é a elevada taxa de transferência de massa dos solutos no fluido, causada pela maior difusividade, menor viscosidade e menor tensão superficial em relação ao solvente líquido, o que faz dos fluidos supercríticos um meio de processamento adequado para técnicas de extração e separação (SIHVONEN *et al*, 1999; RAVENTÓS; DUARTE; ALARCÓN, 2002).

Finalmente, deve-se mencionar que na EFSC tem-se ausência de resíduos do solvente nos produtos, uma vez que o mesmo pode ser liberado por redução da pressão ou elevação de temperatura.

Há um grande número de compostos que podem ser utilizados como fluidos supercríticos, no entanto, o dióxido de carbono é o mais utilizado na indústria de alimentos, por ser atóxico, não inflamável, disponível em alta pureza com relativamente baixo custo, reciclável e fácil de ser removido do produto. Suas condições críticas são baixas em relação a outros solventes ($T_c = 31,1^\circ\text{C}$; $P_c = 7,28$ MPa). O CO_2 supercrítico é considerado um bom solvente, tanto para a extração de compostos apolares, tais como hidrocarbonetos, quanto para compostos de polaridade moderada, como álcoois, ésteres, aldeídos e cetonas, devido ao seu grande momento quadrupolar. Essas características fazem do dióxido de carbono adequado para a extração de compostos termossensíveis, voláteis e apolares (SIHVONEN *et al*, 1999; PALMER; TING, 1995; EGGERS; SIEVENS; STEIN, 1985; LANG; WAI, 2001).

Stahl, Quirin e Gerald (1988) e Mendes *et al*. (1995) citam que a solubilidade de compostos como os carotenóides em CO_2 supercrítico depende, entre outros fatores, do comprimento da cadeia hidrocarbônica e da presença de grupos funcionais, bem como da presença de outros lipídios (óleo e ceras).

O uso do dióxido de carbono como substituto para solventes orgânicos também está relacionado à pouca retenção de fosfatídeos no óleo obtido (seja

vegetal ou de pescado), conferindo maior estabilidade ao produto (PALMER; TING, 1995). Boss (2000) ainda chama a atenção para o fato de que o dióxido de carbono atende as recomendações em relação à segurança no ambiente de trabalho, à qualidade dos produtos, minimiza o impacto ambiental e custos operacionais. A mesma autora conclui que é a melhor opção para se obter óleos vegetais e produtos de alto valor agregado devido à flexibilidade operacional das plantas utilizadas neste tipo de processo.

Diversos fatores devem ser considerados na EFSC, como tipo de amostra, método de preparo de amostra, tipo de fluido, escolha de co-solventes, tipo de alimentação do fluido, e condições de extração, que incluem pressão, temperatura, vazão de fluido e tempo de extração.

Na maioria das EFSC, normalmente a difusão dos solutos da matriz é a etapa limitante. E a solubilidade de um componente chave em um fluido supercrítico é um importante fator a determinar a eficiência da extração. Esta solubilidade é controlada por dois fatores: a volatilidade da substância (que é função da temperatura) e o poder de solvatação do fluido supercrítico (que é função da densidade). A quantidade de grupos funcionais polares pode afetar a volatilidade dos solutos e determinar sua facilidade de extração com CO₂ supercrítico (LANG, WAI, 2001).

Por exemplo, na extração de β -caroteno de pimentão, reduziu-se intensamente a eficiência da extração quando a pressão foi diminuída de 33,8 a 25 MPa, resultando em decréscimo da densidade do fluido (WEATHERS *et al.*, 1999). Para França, Machado, Meireles (1997), os carotenos são mais solúveis em CO₂ a pressões superiores a 20 MPa, quando associados com lipídeos, como no caso de fibras prensadas de dendê; numa mistura multicomponente, como no caso de produtos naturais, há uma influência, às vezes muito grande, de um componente sobre a solubilidade de outro num determinado solvente. O controle da densidade do fluido, portanto, permite o fracionamento dos extratos que se deseja obter (LANG; WAI, 2001).

2.3.3.1 A operação de extração por fluido supercrítico

A EFSC de sólidos é realizada pelo contato contínuo do substrato sólido com o solvente supercrítico. Na maioria dos casos o substrato sólido forma um leito fixo.

O fluido supercrítico atravessa o leito fixo e extrai os componentes do produto com os quais tem mais afinidade até o esgotamento do substrato.

Esta extração consiste de duas etapas: a extração do soluto e a separação do soluto do solvente. Na extração, o fluido supercrítico se distribui em um leito fixo de partículas sólidas e dissolve os componentes a extrair. O solvente carregado de soluto é removido do extrator e é levado ao separador (separação). A concentração dos compostos extraídos aumenta na direção do fluxo no fluido supercrítico e no material sólido. A forma da curva de concentração depende dos parâmetros da cinética de extração do sólido e do poder de solvatação do solvente, que por sua vez depende das condições de operação. Tanto para o sólido quanto para o solvente, a extração é um processo não-estacionário (BRUNNER, 2005).

A principal desvantagem do uso da EFSC no início de sua aplicação foi o custo de investimento na implantação. Entretanto, na década de 70 isto foi compensado pelo estabelecimento de várias plantas comerciais para descafeinação de café em altas pressões, produzindo dois produtos de valor: cafeína e grãos descafeinados (RAVENTÓS; DUARTE; ALARCÓN, 2002).

2.3.3.2 Aplicações

O estado supercrítico foi mencionado pela primeira vez em 1822 por Baron Gagniard de la Tour. Em 1879 Hannay e Hogarth demonstraram que fluidos supercríticos também possuíam poder de solvatação. Mas não mais que cem anos depois as técnicas de fluidos supercríticos foram largamente usadas em escala analítica e industrial (SIHVONEN *et al*, 1999).

Desde o desenvolvimento do processo de remoção de cafeína do café (ZOSEL, 1974), a extração de produtos naturais com dióxido de carbono tem recebido bastante atenção. Há na literatura muitos exemplos de extração de substâncias oleosas de diferentes matérias-primas tais como sementes de canola (LEE; BULLEY; FATTORI, 1986), casca e semente desidratada de bacuri (MONTEIRO *et al*, 1997), polpa de tucumã (FRANÇA; MEIRELES, 1998). Finalmente, tem havido grande interesse em extração por fluidos supercríticos de pigmentos, tais como caroteno, de diferentes matérias-primas, como alfafa, batata-doce e resíduo do processamento mecânico de extração de óleo de palma.

O Laboratório de Operações de Separação (LAOS) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (DEQAL) da Universidade Federal do Pará (UFPA) desenvolve, desde 1992, uma linha de pesquisa voltada para a aplicação da tecnologia de extração e fracionamento com fluidos supercríticos, como por exemplo, na extração de óleo de rejeitos de processamento de produtos naturais, como a semente de maracujá (CORREA, 1994).

Machado e Brunner (1997) avaliaram a separação de ácidos graxos saturados e insaturados do condensado proveniente da desodorização de óleo de palma durante o processo de refino, que, além de reduzir a degradação de compostos termossensíveis, evita a contaminação de solvente residual no produto.

França e Meireles (2000) aplicaram a tecnologia na extração de óleo das fibras prensadas de dendê, que são queimadas como combustível, apesar de ainda conterem mais de 5% de óleo, acarretando em desperdício de carotenóides; a técnica também foi utilizada para a separação de carotenóides contidos nessas fibras.

Em 1999, França *et al.* exploraram o potencial de aplicação de CO₂ supercrítico para a extração de caroteno de buriti (*Mauritia flexuosa*), uma palmeira amazônica, investigando o efeito das condições operacionais sobre a composição dos extratos.

2.4 PLANEJAMENTO E ANÁLISE ESTATÍSTICA DE EXPERIMENTOS

A complexidade da composição de produtos naturais requer a realização de uma série de operações unitárias para seu processamento, e inúmeros experimentos seriam necessários para se chegar a um processo ou produto final. Métodos estatísticos são de grande valia na resolução desta questão, uma vez que são capazes de analisar várias variáveis simultaneamente, permitindo a determinação do erro experimental (TAQUEDA; COSTA; FARIA, 1998).

O planejamento fatorial de experimentos permite a determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse. Estes planejamentos podem ser utilizados em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, ou quando se deseja conhecer a melhor relação funcional existente entre a resposta e os fatores.

Para a execução desse planejamento, deve-se especificar inicialmente o valor dos fatores que serão empregados nos experimentos (níveis ou variáveis), resultando em n^k , sendo n o número de fatores e k , o número de níveis nos quais as variáveis serão estudadas. Todas as combinações possíveis entre os fatores e níveis geram uma matriz de planejamento. Deve haver replicações dos ensaios, para que se possa obter uma estimativa do erro experimental associado à determinação de uma resposta individual. Isto permite a determinação da existência ou não de efeitos estatisticamente significativos sobre a resposta.

Codificando-se os níveis (variáveis originais), obtém-se um modelo estatístico que serve de base para a análise dos dados do planejamento. Neste modelo, a resposta observada é considerada como uma variável aleatória que se distribui em torno de uma certa média populacional, com uma certa variância populacional (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995).

Teruel *et al.* (2002) aplicaram um esquema fatorial 2^2 (fluxo de ar e embalagem, em dois níveis) para avaliar o tempo de resfriamento de banana-prata (*Musa balbisiana* Colla) sob ar forçado. Foi constatada diferença significativa no tempo de resfriamento, tanto quando aplicadas as duas taxas de ar como quando usadas as duas embalagens.

A metodologia da superfície de resposta RSM consiste em um conjunto de técnicas empíricas que têm a finalidade de encontrar a relação entre variáveis experimentais independentes controladas e as respostas medidas (variáveis dependentes) de acordo com um ou mais critérios selecionados. Ela é utilizada para descobrir as condições ótimas de operação. Şanal *et al* (2005) estudaram os efeitos de três fatores (pressão, temperatura e concentração de etanol) sobre a extração de β -caroteno em CO_2 supercrítico, com etanol como modificador, utilizando MSR. Os autores concluíram que o percentual de etanol e a temperatura foram os parâmetros mais importantes; e encontraram as condições ótimas de temperatura (68,9°C), pressão (31,1 MPa) e concentração de etanol (27,4%).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

Os frutos de tucumã foram provenientes da região nordeste do Estado do Pará, do município de Santo Antonio do Tauá (cerca de 40 km de Belém) e do município de Marapanim, localidade Marudá, na costa paraense.

O tucumã encontrado na localidade de Marudá está entre os que possuem maior espessura do mesocarpo, ou seja, que oferecem maior rendimento em polpa (LIMA; COSTA, 1997), no entanto, em virtude de se estar no período final de safra, optou-se pelo uso da matéria-prima originada de Santo Antonio do Tauá, para os testes preliminares reservando-se os frutos de Marudá para os experimentos de extração.

Todos os frutos foram transportados ao Laboratório de Operações de Separação (LAOS)/Laboratório de Engenharia Química (LEQ)/UFPA, lavados e sanitizados, depois armazenados a -20°C , protegendo os frutos contra a ação de microorganismos e reações bioquímicas.

3.2 SELEÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO

A Figura 8 apresenta o fluxograma proposto para os experimentos de extração, indicando as etapas a serem seguidas.

3.2.1 Cozimento

Foram realizados testes preliminares para avaliação da possibilidade de se aplicar a etapa de cozimento da matéria-prima, com o intuito de se aumentar o rendimento em óleo (R) e em carotenóides totais (CT), preservando-se a qualidade do produto obtido, em termos de índice de acidez (IA). Para isto, foram realizados experimentos de extração com a matéria-prima cozida em condições descritas pelo planejamento fatorial (item 3.2.1.1), segundo o fluxograma da Figura 8.

A operação de cozimento foi realizada em uma autoclave vertical (Phoenix, AV 75 PLUS, temperatura de 100° a 143°C , pressão de 0 a 3 kgf/cm^2), localizada no

Laboratório de Microbiologia de Alimentos, Laboratório de Engenharia Química (LEQ), UFPA.

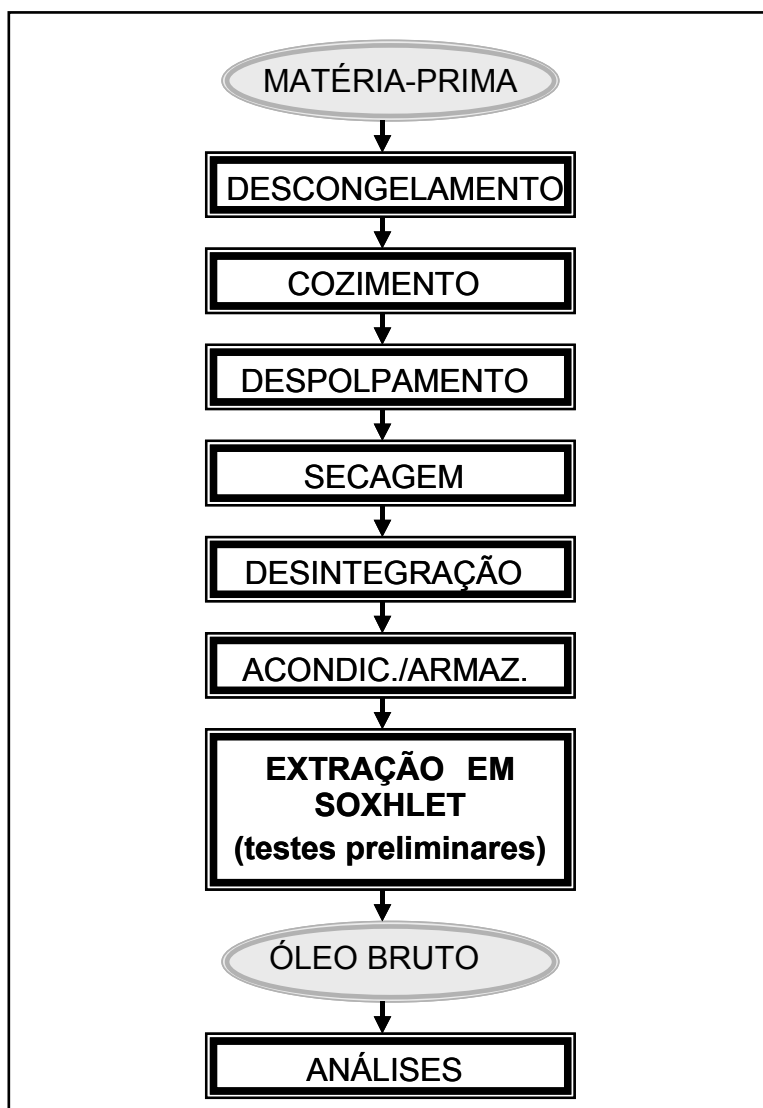


Figura 8 Fluxograma de processamento de óleo bruto de tucumã utilizado nos testes preliminares

Procedeu-se ao despulpamento manual, com o auxílio de facas de aço inoxidável, retirando-se somente o caroço e mantendo-se para a etapa seguinte o mesocarpo unido ao epicarpo, cortado em pedaços de aproximadamente 1 cm × 1 cm.

A polpa, com conteúdo de umidade em torno de 50% (b.u.), determinada segundo A.O.A.C. (Official Methods, 1997) (ver item 3.3.1.2) foi levada à secagem num secador de bandejas com circulação de ar forçada (Estufa de Circulação Q 314M QUIMIS), distribuindo as amostras em bandejas de alumínio, em uma única

camada. Essas amostras permaneceram no secador por 10 horas, à temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, pois, conforme outros testes realizados previamente, esta seria uma condição suficiente para reduzir o conteúdo de umidade da matéria-prima até aproximadamente 5% (b.u.), sem exposição a temperatura elevada, por tempo excessivo, o que acarretaria um aumento na degradação do óleo e seus constituintes de interesse nesse estudo.

O material seco foi moído em moinho de facas tipo Willye (TE-650, TECNAL), e em seguida, acondicionado em sacos de plástico (não vedados) e estes armazenados em dessecador, à temperatura ambiente do laboratório (aproximadamente 24°C).

Para a operação de extração, uma porção de cerca de 12 g de polpa de tucumã previamente cozida (ou *in natura*), seca (até $6\% \pm 2\%$ b.u.), moída e embalada em forma de um cartucho em papel de filtro, era levada ao extrator Soxhlet (Figura 9). Em seguida era adicionado o solvente na parte superior do aparelho para entrar em contato com o material contendo o óleo a ser extraído. O solvente liberado da extração, ao atingir seu ponto de ebulição, entra em contato com a parede fria do condensador acoplado, e é, assim, recuperado para nova extração, retornando para o material a extrair. Optou-se por utilizar o aparelho extrator localizado na Usina de Alimentos, que contém um banho-maria substituindo a manta de aquecimento.

O sistema foi aquecido a 70°C , temperatura de ebulição do solvente utilizado (hexano P.A.), e o material extraído, coletado no balão, foi levado ao evaporador rotativo (LABOROTA 4010 digital, Heidolph) para separação do solvente por evaporação. Em seguida, mediu-se a massa do balão que recolheu o óleo extraído para determinação do rendimento, calculado pela Equação 1:

$$R = \frac{(m_{\text{balão+óleo}} - m_{\text{balão}})}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (1)$$

em que m é a massa, em gramas.

Logo após a determinação do rendimento, o óleo obtido foi analisado quanto ao índice de acidez (IA) e ao teor de carotenóides totais (CT), segundo os métodos descritos nos itens 3.3.2.1 e 3.3.2.2.

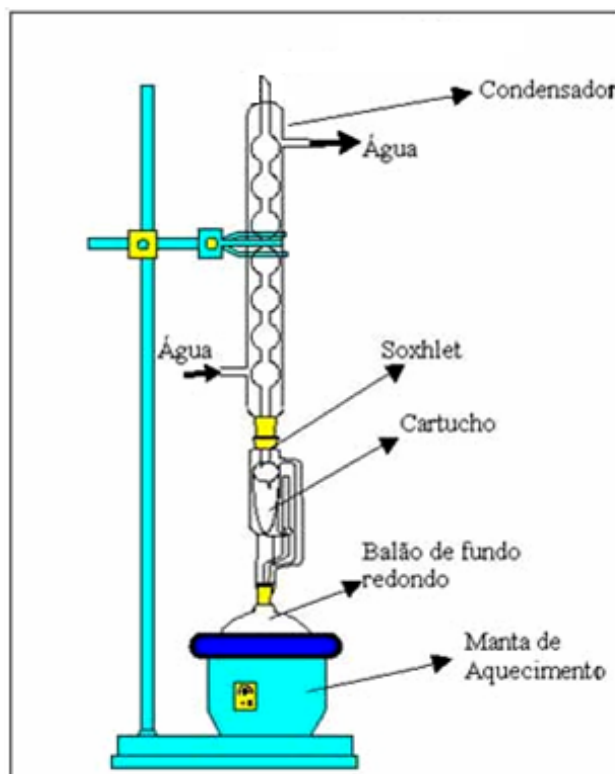


Figura 9 Extrator Soxhlet

3.2.1.1 Tratamento dos dados

Para se avaliar o efeito do pré-tratamento sobre o rendimento e a qualidade do óleo obtido, os experimentos de extração em Soxhlet foram realizados de acordo com o planejamento fatorial completo 2^2 , em duplicata, totalizando 8 corridas experimentais, em ordem aleatória. A análise dos resultados possibilitou quantificar a influência dos dois fatores principais: temperatura de cozimento (X_1 , °C) e tempo de cozimento (X_2 , min), e suas interações sobre as variáveis de resposta: rendimento em óleo (R, %, m/m, óleo/polpa), índice de acidez (IA, % ácido oléico) e concentração de carotenóides totais (CT, $\mu\text{g/g}$) (Tabela 3).

Tabela 3 Variáveis de entrada e seus níveis, testes preliminares

Variáveis de entrada	Variáveis	Níveis	
		-1	+1
Temperatura de cozimento (°C)	X_1	110	120
Tempo de cozimento (min)	X_2	10	15

3.2.2 Secagem

A redução do conteúdo de umidade é necessária para auxiliar no rendimento de extração, seja na prensagem (MORETTO; FETT, 1998) ou por solvente. Um conteúdo de umidade mínimo, no entanto, é necessário para proteger o óleo e seus componentes (por exemplo, β -caroteno), contra processos oxidativos (GROSS, 1991).

Foram realizados testes preliminares para a determinação do tempo de secagem necessário para se reduzir o conteúdo de umidade para $6\% \pm 2\%$ (b.u.), utilizando-se secador convectivo de bandejas (Estufa de circulação Q 314M QUIMIS) a 60°C , com a amostra (pedaços de 1 cm x 1 cm, constituídos de polpa e casca) disposta em bandejas perfuradas de aço inoxidável, a fim de se preservar os carotenóides presentes na matéria-prima. Construiu-se a curva de secagem característica do material nestas condições.

3.2.3 Extração por CO_2 supercrítico

Os experimentos de extração foram realizados na planta de extração por fluido supercrítico instalada no Laboratório de Operações de Separação (UFPA), que opera bem a temperaturas acima de 45°C , e pressões de 10 a 30 MPa. A extração por CO_2 supercrítico foi realizada a 25 MPa, pois acima desta pressão não há um aumento significativo da taxa de extração e abaixo deste valor há uma redução muito acentuada na taxa de extração com a diminuição da pressão para extração de óleos fixos (STAHL; QUIRIN; GERALD, 1988). Os experimentos foram realizados às temperaturas de 50°C (mínima) e 60°C (máxima), com o intuito de se preservar a qualidade do óleo, tanto em função dos triglicerídeos quanto dos carotenóides constituintes. Estabeleceu-se a vazão de gás de 15 g/min para todas as corridas experimentais, em virtude das limitações operacionais, pois acima deste valor está ocorrendo congelamento com a redução da pressão na válvula de controle de CO_2 que precede o separador óleo/ CO_2 .

Manteve-se a utilização de polpa e casca *in natura*, além do material cozido na condição indicada nos testes preliminares, na mesma autoclave vertical (Phoenix, AV 75 PLUS). Tomou-se uma porção de cerca de 60 g de polpa de tucumã previamente cozida (e *in natura*), seca (até $6\% \pm 2\%$ b.u.), que teve seu tamanho

reduzido e foram separadas três frações retidas nas peneiras 14 (15 g), 20 (15 g) e 28 (30 g) MESH, numa tentativa de se homogeneizar a granulometria da amostra. Os 60 g de amostra foram embalados em saco de tecido, a fim de se evitar o arraste de partículas sólidas com o CO₂. Este material foi, então, levado ao extrator (E) contido na planta de extração por fluido supercrítico (Figura 10).

Para a operação, inicialmente, liga-se o banho termostático, que aquece o extrator a aproximadamente 10°C acima da temperatura de extração (50°C ou 60°C), enquanto é alimentado o extrator, e são preparados os separadores removíveis (Figura 10).

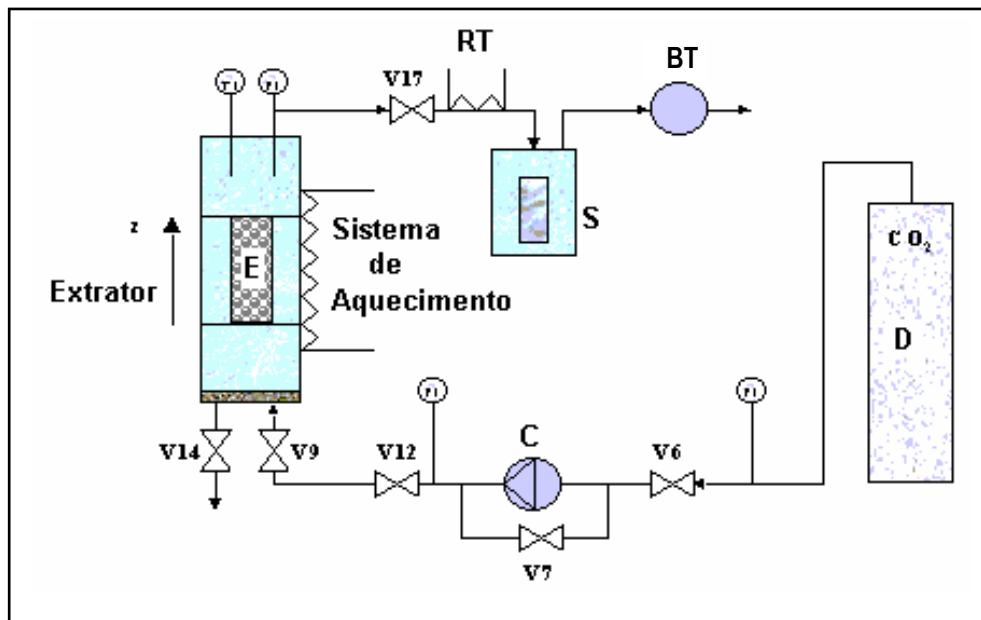


Figura 10 Fluxograma da unidade piloto de extração supercrítica. E, extrator; S, separador; D, cilindro de CO₂; C, compressor; MV, medidor de vazão; BT, banho termostático

Então, abre-se a válvula de controle de CO₂ (V17), permitindo a circulação de CO₂ através do sistema, expulsando o ar existente. Em seguida a válvula V17 é fechada para o sistema ser carregado com CO₂, até a igualdade entre as pressões do extrator e do cilindro de CO₂. Em seguida, liga-se o compressor (C) para que a pressão aumente até o valor desejado para a extração (25 MPa), depois abre-se a válvula de controle de CO₂, iniciando-se a extração. Usa-se a válvula de retorno (V7) para o ajuste das condições de pressão e temperatura.

Para evitar o entupimento da tubulação com o extrato, no estrangulamento provocado pela válvula de controle de CO₂, devido à redução de pressão anterior ao separador, é utilizado um sistema de aquecimento local, constituído de um banho onde a válvula é imersa. Além disto, fazem-se diversas coletas, com a interrupção da extração para a troca do tubo coletor de vidro contendo parte do extrato por outro vazio, para evitar o transbordo de óleo no separador. Estes tubos são previamente pesados e colocados dentro do separador.

Neste trabalho, como a taxa de extração é maior no início da operação, a primeira coleta foi realizada com 30 minutos de extração, a segunda e a terceira com intervalos de 45 minutos, e de uma hora nas demais, num tempo total de 300 minutos de extração, que, de acordo com testes realizados previamente, seria tempo suficiente para a retirada dos 39% do material lipídico contido na polpa/casca de tucumã por CO₂ supercrítico nas condições estabelecidas neste estudo. Após cada coleta o recipiente (tubo de vidro) contendo a amostra de óleo foi levado a um dessecador para evitar a adsorção de água pelo produto. Em seguida, o tubo foi pesado e o rendimento percentual em óleo obtido pela soma da diferença de massa entre cada tubo após e antes da coleta, em relação à massa inicial de amostra (60 g) (Equação 2).

$$R = \frac{\sum (m_{(\text{tubo}+\text{óleo})_i} - m_{t_i})}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (2)$$

em que *i* é a ordem de coleta e *m* é a massa, em gramas.

Cada fração coletada foi transferida para um frasco de vidro âmbar, no qual injetou-se também nitrogênio, e armazenou-se a aproximadamente -20°C para posteriores análises de índice de acidez (IA), concentração de carotenóides totais (CT) e perfil de ácidos graxos.

3.2.3.1 Tratamento dos dados

Os experimentos foram realizados de acordo com o planejamento fatorial completo 2², em duplicata, totalizando 8 corridas experimentais. A ordem dos experimentos foi aleatória. A análise dos resultados possibilitou quantificar a influência dos dois fatores principais: pré-tratamento – cozimento (X₃, sem/com) e

temperatura de extração (X_4 , °C), e suas interações sobre as variáveis de resposta: rendimento em óleo (R, %, m/m, óleo/polpa), índice de acidez (IA, % ácido oléico), concentração de carotenóides totais (CT, µg/g), ácido oléico (AO, %, m/m), ácido palmítico (AP, %, m/m) (Tabela 4).

Tabela 4 Variáveis de entrada e seus níveis, extrações por CO₂ supercrítico

Variáveis de entrada	Variáveis	Níveis	
		-1	+1
Pré-tratamento (cozimento)	X_3	Sem	Com
Temperatura de extração (°C)	X_4	50	60

3.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

3.3.1 Caracterização da matéria-prima

3.3.1.1 Caracterização física

Os frutos de tucumã oriundos dos dois Municípios citados foram divididos em dois lotes, um de Santo Antonio do Tauá e outro de Marapanim. Cada lote foi homogeneizado e realizou-se o procedimento de amostragem, retirando-se aleatoriamente 30 frutos. Dessa amostra, foram medidos: a massa (m), com o auxílio de uma balança semi-analítica com precisão de duas casas decimais e os diâmetros transversal (ϕ) e longitudinal (ϕ'), utilizando-se um paquímetro.

Os dados obtidos foram tratados com a planilha eletrônica EXCEL para obtenção dos valores estatísticos: média e desvio padrão.

3.3.1.2 Caracterização físico-química

Dos dois lotes contendo os 30 frutos utilizados para caracterização física, foram retiradas amostras em quantidade suficiente para a realização das análises:

- umidade, secando o material a $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, até massa constante, método padrão A.O.A.C. 931.04 (Official Methods, 1997);

- lipídios totais, pelo método padrão A.O.C.S. Ba 3-38 (Official Methods, 1998);
- proteínas totais, pelo método padrão A.O.A.C. 320.176 (Official Methods, 1997);
- teor de cinzas, obtido pelo peso do resíduo da queima feita em uma mufla, primeiramente a uma temperatura de 180°C, durante 30 minutos e depois completada a uma temperatura de 500°C.

3.3.1.3 Carotenóides totais

Utilizou-se o método espectrofotométrico proposto por Souza *et al.* (2004), com modificações. Foram realizadas seis extrações com acetona (Synth), sendo os extratos filtrados a vácuo. Em seguida, adicionou-se hexano e a solução resultante foi lavada com água, em funil de decantação. A fase orgânica foi levada a um evaporador rotativo para evaporação do solvente residual. O extrato resultante contendo os carotenóides foi novamente diluído em hexano até 100 mL.

Realizou-se a leitura a 450 nm, região de maior absorbância para a amostra diluída neste solvente (DAVIES, 1976) em espectrofotômetro UV/visível (Ultrospec2000, Pharmacia Biotech). A concentração de carotenóides totais foi calculada em termos de β -caroteno, utilizando-se uma curva padrão, preparada com 40 mg de β -caroteno (Sigma, 95% de pureza), diluído em 100mL de hexano. Desta solução foram tomadas alíquotas para oito concentrações diferentes, e suas absorbâncias lidas a 450 nm. O teor de carotenóides totais (CT), em $\mu\text{g/g}$, foi obtido mediante a Equação 3.

$$CT = \frac{V \times A}{\epsilon \times m_0} \times 10^4 \times d \quad (\mu\text{g/g}) \quad (3)$$

sendo V, o volume total (mL), m, a massa de amostra (g), ϵ , a absortividade, obtida da curva padrão, d, o fator de diluição da amostra extraída para leitura.

3.3.2 Caracterização do óleo obtido

3.3.2.1 Caracterização físico-química

Nos testes preliminares e na extração por CO₂ supercrítico, foi realizada a análise de índice de acidez (IA), expressa em percentual de ácido oléico, segundo o método padrão A.O.C.S. (1998) Ca 5a-40. A metodologia foi adaptada para a utilização de massa de amostra menor que aquela indicada nos procedimentos, uma vez que era limitada a quantidade de óleo obtida a partir das extrações por solvente em Soxhlet e por CO₂ supercrítico. Para este propósito, foram realizados testes reduzindo-se proporcionalmente a massa de amostra, e observou-se não haver grandes erros nos resultados das análises (em triplicata).

3.3.2.2 Teor de carotenóides totais

O óleo obtido nos testes preliminares (extração em Soxhlet) também foi submetido à análise de carotenóides totais, pelo método espectrofotométrico, solubilizando-se de 30 a 80 mg do extrato em hexano P.A. (Nuclear), e lendo-se a absorvância em 450 nm em espectrofotômetro universal UV/visível (Q-108 DRD, Quimis). A concentração, em termos de β -caroteno (CT, $\mu\text{g/g}$) foi obtida mediante a Equação 3, sendo a absorvidade (ϵ), igual a 2500. Este valor é utilizado quando não se constrói a curva padrão para comparação ou para a determinação de uma mistura de carotenóides (carotenóides totais) (GROSS, 1991).

Para a análise dos óleos obtidos na extração por fluido supercrítico, preparou-se soluções de β -caroteno para a construção de uma curva padrão, conforme descrito no item 3.3.1.3, determinando-se o valor de ϵ .

3.3.2.3 Perfil de ácidos graxos

Os produtos obtidos nas extrações foram analisados por cromatografia a gás no Laboratório de Agroindústria, Embrapa Amazônia Oriental, para uma comparação do perfil de ácidos graxos, como forma de auxiliar na avaliação do método de

extração, levando em consideração a qualidade do produto final e sua aplicação para uso alimentício.

Primeiramente submeteu-se a amostra (extrato) a transesterificação, utilizando-se o método de Morais (2000) adaptado, em que se modificou o tempo e o catalisador da reação, de ácido sulfúrico para ácido clorídrico. Para isto, adicionou-se 100 mL de álcool metílico e três gotas de ácido clorídrico a 1 g de amostra. Deixou-se sob aquecimento por 1 hora, e após o término da reação, deixou-se em repouso. Em um balão volumétrico de 50 mL adicionou-se 1 mL de hexano e 2 mL de éter etílico, 6 mL da amostra do erlenmeyer e aferiu-se com água destilada. O sobrenadante foi retirado e transferido para frasco de vidro devidamente pesado e deixado aberto por cerca de 15 horas, para evaporação dos reagentes remanescentes, então, pesou-se novamente o frasco.

Realizou-se a análise dos ésteres metílicos, diluídos em *n*-hexano, por cromatografia a gás (CG) em um cromatógrafo “14A Shimadzu”, com detector de ionização de chama, integrador C-R5A Shimadzu, coluna capilar de sílica fundida (30 m × 0,25 mm, e fase estacionária DB-23 - 50% cianopropil-metilpolisiloxano, 0,25 μm de espessura). O volume de injeção foi 1 μL, no modo split (1:100). O gás de arraste foi hélio, com velocidade ajustada para 1 mL/min. A temperatura foi programada para 100°C-200°C, com gradiente de 4°C/minuto e isoterma em 200°C por 10 minutos, totalizando o tempo de análise de 35 minutos. Os ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção com os de padrões de ésteres metílicos (Aldrich Chemical Company, USA). A quantificação dos ácidos graxos foi realizada por normalização de área.

3.3.3 Análise granulométrica do resíduo das extrações por CO₂ supercrítico

Os resíduos das extrações com CO₂ foram submetidos à análise granulométrica em um agitador de peneiras do tipo magnético (BERTEL, série 0701) utilizando peneiras de número 12, 24, 32, 48 e 60 MESH (ESTEVEZ; GONÇALVES; ARELLANO, 1995) e depois determinado o diâmetro médio das partículas ($\bar{\phi}$).

$$\bar{\phi} = \sum \frac{x_i}{\phi_i} \quad (4)$$

em que x_i é a massa retida em relação à massa total retida no conjunto de peneiras, em gramas e ϕ_i é o diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas, em mm.

3.4 TRATAMENTO DOS DADOS

Os dados experimentais resultantes de extração em Soxhlet (testes preliminares, item 3.2.1) e por CO₂ supercrítico (item 3.2.3) foram analisados utilizando o software Statística 6.0 (Statsoft-USA) para determinar a influência dos fatores sobre as variáveis de resposta definidas nos projetos fatoriais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DA MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 Características físicas do tucumã

Os valores médios da massa dos frutos e dos diâmetros transversal e longitudinal estão listados na Tabela 5 e Apêndice A. Os resultados mostram que os frutos originados do município de Santo Antonio do Tauá se diferenciaram bastante em relação a todas às características físicas ($CV > 10\%$), o que pode se dever à presença de frutos de diferentes cachos, em diferentes graus de maturidade, e por não ter havido uma seleção dos frutos coletados. Quanto aos frutos obtidos no município de Marapanim (Marudá), somente houve maiores diferenças em relação à massa total dos frutos.

Tabela 5 Caracterização física da matéria-prima

Origem	m (g)	ϕ (cm)	ϕ' (cm)
Sto. Antonio do Tauá	$37,17 \pm 12,76$	$3,56 \pm 0,45$	$4,60 \pm 0,64$
Marudá	$30,77 \pm 4,23$	$3,44 \pm 0,25$	$4,11 \pm 0,35$

m: massa; ϕ : diâmetro transversal; ϕ' : diâmetro longitudinal; todos os resultados estão expressos em média \pm desvio padrão.

4.1.2 Características físico-químicas da matéria-prima (polpa e casca de tucumã)

Os resultados da caracterização físico-química (umidade, lipídios, proteínas e cinzas) da matéria-prima utilizada nos experimentos (polpa e casca de tucumã) são mostrados na Tabela 6. Apesar de haver uma pequena diferença nos teores de umidade e de lipídeos entre os dois lotes, pode-se considerar que as matérias-primas apresentam as mesmas características. O teor de umidade, em torno de 50%, é semelhante ao que ocorre nas polpas de frutos oleaginosos, tais como o dendê e a pupunha (ARKCOLL; AGUIAR, 1984 *apud* CLEMENTE, 2005). O teor de lipídeos entre 35 e 39% (b.s.) é considerado alto, tal como o da polpa de dendê.

Tabela 6 Caracterização físico-química da matéria-prima

Origem	Conteúdo de	Lipídeos	Proteínas	Cinzas (%)
	umidade (%)	totais (%)	totais (%)	
	(b.u.)	(b.s.)	(b.u.)	(b.u.)
Sto. Antonio do Tauá	52,12 ± 0,55	34,35 ± 3,60	2,37 ± 0,29	1,74 ± 0,03
Marudá	46,75 ± 1,09	39,24 ± 0,07	2,69 ± 0,48	1,47 ± 0,41

b.u.: base úmida; b.s.: base seca; todos os resultados estão expressos em média ± desvio padrão.

4.1.3 Carotenóides totais do tucumã

O teor de carotenóides totais na matéria-prima (polpa e casca de tucumã) foi de $167 \pm 2 \mu\text{g/g}$, valor superior ao encontrado por Rodriguez-Amaya (1996), que reporta os seguintes valores de carotenos correspondentes a $1840 \pm 520 \text{ RE}/100\text{g}$: β -caroteno, $107 \pm 31 \mu\text{g/g}$; β -zeacaroteno, $5,9 \pm 3,1 \mu\text{g/g}$; e γ -caroteno, $2,0 \pm 1,6 \mu\text{g/g}$.

4.2 PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA

Os resultados dos testes preliminares, realizados para definição de uma condição de pré-tratamento, são mostrados na Tabela 7. O tratamento térmico pode facilitar a expulsão de óleo por provocar o rompimento das células, além de diminuir a viscosidade e a tensão superficial deste (MORETTO; FETT, 1998). Nos níveis usados neste trabalho, no entanto, não foi observado um efeito significativo do cozimento sobre o rendimento de óleo, pois a média dos rendimentos ficou em torno de 33% contra os $34,35 \pm 3,60$ da matéria-prima “in natura”.

Com os resultados obtidos a partir da matriz de experimentos (Tabela 7), realizou-se uma análise estatística utilizando-se do software Statistica 6.0 (Statsoft-USA). A Tabela 8 apresenta a estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a variável de resposta rendimento (R). Observa-se que não há influência das variáveis isoladas sobre a resposta rendimento. Nota-se também que a combinação dos fatores proporciona uma razoável influência sobre o rendimento com a avaliação do coeficiente de determinação, que descreve 63,46% dos dados experimentais. O modelo de primeira ordem proposto pela regressão linear não se mostra tão

adequado para a descrição do processo, devendo-se, possivelmente, à escolha dos níveis dos fatores, bastante próximos (110°C e 120°C; 10 e 15 minutos), tornando, dessa forma, mais difícil a avaliação da influência destes fatores sobre a o rendimento do processo.

Tabela 7 Matriz de experimentos das extrações por solvente em Soxhlet

Corrida	Variáveis reais		Respostas		
	X ₁	X ₂	R	IA	CT
1*(3 ^a)**	110	10	32,44	1,487	1589,88
2 (5 ^a)	120	10	33,39	1,232	1165,79
3 (1 ^a)	110	15	33,69	1,344	1889,43
4 (7 ^a)	120	15	31,30	1,864	1097,11
5 (8 ^a)	110	10	30,20	1,733	1768,94
6 (4 ^a)	120	10	33,28	1,735	1127,83
7 (2 ^a)	110	15	38,24	1,686	1869,01
8 (6 ^a)	120	15	32,15	1,637	1155,98

*: ordem padrão; **: ordem de execução; X₁: temperatura de cozimento, °C; X₂: tempo de cozimento, min; R: rendimento em óleo, %; IA: índice de acidez, % ácido oléico; CT: concentração de carotenóides totais, µg/g de amostra.

Tabela 8 Estimativa dos efeitos e coeficiente de regressão para a variável de resposta rendimento (R), extração por solvente em Soxhlet

Variáveis	Efeito ± erro padrão	Coefficiente de regressão
Grande média	33,15500 ± 0,679995	33,15500
X ₁	-1,25000 ± 1,359991	-0,62500
X ₂	1,43000 ± 1,359991	0,71500
X ₁ X ₂	-3,04000 ± 1,359991	-1,52000
R ² =0,6346		

Pela Tabela 9 verifica-se que a combinação das variáveis de entrada, X₁X₂, é estatisticamente significativa em um nível de significância menor que 10%.

Tabela 9 Análise de variância (ANOVA) para a resposta rendimento (R), extração por solvente em Soxhlet

Variáveis	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Probabilidade
X ₁	3,12500	1	3,12500	0,410041
X ₂	4,08980	1	4,08980	0,352365
X ₁ X ₂	18,48320	1	18,48320	0,089084
Erro	14,79660	4	3,69915	
Total	40,49460	7		

Como observado pela Tabela 10, somente a variável temperatura de cozimento (X₁) é considerada significativa para a resposta carotenóides totais (CT), tomando por base a magnitude de seus efeitos e o erro padrão, para a confiança de 90% (confiabilidade $\alpha = 0,10$). Isto significa dizer que uma mudança nos níveis da variável X₁ (do menor para o maior nível) ocasiona um decréscimo de 738,8 µg/g, em média, na concentração de carotenóides totais do óleo obtido. O que leva à consideração de que a extração deva ser realizada com a matéria-prima cozida na menor temperatura (110°C), visando a obtenção de um produto mais concentrado nesses pigmentos. A variável tempo de cozimento (X₂) não produz efeito significativo, pois o valor de seu efeito é menor que o erro.

Tabela 10 Estimativa dos efeitos e coeficiente de regressão para a variável de resposta carotenóides totais (CT), extração por solvente em Soxhlet

Variáveis	Efeito ± erro padrão	Coeficiente de regressão
Grande média	1506,089 ± 27,27977	1506,089
X ₁	-738,823 ± 54,55953	-369,411
X ₂	-6,412 ± 54,55953	-3,206
X ₁ X ₂	-13,853 ± 54,55953	-6,926
R ² =0,97866		

Para a confirmação deste resultado, realizou-se a análise de variância (ANOVA) com base na estatística p , que representa a probabilidade de um efeito estar na região de hipótese nula, ou seja, sem efeito significativo para a resposta (Tabela 11).

Tabela 11 Análise de variância (ANOVA) para a resposta carotenóides totais (CT), extração por solvente em Soxhlet

Variáveis	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Probabilidade
X_1	1091717,373	1	1091717,373	0,000172126
X_2	82,240	1	82,240	0,912103643
X_1X_2	383,784	1	383,784	0,812092096
Erro	23813,939	4	5953,485	
Total		7		

4.3 EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA POLPA DE TUCUMÃ POR CO₂ SUPERCRÍTICO

Ao final de cada extração, o resíduo sólido foi submetido a uma análise granulométrica, conforme descrito no item 3.3.3 e como resultado mostrou um diâmetro médio similar em todas as extrações, com um valor 1,79 mm.

Os resultados das extrações são mostrados nas Figuras 11, 12, 13 e 14 e Apêndice B. Pelo comportamento das curvas observa-se que a taxa de extração foi maior na temperatura de 50°C. Fazendo-se um ajuste linear das curvas com os três primeiros pontos, passando pela origem, foram obtidos valores que podem ser computados como sendo da taxa de extração no início da operação. Os maiores valores, cerca de 0,09 g/min foram obtidos para as extrações feitas a 50°C, e os menores, cerca de 0,07 g/min para as extrações feitas a 60°C. Isto é justificável porque a solubilidade é o parâmetro de maior influência na taxa de extração para o sistema usado, pois se trata de uma matéria-prima onde o óleo está facilmente acessível. Dados divulgados na literatura mostram que a pressões abaixo de 30 MPa, a solubilidade de óleos vegetais em dióxido de carbono supercrítico diminui com o aumento da temperatura (FILIPPI, 1982).

Estes resultados mostram ainda que, apesar de o rendimento não alcançar o valor total de lipídeos, em torno de 39%, o tempo usado para cada extração foi suficiente para esgotar os lipídeos nas extrações feitas a 50°C. Provavelmente, a diferença seja devido às perdas nas linhas.

Foi feita também uma comparação entre o óleo recuperado nas extrações e o óleo perdido pela matéria-prima, ou seja, a diferença de massa do leite de matéria-prima antes e depois da extração. O óleo perdido pela matéria-prima ficou em torno de 38% nas extrações a 50°C e em torno de 34% naquelas a 60°C. A diferença é devida a retenção de óleo nas linhas e foi observado também arraste de óleo juntamente com o CO₂.

Apesar de a concentração de carotenóides totais não ter sido acompanhada no decurso das extrações, observou-se, pela coloração amarelo-avermelhada que as últimas frações coletadas foram as mais concentradas em carotenóides, fato semelhante ao ocorrido na extração de óleo de buriti (FRANÇA *et al*, 1999), onde foi quantificada a variação na concentração de carotenóides totais, ou seja, altos conteúdos deste pigmento são obtidos principalmente no período de extração controlada por difusão. Os mesmos autores atribuem esta característica à maior concentração de carotenóides no interior das partículas sólidas.

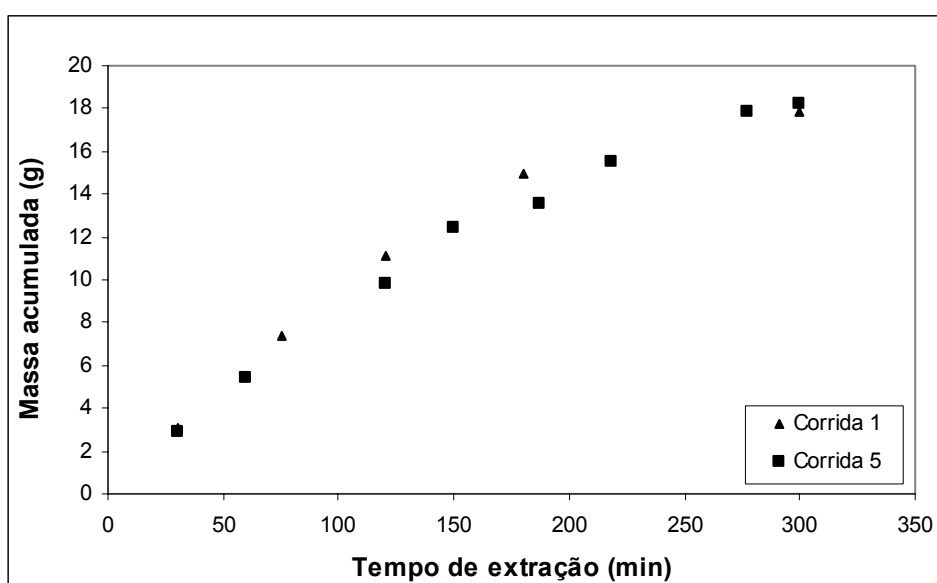


Figura 11 Comportamento da extração supercrítica a 50°C sem cozimento

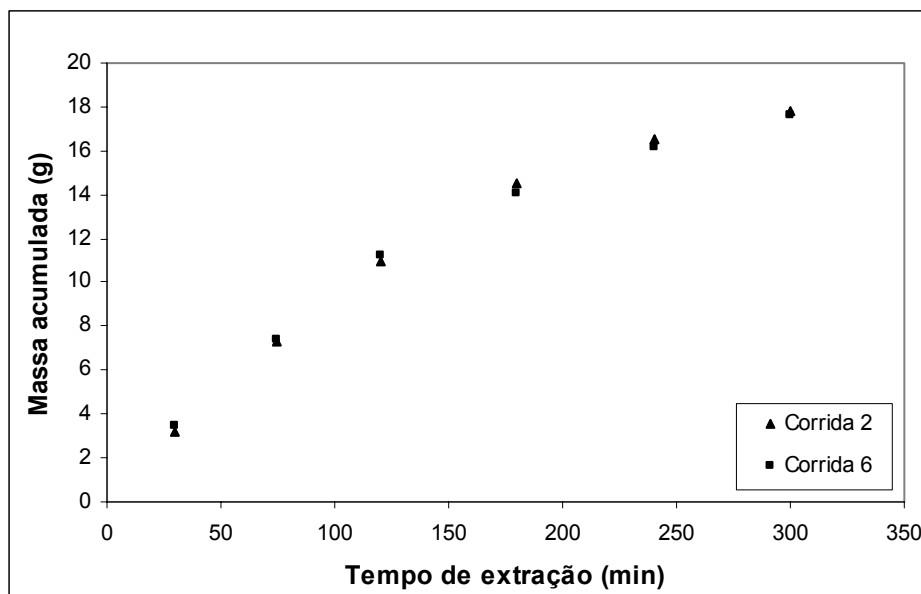


Figura 12 Comportamento da extração supercrítica a 50°C com cozimento

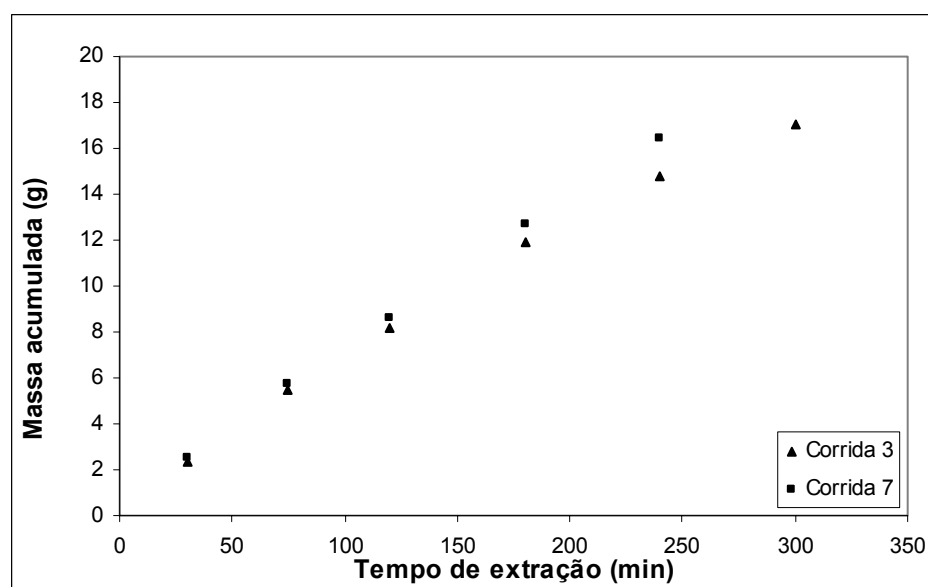


Figura 13 Comportamento da extração supercrítica a 60°C sem cozimento

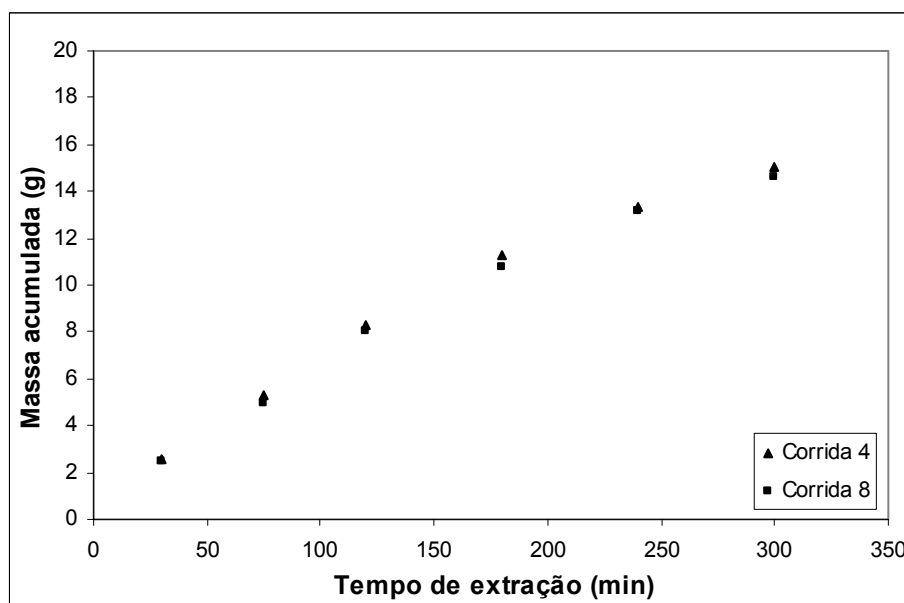


Figura 14 Comportamento da extração supercrítica a 60°C com cozimento

4.3.1 Análise estatística

Com os resultados obtidos a partir da matriz de experimentos (Tabela 12), foi realizada uma análise estatística com o auxílio do Software Statistica 6.0 (Statsoft-USA), obtendo-se os valores dos efeitos estimados para cada variável e suas interações, indicados na Tabela 13.

Tabela 12 Matriz de experimentos das extrações por CO₂ supercrítico

Corrida	Variáveis reais		Respostas				
	X ₂	X ₃	R	IA	CT	AO	AP
1*(5 ^a)**	Sem	50	30,13	1,793	999,52	57,9	30,4
2 (6 ^a)	Com	50	30,32	1,833	419,11	59,7	28,9
3 (4 ^a)	Sem	60	28,43	1,832	709,75	57,7	30,7
4 (2 ^a)	Com	60	25,07	1,735	731,13	58,5	28,8
5 (1 ^a)	Sem	50	30,87	1,623	824,57	57,3	31,0
6 (8 ^a)	Com	50	29,29	1,835	562,01	59,8	29,7
7 (7 ^a)	Sem	60	27,66	1,991	682,14	61,3	28,7
8 (8 ^a)	Com	60	25,48	1,790	873,07	59,4	28,8

*: ordem padrão; **: ordem de execução; X₂: pré-tratamento (cozimento); X₃: temperatura de extração, °C; R: rendimento em óleo, %; IA: índice de acidez, % ácido oléico; CT: concentração de carotenóides totais, µg/g de amostra; AO: ácido oléico, % em área; AP: ácido palmítico, % em área.

Tabela 13 Estimativa dos efeitos e coeficiente de regressão para a variável de resposta rendimento (R), extração por CO₂ supercrítico

Variáveis	Efeito ± erro padrão	Coefficiente de regressão
Grande média	28,40625 ± 0,192415	28,40625
X ₃	-1,73250 ± 0,384830	-0,86625
X ₄	-3,49250 ± 0,384830	-1,74325
X ₃ X ₄	-1,03750 ± 0,384830	-0,51875
R ² = 0,96488		

A partir da análise dos dados da Tabela 13, constata-se que, para as variáveis isoladas e suas interações, no nível de confiança 95% (confiabilidade $\alpha = 0,05$), existe a influência das variáveis isoladas pré-tratamento (PT) e temperatura (T) sobre a variável de resposta rendimento (R). Isto significa dizer que uma mudança nos níveis das variáveis X₃ e X₄ (do menor para o maior nível) ocasiona um decréscimo de 1,7 % e 3,4 %, em média, no rendimento do processo. O que leva à consideração de que a extração deva ser realizada com a matéria-prima sem pré-tratamento e na menor temperatura (50°C), visando um maior rendimento em óleo.

Para a confirmação deste resultado, realizou-se a análise de variância (ANOVA) com base na estatística p (Tabela 14).

Tabela 14 Análise de variância (ANOVA) para a resposta rendimento (R), extração por CO₂ supercrítico

Variáveis	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Probabilidade
X ₃	6,00311	1	6,00311	0,010806
X ₄	24,39511	1	24,39511	0,000817
X ₃ X ₄	2,15281	1	2,15281	0,054319
Erro	1,18475	4	0,29619	
Total	33,73579	7		

Para a variável de resposta carotenóides totais (CT), as duas variáveis de entrada pré-tratamento (X₃) e temperatura (X₄) apresentam somente efeito

combinado significativo (Tabelas 16 e 17). A análise desta interação binária, ilustrada na Figura 15, evidencia que o maior valor de CT, que é desejável, se encontra nos menores níveis das variáveis X_3 (sem pré-tratamento) e X_4 (50°C).

Observa-se um teor médio de carotenóides totais (Tabela 15) de cerca de 725 $\mu\text{g/g}$. Considerando-se a concentração de carotenóides da matéria-prima de 167,78 $\mu\text{g/g}$ (item 4.1.3), era de se esperar uma concentração de 559,3 $\mu\text{g/g}$ no óleo extraído. Assim, observa-se que a extração com CO_2 supercrítico produz um óleo mais concentrado em carotenóides totais.

Tabela 15 Estimativa dos efeitos e coeficiente de regressão para a variável de resposta carotenóides totais (CT), extração por CO_2 supercrítico

Variáveis	Efeito \pm erro padrão	Coefficiente de regressão
Grande média	725,163 \pm 33,52639	725,163
X_3	-157,665 \pm 67,05277	-78,833
X_4	47,720 \pm 67,05277	23,860
X_3X_4	263,820 \pm 67,05277	131,910
$R^2 = 0,84323$		

Tabela 16 Análise de variância (ANOVA) para a resposta carotenóides totais (CT), extração por CO_2 supercrítico

Variáveis	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Probabilidade
X_3	49716,5	1	49716,5	0,078399
X_4	4554,4	1	4554,4	0,515969
X_3X_4	139202,0	1	139202,0	0,017038
Erro	35968,6	4	8992,1	
Total	229441,5	7		

Os valores de índice de acidez (IA), teor de ácido oléico (AO) e teor de ácido palmítico (AP) não diferiram entre si nos diferentes tratamentos.

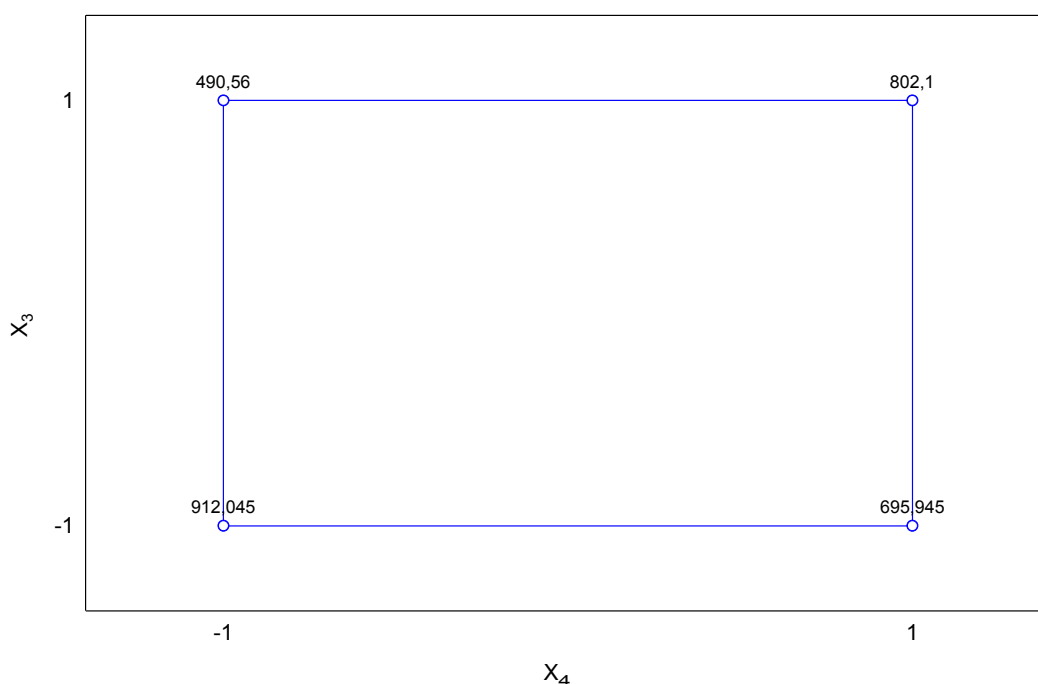


Figura 15 Análise da interação binária para a resposta CT

4.3.2 Composição em ácidos graxos

Os principais ácidos graxos encontrados nos óleos obtidos nos diferentes tratamentos foram oléico (56,4-60,4%), palmítico (26,4-32,2%), linolênico (3,8-6,7%), linoléico (2,5-5,2%) e esteárico (2,5-3,5%), considerando-se a normalização de área dos cromatogramas obtidos. Estes ácidos graxos também foram encontrados por Serruya *et al.* (1979) e França, Meireles (1998). Os ácidos graxos predominantes foram oléico e palmítico, que se mantiveram presentes em proporções parecidas nos óleos obtidos nos diferentes tratamentos (Tabela 17 e Figuras 16 a 19).

Estudos mais recentes realizados no LAOS, utilizando um cromatógrafo Varian CP3080, de coluna capilar de sílica fundida Varian CP-SIL 88 que avaliaram o perfil de ácidos graxos de pescado, verificou-se uma relação linear entre os percentuais de massa e área dos cromatogramas obtidos para ácidos graxos de 14 a 18 átomos de carbono. Assim, embora não se tenha quantificado o percentual em termos de massa, por não se terem disponíveis os padrões de ésteres metílicos de todos os ácidos graxos, os percentuais em área podem ser considerados para os resultados obtidos para óleo de tucumã extraído por CO₂ supercrítico.

Tabela 17 Composição em ácidos graxos (MÉDIA GERAL), extração por CO₂ supercrítico

Ácido graxo	C ₁₆₋₀	C ₁₈₋₀	C ₁₈₋₁	C ₁₈₋₂	C ₁₈₋₃
Percentual em área	29,6±0,23	3,0±0,05	58,5±0,05	3,8±0,03	5,5±0,11

C₁₆₋₀: ácido palmítico; C₁₈₋₀: ácido esteárico; C₁₈₋₁: ácido oléico; C₁₈₋₂: ácido linoléico; C₁₈₋₃: ácido linolênico

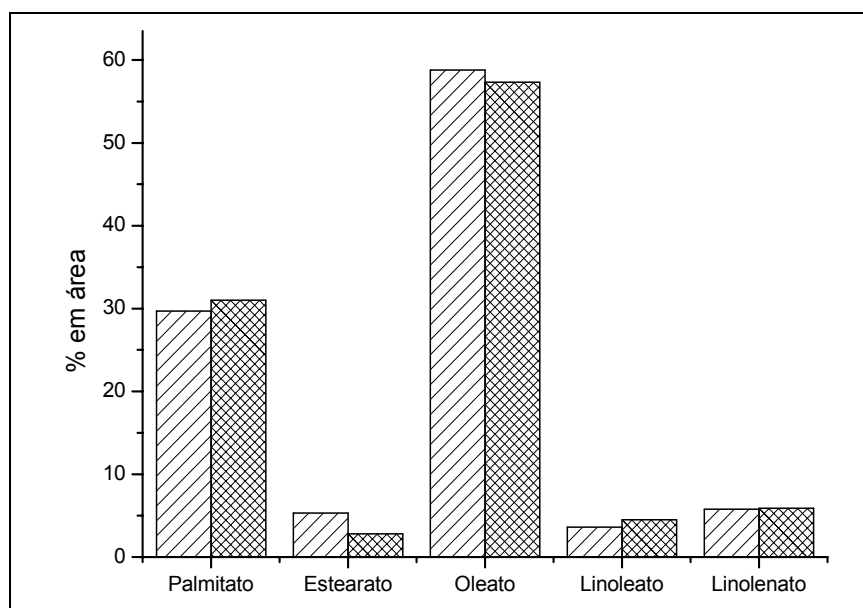


Figura 16 Distribuição dos ácidos graxos na condição 1 (sem cozimento, T_{extr}=50°C)

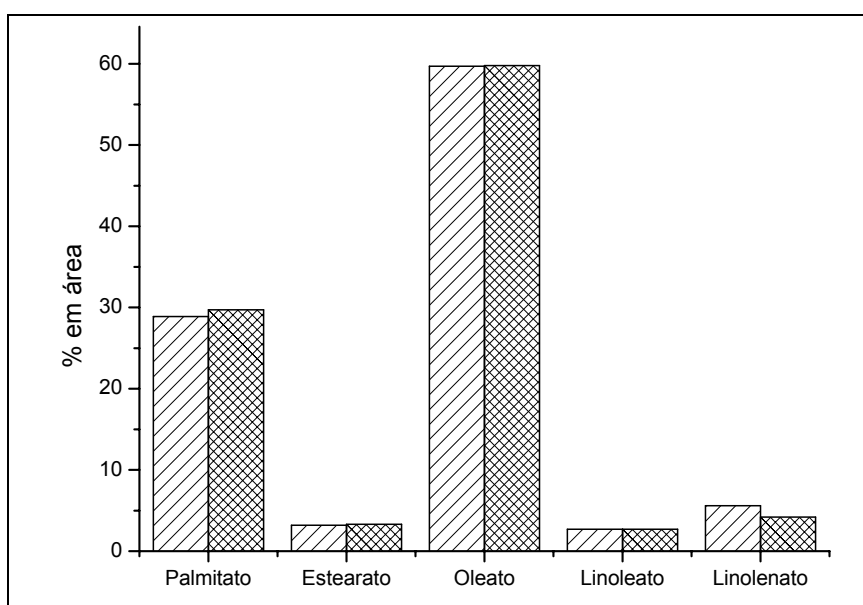


Figura 17 Distribuição dos ácidos graxos na condição 2 (Com cozimento, T_{extr}=50°C)

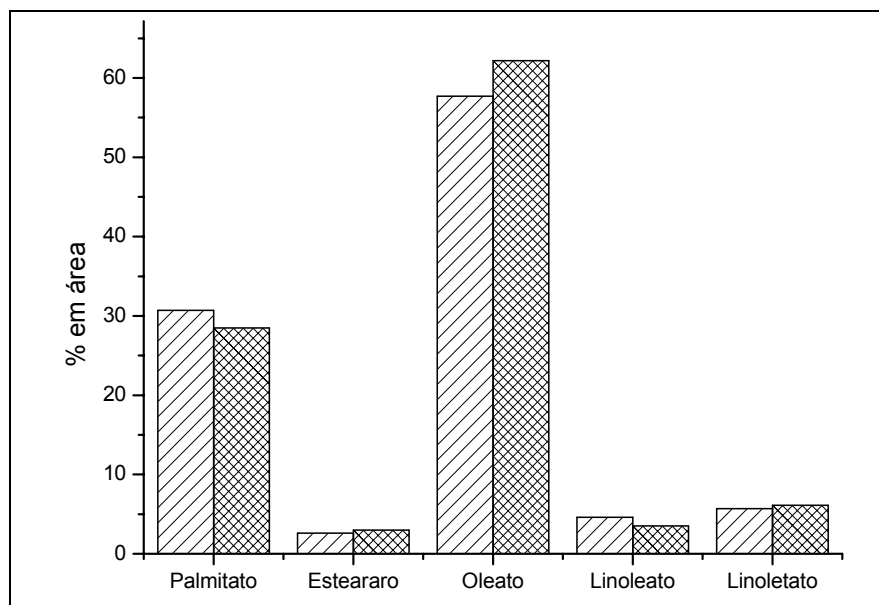


Figura 18 Distribuição dos ácidos graxos na condição 3 (sem cozimento, $T_{\text{extr}}=60^{\circ}\text{C}$)

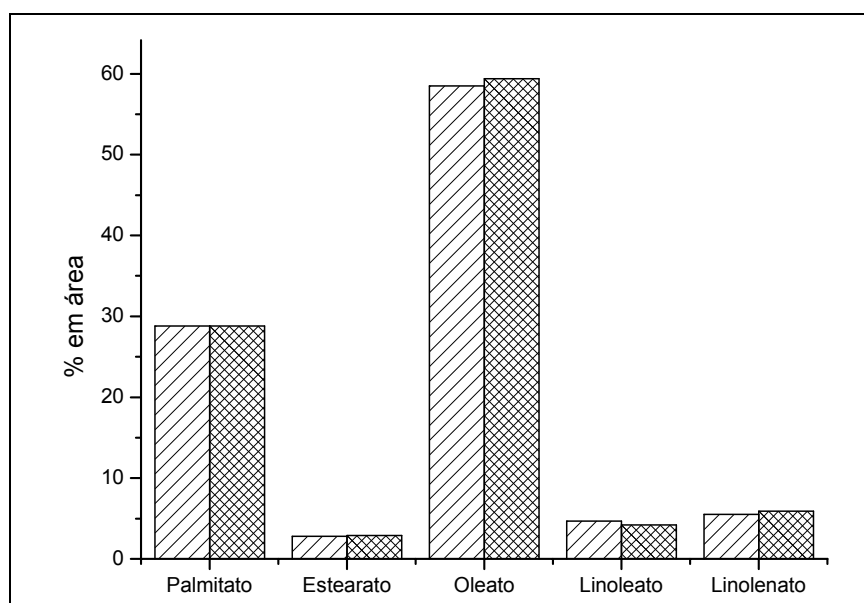


Figura 19 Distribuição dos ácidos graxos na condição 4 (com cozimento, $T_{\text{extr}}=60^{\circ}\text{C}$)

CONCLUSÃO

Dentro dos limites usados neste trabalho, pode-se concluir que:

1 – A extração com fluido supercrítico é uma técnica não convencional, possível de ser utilizada na obtenção de óleos vegetais ricos em carotenos, como a polpa de tucumã, porque extrai toda a fração lipídica em condições brandas de temperatura, evitando assim a degradação deste constituinte vitamínico;

2 – A utilização da polpa de tucumã sem o pré-tratamento de cozimento, como matéria-prima, e a temperatura de extração de 50°C, numa pressão de 25 MPa, são as condições mais favoráveis para a extração supercrítica do óleo, em termos de rendimento e teor de carotenóides totais;

3 – A extração do óleo de tucumã com CO₂ supercrítico produz um óleo mais concentrado em carotenóides totais, pois o conteúdo equivalente na matéria-prima é de 559,3 µg/g e o extraído é em 725 µg/g de óleo.

4 - A análise estatística feita a partir do planejamento fatorial 2², mostrou que não há influência das variáveis consideradas (pré-tratamento da matéria-prima e temperatura de extração) sobre o índice de acidez e a composição dos ácidos graxos majoritários (palmítico e oléico), demonstrando que os componentes lipídicos não são afetados.

SUGESTÕES

Estudar os mecanismos de interação entre CO₂ supercrítico e o material solúvel da polpa e casca de tucumã.

Fazer uma análise das condições de extração com a caracterização do óleo por cromatografia líquida para verificação do comportamento da composição dos carotenos com as variáveis consideradas.

REFERÊNCIAS

ABU-ARABI, M; K. ; ALLAWZI, M. A. ; AL-ZOUBI, H. S., TAMINI, A. Extraction of jojoba oil by pressing and leaching. **Chemical Engineering Journal**, v. 76, p. 61-65, 2000. Short communication

AL-FARSI *et al* . Comparison of antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids, and phenolic of three native fresh and sun-dried date (*Phoenix dactylifera* L.) varieties grown in Oman. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 53, n. 19, p. 7592-7599, 2005.

A.O.A.C. **Official methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemist**. Maryland, 1997.

A.O.C.S (American Oil Chemists' Society) **Official methods and recommended practices of the A.O.C.S**. Fifth edition, U.S.A, 1998.

ARRUDA, A. C.; BENTES, M.H.S.; SERRUYA, H. Avaliação quantitativa do teor de beta-caroteno em oleaginosas da Amazônia. **Anais...** 3^o ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DE QUÍMICA DA AMAZÔNIA. Manaus , p.243-249, maio, 1982.

BALBINO, C. A.; SOUZA JÚNIOR, A. L. TAMASHIRO FILHO, P. Aspectos econômicos dos óleos e das gorduras. In: CURI, R.; POMPÉIA, C. MIYSAKA, C. K.; PROCOPIO, S. **Entendendo a gordura: os ácidos graxos**. Barueri, SP: Manole, 2002. 580p.

BARBA, A. I. O. *et al*. Application of a UV–vis detection-HPLC method for a rapid determination of lycopene and β -carotene in vegetables. **Food Chemistry**, v. 95, p. 328–336, 2006.

BARROS NETO, B. B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1995.

BARTON, D.; NAKANISHI, K., METH-COHN, O. **Comprehensive natural products chemistry: isoprenoids including carotenoids and steroids**. v. 2, Oxford: Elsevier Science Ltd, 1999.

BELITZ, H-D.; GROSH, W. **Química de los alimentos**. Segunda ed. Zaragoza: Acribia, 1992.

BOSS, E. A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos**. Dissertação (mestrado). Unicamp. FEA. Desenvolvimento de Processos Químicos. fev, 2000.

BRENNAN, J. G.; BUTTERS, J. R.; COWELL, N. D.; LILLEY, A. E. V. **Food engineering operations**. Linton Road, England: Elsevier Applied Science, 1990.

BRITTON, G. FASEB J. v.9, p. 1551, 1995.

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

CALZAVARA, B. B. **Fruticultura tropical amazônica**. In: I SEMINÁRIO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA. Cruz das Almas, Bahia, 1968.

CASTENMILLER, J. J. M.; WEST, C. E. Bioavailability and bioconversion of carotenoids. **Annual Reviews of Nutrition**, v. 18, p. 19-38, 1998.

CLEMENT, C.R. **Introdução à pupunha**. A revista da pupunha. Disponível em: <<http://www.inpa.gov.br/pupunha/revista/crc1.html>>. Acesso em: 02 set. 2005.

CORREA, N. C. F. **Estudo da cinética de extração de óleo a semente de maracujá com CO₂ supercrítico**. Dissertação (mestrado). UFPA. Centro Tecnológico. Belém, 1994.

CRAFT, N.E.; SOARES JÚNIOR, J.H. Relative solubility, stability, and absorptivity of lutein and β -carotene on organic solvents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 40, n. 3, p. 431-435, 1992.

DAVIES, B. H. **Carotenoids**. In: : Goodwin, T.W. (Ed.) Chemistry and biochemistry of plant pigments. 2nd ed. London: Academic Press, v. 2, 1976, p. 38-165.

EGGERS, R.; SIEVENS, U. ; STEIN, W. High pressure extraction of oil seed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Hamburg, v. 62, n. 8, p. 1222-1230, aug. 1985.

ESTEVES, W. G.; GONÇALVEZ, L. A. G.; ARELLANO, D. B. **Metodologia padrão alemã para análise de gorduras e outros lipídios**. Granulometria de partículas de resíduos de sementes oleaginosas. Campinas: UNICAMP/FEA/Laboratório de óleos e gorduras, 1995.

FAULKS, R.; DOUTHON, S. Dietary carotenoids. **Nutrition and Food Science**. n. 6, p. 246-250, nov/dec, 1997.

FERRÃO, J. E. M. **Fruticultura tropical: espécies frutos comestíveis**. v. 1. Lisboa: Instituto de Investigação Científica Tropical, 1999. 625p.

FILIPPI, R.P. CO₂ as a solvent: application to fats, oils and other materials. **Chemistry and Industry**. v. 19, jun 1982. p. 390-396.

FRANÇA, L.F.; MEIRELES, M.A. Cinética da extração de óleo da polpa do tucumã (*Astrocaryum vulgare*, Mart.) com CO₂ supercrítico. In: CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS. Bahía Blanca, Argentina, 1998. **Anais**. Bahía Blanca, 1998.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 18, n. 1, 2000, p. 35-47.

FRANÇA, L. F.; MACHADO, N. T.; MEIRELES, M. A. A. Estudo da separação de carotenóides do óleo extraído das fibras prensadas de dendê (*Elaeis guineensis*) com CO₂ supercrítico. In: II ENCONTRO SOBRE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE PRODUTOS NATURAIS. 1997, Campinas. **Anais...** Campinas: Unicamp, ago. 1997. CD-ROM.

FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, p. 247-256, 1999.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separations process principles**. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

GRAZIOLA, F.; SOLIS, V. S.; CURI, R. **Estrutura e classificação dos ácidos graxos**. In: CURI, R.; POMPEIA, C. MIYSAKA, C. K.; PROCOPIO, S. Entendendo a gordura: os ácidos graxos. Barueri, SP: Manole, 2002. 580p.

GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAĞ, Ö; TEMELLI, F. Correlating the solubility behavior of minor components insupercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, n. 31, p.235-253, 2004.

GROSS, J. **Pigments in vegetables: chlorophylls and carotenoids**. New York: AVI Book, 1991.

HANNAY, J. B.; HOGART, J. On the Solubility of solid in gases. **Proceedings of the Royal Society A**. London. v. 29, p. 324, 1879.

HUI, Y. H. **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

ISLER, O. **Carotenoids**. Basel: Birkkhäuser Verlag, 1971.

KAUR, C.; KAPOOR, H.C. Antioxidants in fruits and vegetables. **International Journal of Food Science and Technology**. n. 36, p. 703-725, 2001.

LANG, Q.; WAI, C.M. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies – a practical review. **Talanta**. v. 53, 2001, p. 771-782.

LEE, A. K. BULLEY, N. R.; FATTORI, M. A. M. Modeling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oil seed infixed beds. **Journal of the American Oil Chemist's Society**. v. 63, p. 921, 1986.

LIMA, R. R.; COSTA, J. P. C. **Coleta de plantas de cultura pré-colombiana na Amazônia brasileira: metodologias e expedições realizadas para coleta de germoplasma**. Belém: EMBRAPA-CPATU, 1997. 148p. (EMBRAPA-CPATU. Documentos, 99)

LIMA, R. R. TRASSATO, L. C.; COELHO, V. **O tucumã (*Astrocaryum vulgare Mart.*): principais características e potencialidade agroindustrial**. Belém: EMBRAPA, jul. 1986. 25p. (Boletim de pesquisa, 75)

MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. High pressure vapor-liquid equilibria of palm fatty acids distillates-carbon dioxide system. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 17, n. 4. Campinas. p. 354-360, dez. 1997.

MANN, J. DAVIDSON, R. S.; HOBBS, J. B.; BANTHORPE, D. V.; HARBORNE, J. B. **Natural products: their chemistry and biological significance**. Harlow England: Longman Scientific & Technical, 1994.

MENDES, R.L *et al.* Supercritical CO₂ extraction of carotenoids and other lipids from *Chlorella vulgaris*. **Food Chemistry**. v. 53, p. 99-103, 1995.

MONTEIRO, A. R.; MEIRELES, M. A. A.; MARQUES, M. O. M.; PETENATE, A. J. Extraction of the soluble material from the shells of the bacuri fruit (*Platonia insignis*, Mart) with pressurized CO₂ and others solvents. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 11, n. 1-2, p. 91-102, 1997.

MORAIS, J. L. C. **Extração da trimiristina das sementes de ucuúba (*Virola surinamensis* Warb. Miristicaceae) com fluido supercrítico.** Monografia (Mestrado em Química). Universidade Federal do Pará. Belém, 2000.

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

MORÓN-VILLARREYES, J. A. M. Óleos vegetais. In: FARIA, L. J. G.; COSTA, C. M. L. **Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais.** Belém: UFPA/NUMA/POEMA, 1998. 302p. (Série Poema, 7)

OLIVER, J.; PALOU, A. Chromatographic determinations of carotenoids in foods. **Journal of Chromatography.** v. A, n. 881, p. 543-555, 2000.

OLIVEIRA, M. S. P. **Caracterização e avaliação preliminar de germoplasma de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) nas condições de Belém-PA.** Belém: EMBRAPA, 1998, p. 1-4.

OLSON; J. A.; KRINSKY, N. I. FASEB J. v. 9, p. 1547. 1995.

ORDÓÑEZ, J. A. *et al.* **Tecnologia de alimentos:** componentes dos alimentos e processos. v.1. Porto Alegre: ARTMED, 2005.

PALMER, M. V.; TING, S. S. T. Applications for supercritical fluid technology in food processing. **Food Chemistry.** n. 52, p. 345-352, 1995.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de engenharia química.** 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.

PESCE, C. **Oleaginosas da Amazônia.** Belém: Revista de Veterinária, 1941. 125p.
PLOTKIN, M.; FAMOLARE, L. **Sustainable harvest and marketing of rain forest products.** Washington, D. C: Island Press, 1992. 322p.

RAVENTÓS, M.; DUARTE, S.; ALARCÓN, R. Application and possibilities of supercritical CO₂ extraction in food processing industry: an overview. **Food Science and Technology International**, v. 8, n. 5, p. 269-284, 2002.

RITTNER, H. **Óleo de palma**: processamento e utilização. São Paulo: H. Rittner, 1995.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Assessment of the Provitamin A Contents of Foods: the brazilian experience. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 9, 1996. p. 196-230.

RYDBERG, J. Introduction to solvent extraction. Chap. 1. In: RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G. R. **Principles and practices of solvent extraction**. New York: Marcel Dekker, 1992. p.1-20.

ŞANAL, İ. S.; BAYRAKTAR, E.; MEHMETOLU, Ü.; ÇALIMLI, A. Determination of optimum conditions for SC-(CO₂ + ethanol) extraction of β-carotene from apricot pomace using response surface methodology. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, p. 331-338, 2005.

SANT'ANA *et al* . Carotenoid retention and vitamin A value in carrot (*Dactus carota* L.) prepared by food service. **Food Chemistry**, v. 61, n. 1, 1998. p. 145-151.

SEO, J.S.; BURRI, B.J.; QUAN, Z.; NEIDLINGER, T.R. Extraction and chromatography of crotenoids from pumpkin. **Journal of Chromatography A**, v. 1073, p. 371-375, 2005.

SERRUYA, H. *et al*. Propriedades físico-químicas e composição de ácidos graxos de três palmáceas nativas da região amazônica. In: 31ª REUNIÃO DA SBPC, 1979. Fortaleza. **Anais...** Fortaleza, 1979.

SHANLEY, P.; MEDINA, G. **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Belém: CIFOR, 2005.

SIHVONEN, M.; JÄRVENPÄÄ, E.; HIETANIEMI, V.; HUOPALAHTI, R. Advances in supercritical carbon dioxide Technologies. **Trends in Food Science & Technology**. v. 10, p. 217-222, 1999.

SILVA, S. **Frutas Brasil**. São Paulo: Empresa de Artes, Projetos e Edições Artísticas Ltda, 1993. 166p.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SOUZA, S.L.; MOREIRA, A.P.B.; PINHEIRO-SANT'ANA, H.M.; ALENCAR, E.R. Conteúdo de carotenos e provitamina A em frutas comercializadas em Viçosa, Estado de Minas Gerais. **Acta Scientiarum Agronomy**. Maringá, v. 6, n. 4, p.453-459, 2004.

STAHL, E.; QUIRIN, K. -W.; GERALD, D. **Dense gas for extraction and refining**. Berlin: Springer-Verlag, 1988.

TANDY, D. C. Oilseed extraction. In: WAN, P. J. **Introduction to fats and oils technology**. Champaign, Illinois: American il Chemists' Society, 1991.

TAQUEDA, M. E. S.; COSTA, M. L.; FARIA, L. J. G. Planejamento e análise estatística de experimentos aplicados ao beneficiamento de produtos naturais. In: FARIA, L. J. G.; COSTA, C.M.L. **Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais**. Belém: UFPA, NUMA, POEMA, 1998. 302p. (Série POEMA, 7)

TERUEL, B; CORTEZ, L.; LEAL, P, NEVES FILHO, L. Resfriamento de banana prata com ar forçado. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 24, n. 1, p. 142-146, 2002.

THANE, C.; REDDY, S. Processing of fruit and vegetables: effect on carotenoids. **Nutrition & Food Science**. n. 2, p. 58-65, mar./apr., 1997.

VACLAVIK, V. A.; CHRISTIAN, E. W. **Essentials of food science**. 2nd ed. New York: Klumer Academic/ Plenum Publishers, 2003.

WARTHENSEN, J.; MUEHLENKAMP, M. Food chemistry for engineers. Chap. 17. In: VALENTAS, K.; RORSTEIN, E.; SINGH, R. P. **Handbook of food engineering practice**. New York: CRC Press, 1997.

WEATHERS , R. M.; BECKHOLDT, D. A.; LAVELLA, A.L.; DANIELSON, J. Comparison of acetals as in situ modifiers for the supercritical fluid extraction of b-carotene from paprika with carbon dioxide. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 22, p. 241-252, 1999.

WENNERSTEN, R. **Extraction of organic compounds**. Chap 9. In: In: RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G. R. Principles and practices of solvent extraction. New York: Marcel Dekker, 1992. p. 115-356.

ZOSEL, K. **Process for recovering caffeine**. US Patent N^o. 3 806 619, 1974.

Apêndice A Resultados da caracterização física dos frutos obtidos dos Municípios de Marapanim e Santo Antonio do Tauá, PA

Fruto	Origem					
	Marapanim			Santo Antonio do Tauá		
	ϕ' (cm)	ϕ (cm)	m(g)	ϕ' (cm)	ϕ (cm)	m(g)
1	4,95	3,29	29,64	5,31	4,05	53,19
2	4,17	3,27	27,53	5,39	3,60	38,18
3	4,35	4,08	39,17	3,58	3,27	23,43
4	4,07	3,18	26,49	5,06	4,11	52,28
5	4,15	3,54	33,59	3,58	3,44	26,05
6	4,20	3,51	33,84	4,25	3,03	23,16
7	3,69	3,53	31,60	4,04	3,50	30,65
8	3,72	3,51	29,86	5,41	4,02	52,67
9	4,15	3,14	25,87	3,59	3,10	22,97
10	3,45	3,36	26,88	5,00	3,95	49,03
11	4,23	3,41	32,34	5,09	3,84	47,25
12	4,02	3,31	30,29	4,53	3,06	25,40
13	3,74	3,40	27,85	5,40	4,12	57,11
14	4,16	3,53	34,73	5,12	3,99	49,17
15	3,79	3,53	30,96	4,66	2,75	31,82
16	4,50	3,76	40,29	5,15	4,05	53,50
17	3,70	3,62	32,98	5,21	4,07	54,72
18	3,83	3,54	31,03	4,67	3,11	27,08
19	4,77	3,93	33,41	4,54	3,03	24,97
20	4,46	3,20	28,45	4,40	3,11	25,76
21	4,17	3,71	35,74	5,38	4,06	52,51
22	4,45	3,42	31,78	5,27	3,94	49,45
23	3,63	3,47	29,70	3,47	3,16	23,18
24	4,40	3,37	30,71	4,94	3,34	37,22
25	4,32	3,26	26,73	3,96	3,36	27,72
26	4,23	3,65	34,55	4,89	4,07	51,00
27	3,74	3,52	30,58	4,14	3,30	27,37
28	4,28	3,30	29,64	4,44	3,05	25,23
29	3,90	2,71	17,95	3,91	4,06	28,72
30	4,22	3,25	28,96	3,73	3,23	24,43
Média	4,11	3,44	30,77	4,60	3,56	37,17
DP	0,35	0,25	4,23	0,64	0,45	12,76
CV	8,43	7,41	13,76	13,97	12,52	34,32

ϕ' : diâmetro longitudinal; ϕ : diâmetro transversal; m: massa; DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

Apêndice B Massa de óleo acumulada durante as extrações por CO₂ supercrítico

Corrida 1		Corrida 2		Corrida 3		Corrida 4		Corrida 5		Corrida 6		Corrida 7		Corrida 8	
t (min)	m _{acum} (g)	t (min)	m _{acum} (g)	t (min)	m _{acum} (g)	t (min)	m _{acum} (g)	t (min)	m _{acum} (g)	t (min)	m _{acum} (g)	t (min)	m _{acum} (g)	t (min)	m _{acum} (g)
30	3,117	30	3,170	30	2,363	30	2,558	30	2,870	30	3,493	30	2,537	30	2,436
75	7,389	75	7,312	75	5,481	75	5,279	60	5,448	75	7,375	75	5,780	75	4,985
120	11,088	120	10,959	120	8,185	120	8,281	120	9,828	120	11,221	120	8,575	120	8,013
								150	12,386						
180	14,908	180	14,509	180	11,944	180	11,296	187	13,556	180	14,030	180	12,658	180	10,792
								218,5	15,547						
		240	16,488	240	14,760	240	13,304	277	17,830	240	16,186	240	16,404	240	13,194
300	17,809	300	17,853	300	17,050	300	15,047	300	18,207	300	17,586			300	14,637

t: tempo; m_{acum}: massa de óleo recuperada