



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

CAMILA DE CÁSSIA RODRIGUES BATISTA

**AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE POLPA DE BURITI (*Mauritia flexuosa*)
VIA PROCESSO MECÂNICO COMBINADO COM PRÉ-TRATAMENTO
ENZIMÁTICO**

**BELÉM
2011**

CAMILA DE CÁSSIA RODRIGUES BATISTA

**AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE POLPA DE BURITI (*Mauritia flexuosa*)
VIA PROCESSO MECÂNICO COMBINADO COM PRÉ-TRATAMENTO
ENZIMÁTICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química do Instituto de
Tecnologia da Universidade Federal do
Pará como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química

ORIENTADORES

Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado

Prof^a. Dr^a. Suely Pereira Freitas

**BELÉM
2011**

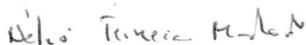
CAMILA DE CÁSSIA RODRIGUES BATISTA

**AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE POLPA DE BURITI (*Mauritia flexuosa*)
VIA PROCESSO MECÂNICO COMBINADO COM PRÉ-TRATAMENTO
ENZIMÁTICO**

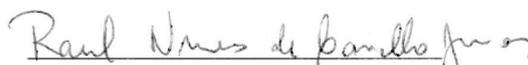
DATA DA AVALIAÇÃO: ____ / ____ / ____

CONCEITO: _____

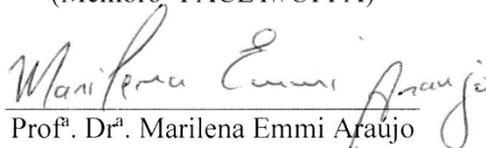
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
(Orientador – PPEQ/ITEC/UFPA)



Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior
(Membro- FACET//UFPA)



Prof.^a. Dr.^a. Marilena Emmi Araújo
(Membro- PPEQ/ITEC/UFPA)

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, Maria de Nazaré, Raimundo Nonato e Dilce.

Aos meus irmãos, Victor, Bruno e Breno.

Ao meu amor, Maurício, com todo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por constantemente estar presente em minha vida, mostrando que as dificuldades do caminho só servem para nos fortalecer.

Aos meus pais, irmãos, a toda minha família, pela torcida e incentivos.

Ao Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado, pela valiosa orientação, confiança, pela atenção, e pela disponibilidade de sempre ajudar seus alunos. Agradeço por esta oportunidade.

À Prof^a. Dra. Suely Freitas, pela valiosa contribuição para realização deste trabalho, pelos ensinamentos, pelas sugestões, pela atenção, e por ter me recebido e orientado na UFRJ com toda competência e generosidade.

À Marcilene Silva, pela amizade, companhia, parceria nas horas de medir, despolpar os frutos de buriti, e de suas idas a UFRJ para me ajudar nos experimentos. Obrigada por nunca me deixar sozinha.

À Renata Mariano e Bárbara, por me ensinarem a realizar boa parte dos experimentos deste trabalho na UFRJ, e a Monique pela realização de análises óleo de buriti.

Ao Marcos Eger, pela sua valiosa colaboração para realização deste trabalho.

Aos colegas dos laboratórios (THEMETEK e TERM@): a Dyenny, ao Silvio, a Andréa, ao Alberto; e ao Fernando, que me ensinou a fazer os gráficos de solubilidade.

Aos bolsistas do laboratório (LAOS e THERMETEK) pela realização de algumas análises do óleo de buriti.

A toda equipe da Usina, José Ribamar, José Nanhum, Arllon e Jorginey, pela ajuda no pré-processamento da matéria-prima.

Aos amigos, Elinéia, Jacilene, Júlio, Gabriela, Paulo Rodrigo e Marcelo, pela amizade, companhia, e parceria na resolução dos difíceis trabalhos do curso.

A CAPES pela bolsa concedida.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos aqueles, que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

RESUMO

O buriti (*Mauritia flexuosa*) é encontrado nas regiões alagadas e úmidas do Centro, Norte e Nordeste do Brasil. O fruto de buriti constitui-se em uma das mais ricas fontes naturais de carotenóides e tocoferóis, com potencialidade de aplicação industrial. O presente trabalho tem como objetivo avaliar um processo tecnológico sustentável para a extração do óleo da polpa de buriti, de forma a agregar valores aos recursos naturais disponíveis na Amazônia, viabilizando a inserção das populações locais na produção do óleo vegetal e favorecendo a preservação de espécies vegetais da região. Neste estudo, a extração do óleo foi conduzida em diferentes métodos: por processo mecânico (com e sem combinação de pré-tratamento enzimático) e processo de extração supercrítico com CO₂. Nos experimentos realizados, foi avaliado o efeito dos diferentes parâmetros: temperatura de secagem (40, 45 e 50°C) e concentração de enzima (0-0,18%) no rendimento de extração do óleo. Assim como, a interferência desses parâmetros nas propriedades físico-químicas, em termos de índice de acidez, índice de saponificação e viscosidade. A solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico foi medida experimentalmente pelo método dinâmico nas pressões de 15, 20, 25, e 30 MPa e temperatura a 333K e uma vazão de solvente de 10L/min. Resultados mostram que a adição de enzimas aumentou o rendimento de extração do óleo, sem comprometer a qualidade do mesmo. As medições de equilíbrio mostram que a solubilidade em dióxido de carbono supercrítico aumenta com o aumento da pressão do sistema.

Palavras-chave: óleo de buriti, extração, prensagem, pré-tratamento enzimático.

ABSTRACT

In this work, the influence of enzymatic pre-processing as well as drying temperature of buriti (*Mauritia flexuosa L.*) pulp on yield and quality of buriti oil obtained by the mechanical pressing has been systematically investigated. The enzyme has been introduced directly into the raw buriti pulp at different enzyme concentrations ranging from 0-0,18 % (vol./vol) and homogenized. Afterwards, the pulp containing the enzyme extract has been dried at 313 K and the oil extracted by mechanical pressing at ambient temperature. The oil of buriti has been physical-chemically characterized according to AOCS official methods in terms of acid and saponification values, oxidative stability, and viscosity. Chemical composition of buriti oil in terms of fatty acids esters has been performed by GC and carotenes by HPLC. The solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide has been measured experimental by the dynamic method at 15, 20, and 25 MPa, 333 K, a solvent flow rate of $Q_{CO_2} = 10$ l/min. The results show that enzymatic pre-processing has enhanced the extraction yield and the buriti oil quality has not been changed. In addition, equilibrium measurements show that the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide increases with increasing system pressure.

Key-words: buriti oil, enzymatic pre-processing, mechanical pressing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Gráfico 3.1	Consumo de óleos vegetais	17
Figura 3.1	Definição do estado supercrítico para CO ₂	27
Fotografia 4.1	Palmeira de buriti e cachos de frutos de buriti <i>in natura</i>	31
Fotografia 4.2	Tanque com frutos de buriti <i>in natura</i>	32
Fotografia 4.3	Remoção da casca	32
Fotografia 4.4	(A) Medida do diâmetro transversal, (B) Medida do diâmetro longitudinal, e (C) medida da massa dos frutos de buriti <i>in natura</i>	33
Fotografia 4.5	(A) Secagem da polpa em estufa por convecção, (B) polpa seca	35
Fotografia 4.6	Prensa contínua tipo parafuso sem fim, utilizada na extração do óleo da polpa de buriti e torta.	37
Fluxograma 4.1	Processo de extração do óleo da polpa de buriti por prensagem	38
Fotografia 4.7	Etapas da extração do óleo da torta residual: (A) incubação, (B) filtração à vácuo e (C) imersão em água mantida no <i>freeze</i>	39
Fluxograma 4.2	Processo de extração do óleo de buriti por prensagem combinada com tratamento enzimático	40
Fotografia 4.8	Unidade piloto de extração supercrítica	41
Fotografia 4.9	Reômetro-Brookfield e banho termostaticado	44
Figura 4.2	Aparato experimental utilizado para medir a solubilidade do óleo de buriti pelo método dinâmico	46
Fotografia 4.10	(A) Cilindro de aço inoxidável de 22 cm ² e (B) Equipamento utilizado para medir a solubilidade pelo método dinâmico	47
Gráfico 5.1	Curva cinética da secagem da polpa de buriti por convecção a 60°C	49
Gráfico 5.2	Rendimentos das extrações	50
Gráfico 5.3	Influência da concentração da enzima no rendimento da extração	51
Gráfico 5.4	Teor de óleo da torta residual da polpa de buriti	52
Gráfico 5.5	Perfil de carotenóides do óleo de buriti	58
Gráfico 5.6	Solubilidade do óleo de buriti em CO ₂ em função da pressão	59
Gráfico 5.7	Massa acumulada de óleo de buriti em função do tempo.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Principais matérias primas oleaginosas e seu respectivo conteúdo de óleo	16
Tabela 3.2	Produção mundial de alguns óleos vegetais, 2006/07-2010/2011	18
Tabela 3.3	Composição centesimal da polpa do fruto de buriti	20
Tabela 3.4	Perfil de ácidos graxos de óleos vegetais	20
Tabela 3.5	Características físico-químicas do óleo de buriti	21
Tabela 3.6	Perfil de carotenóides de alguns óleos vegetais	21
Tabela 5.1	Caracterização física da matéria-prima	48
Tabela 5.2	Características físico-químicas da polpa de buriti	49
Tabela 5.3	Caracterização físico-química do óleo de buriti	53
Tabela 5.4	Viscosidade das amostras de óleos de buriti	55
Tabela 5.5	Viscosidades e energia de ativação de alguns óleos vegetais	55
Tabela 5.6	Composição em ácidos graxos do óleo de buriti	56
Tabela 5.7	Comparação do perfil de carotenóides do óleo de buriti com a literatura	57
Tabela 5.8	Solubilidade experimental do óleo de buriti in CO ₂ supercrítico	59

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	ÓLEOS VEGETAIS	15
3.1.1	Mercado	16
3.2	BURITI (<i>Mauritia flexuosa</i>)	18
3.2.1	Características gerais	18
3.2.2	Óleo de buriti	20
3.3	SECAGEM DE SEMENETES E FRUTOS OLEOGINOSOS	22
3.4	EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	23
3.4.1	Extração mecânica	23
3.4.2	Extração por solvente	24
3.4.3	Extração por fluido supercrítico	25
3.4.3.1	Fluidos supercríticos	26
3.4.4	O uso de enzimas para extração de óleos vegetais	28
3.4.4.1	Processo de extração enzimática	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	MATÉRIA-PRIMA	31
4.1.1	Pré-processamento dos frutos de buriti <i>in natura</i>	31
4.1.1.1	Coletas dos frutos de buriti <i>in natura</i>	31
4.1.1.2	Classificação e separação dos frutos de buriti <i>in natura</i>	32
4.1.1.3	Despolpamento dos frutos de buriti <i>in natura</i>	32
4.1.2	Características do fruto de buriti	33
4.1.2.1	<i>Biometria</i> dos frutos de buriti <i>in natura</i>	33
4.1.2.2	Composição centesimal da polpa dos frutos de buriti <i>in natura</i>	33
4.1.2.2.1	Teor de Sólidos na Polpa	33
4.1.2.2.2	Umidade	34

4.1.2.2.3	Teor de Lípidios	34
4.2	SECAGEM DA POLPA DE BURITI	35
4.3	CINÉTICA DE SECAGEM DA POLPA DE BURITI	35
4.3.1	Coefficiente de difusão	36
4.4	EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI	37
4.4.1	Extração por prensagem	37
4.4.2	Extração com etanol do óleo da torta residual	38
4.4.3	Extração por prensagem combinada com tratamento enzimático	39
4.4.4	Extração supercrítica	40
4.4.5	Cálculo do rendimento das extrações	41
4.5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE BURITI	41
4.5.1	Índice de Acidez	41
4.5.2	Viscosidade Cinemática	42
4.5.3	Índice de Saponificação	43
4.5.4	Viscosidade Dinâmica	43
4.6	COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS	44
4.7	DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA	45
4.8	IDENTIFICAÇÃO DE CAROTENÓIDES NO ÓLEO DA POLPA DE BURITI VIA HPLC	45
4.9	SOLUBILIDADE DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI <i>IN NATURA</i> EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1	CARACTERÍSTICAS DO FRUTO DE BURITI	48
5.1.1	Biometria dos frutos de buriti	48
5.1.2	Composição centesimal da polpa do fruto de buriti	48
5.2	CINÉTICA DE SECAGEM DA POLPA DE BURITI	49
5.3	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO POR PRENSAGEM	50
5.4	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ENZIMAS NA EXTRAÇÃO POR PRENSAGEM COMBINADA COM TRATAMENTO ENZIMÁTICO	51
5.5	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DA TORTA	52

5.6	EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	53
5.7	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE BURITI	53
5.7.1	Viscosidade dinâmica	54
5.8	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE BURITI VIA CROMATOGRAFIA GASOSA	56
5.9	ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DE BURITI	57
5.10	IDENTIFICAÇÃO DOS CAROTENOÍDES NO ÓLEO DA POLPA DE BURITI VIA HPLC	57
5.11	SOLUBILIDADE DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO	58
6	CONCLUSÕES	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
	ANEXOS	70

1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente os óleos vegetais são utilizados em diversos setores industriais em especial nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e na formulação de cosméticos.

Recentemente, as oscilações na produção das principais oleaginosas, a demanda por proteína e lipídeos de origem vegetal se constituem em fatores suficientes para justificar as alterações no quadro de demanda e oferta, e conseqüentemente nos níveis de preços destes produtos.

Os óleos vegetais, além de consumidos prioritariamente na alimentação e na formulação de alimentos, constituem-se em importante matéria-prima para a produção de biodiesel. Portanto, a alta de preços no mercado internacional põe em risco não só a sustentabilidade dos Programas Energéticos como também a segurança alimentar dos países importadores de alimentos (IEA, 2008).

A região amazônica, com sua imensa biodiversidade, oferece grande potencial na obtenção de várias espécies oleaginosas, fator fundamental na geração de empregos e na fixação de mão-de-obra na agricultura das comunidades amazônicas. A abundância de espécies vegetais exóticas oferecidas pela natureza vem despertando o interesse de pesquisas científicas. Dentre estas, destaca-se o gênero das palmáceas, que encontram solo e clima propícios para o seu desenvolvimento natural, a andiroba (*Carapa guianensis Aubl.*), o murumuru (*Astrocaryum murumuru*), o inajá (*Maximiliana regia*), o dendê (*Elaeis guineensis*) e o buriti (*Mauritia flexuosa*).

O buriti (*Mauritia flexuosa*) é principalmente encontrado na região Ocidental da Amazônia, muito comum em áreas com baixas altitudes, nas margens de rios, córregos, lagos, lagoas e margeando nascentes; usualmente forma densas populações em áreas inundadas ou úmidas, veredas e matas de galeria. É considerada a palmeira mais abundante do país (LORENZI *et al.*, 1996). Esta espécie é muito utilizada por populações humanas amazônicas, no aproveitamento de folhas para cobertura de residências, e na alimentação a partir da extração da polpa do fruto, em geral consumida na forma de doces, sucos e sorvetes (BARBOSA *et al.*, 2009). A polpa fibrosa e oleosa (mesocarpo) pode ser consumida *in natura* e se constitui na maior reserva natural de pró-vitamina A (carotenóides), muito superior ao observado nos óleos de dendê e de pequi. Os referidos frutos apresentam ainda expressivos níveis de vitamina C e cálcio (TAVARES *et al.*, 2003).

Os processos industriais para a extração de óleos a partir de oleaginosas em geral, envolvem uma etapa de extração com solvente que pode ou não ser precedido por prensagem. O n-hexano é o solvente mais utilizado nesse tipo de extração. Para tais processos, é possível obter rendimentos superiores a 95%. Atualmente, a preocupação principal deste processo tem sido as implicações de segurança que envolve o uso de n-hexano, pois o solvente é inflamável, têm propriedades tóxicas e gera emissões de compostos orgânicos voláteis, causando danos ambientais e riscos à saúde humana (ROSENTHAL *et al.*, 1996). Em 2001, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) emitiu diretrizes mais restritas para emissões de solventes pelas usinas de extração de óleos vegetais, oferecendo novos incentivos para o desenvolvimento de métodos alternativos para obtenção de óleos graxos (MOREAU *et al.*, 2004).

Para minimizar os impactos ambientais na produção de óleos vegetais e, ao mesmo tempo, atender a demanda de qualidade e segurança aos consumidores uma nova abordagem, baseada em tecnologias alternativas, busca substituir o uso de solventes derivados do petróleo por processos tecnológicos mais sustentáveis (PARMENTIER *et al.*, 2004).

A aplicação de enzimas é uma das principais alternativas tecnológicas para a extração de óleos vegetais, por se apresentar como um potencial promissor, uma vez que são de baixo impacto ambiental e aumentam o rendimento e a qualidade do óleo obtido (DOMINGUEZ *et al.*, 1994; FREITAS *et al.*, 1993). A tecnologia enzimática pode ser conduzida em meio aquoso ou combinada com processos mecânicos. Em processos de extração combinada, o extrato enzimático é adicionado antes da etapa de prensagem do grão ou polpa, proporcionando o rompimento da parede celular e aumentando o rendimento da prensagem (COURI & FREITAS, 1997).

Várias pesquisas vêm sendo realizadas com a utilização de enzimas nos processos de obtenção de óleos vegetais. Observaram-se resultados promissores em escala piloto e comercial para extração do óleo de diferentes oleaginosas de interesse comercial (ROSENTHAL *et al.*, 1996).

Neste contexto, a região amazônica apresenta os pré-requisitos essenciais para o desenvolvimento sustentável da produção de óleos vegetais, seja em relação à disponibilidade de matérias-primas oleaginosas, assim como em relação à necessidade de agregar valor aos produtos gerados pelas comunidades locais. O processamento global do buriti (*Mauritia flexuosa* L.) em regiões com alta densidade desta espécie vegetal viabilizaria a inserção das populações locais na produção do óleo vegetal, a partir do desenvolvimento de tecnologias e processos apropriados, gerando alternativas concretas de ocupação e renda, ao mesmo tempo

em que, o óleo bruto do buriti, poderia ser utilizado como matéria prima para diversas aplicações industriais.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o processo de extração do óleo da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*) utilizando o processo de prensagem mecânica combinada com pré-tratamento enzimático.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Processamento e caracterização dos frutos de buriti (coleta, seleção, classificação, sanitização, biometria e despulpamento);
- Avaliar a cinética de secagem da polpa de buriti;
- Avaliar o efeito dos parâmetros de secagem no rendimento do processo de extração e nas propriedades físicas e químicas do óleo da polpa de buriti;
- Investigar o processo de extração do óleo de buriti em prensa contínua com e sem tratamento enzimático;
- Avaliar o rendimento da extração supercrítica com CO₂ do óleo da polpa de buriti;
- Caracterização físico-química do óleo de buriti nas diferentes condições de processamento;
- Medir experimentalmente a solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS VEGETAIS

Óleos e gorduras vegetais são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), constituídos predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre triacilglicerol e ácidos graxos. Em óleos brutos, os triacilgliceróis também denominados de triglicerídeos, representam normalmente 95-97% do total, enquanto que óleos refinados podem conter mais de 99%. Quimicamente, os triglicerídeos são ésteres de ácidos graxos com glicerol. Os triglicerídeos de óleos vegetais e gordura animal contêm, tipicamente, diferentes tipos de ácidos graxos ligados à cadeia de glicerol. Como cada ácido apresenta propriedades químicas peculiares, a composição em ácidos graxos é, provavelmente, o parâmetro de maior influência sobre as propriedades dos óleos vegetais e gorduras animais de onde se originam. Quando estão sob forma sólida são chamados de gorduras e quando estão sob forma líquida são chamados de óleos (MORETTO & FEET, 1998; GEISE, 1996; KNOTHE *et al.*, 2006).

As demais substâncias presentes em óleos e gorduras são denominadas componentes menores. A chamada fração insaponificável corresponde ao material constituído principalmente de esteróis, hidrocarbonetos, alcoóis graxos, tocoferóis e corantes (ROSSEL, 1986). Os componentes menores apresentam uma ampla composição qualitativa e quantitativa, dependendo da espécie vegetal de que foram obtidos. Entretanto, em uma mesma espécie o conteúdo e a composição destes componentes podem variar devido às condições climáticas e agronômicas, qualidade da matéria-prima, método de extração e procedimentos de refino. Finalmente, durante a estocagem do óleo, a hidrólise, esterificação e oxidação também originam variações nos mesmos (CERT *et al.*, 2000).

Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, sendo líquidos à temperatura ambiente; as gorduras são sólidas à temperatura ambiente, devido a sua constituição em ácidos graxos saturados (MORETTO, 1998). Os ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais naturais diferem no comprimento da cadeia e no número de ligações duplas. A composição de ácidos graxos é determinada pela proporção e posição das duplas ligações. A longa cadeia de carbono é geralmente realizada em conjunto

com uma, duas ou três duplas ligações: oléico, linoléico e linolênico, respectivamente. A maioria dos óleos vegetais em base contém pelo menos quatro e, às vezes até 12 diferentes ácidos graxos.

A obtenção do óleo vegetal bruto é feita por meio de métodos físicos e químicos sobre as sementes de oleaginosas, polpas de certos frutos e germes de alguns cereais. Nesta fase, o óleo vegetal contém impurezas como ácidos graxos livres prejudiciais à qualidade e estabilidade do produto, sendo necessário remover estas impurezas, pelos processos de refino que envolve a remoção do solvente, a degomagem, o branqueamento, a desacidificação e a desodorização (REDA & CARNEIRO, 2007). A tabela 3.1 mostra as principais fontes de óleos vegetais.

Tabela 3.1: Principais matérias primas oleaginosas e seu respectivo conteúdo de óleo.

Material oleaginoso	Conteúdo de óleo (%)
Coco	65-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Polpa da palma (dendê)	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	45-50
Girassol	35-45
Alcafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Fonte: MORETTO & FETT (1998)

3.1.2 Mercado

Nos últimos anos, o mercado mundial de óleos vegetais tem se caracterizado pelo crescimento mais acentuado na demanda que na oferta. A demanda por óleos vegetais poderá se elevar ainda mais nos próximos anos em virtude da diversificação da matriz energética, que prevê o consumo na forma de biodiesel. Várias espécies vegetais podem ser utilizadas na

produção de biodiesel, mas algumas, como a palma ou dendê, apresentam maior produtividade de óleo por hectare cultivado, o que poderá colocá-la em vantagem em relação aos demais óleos. No que se refere aos usos dos óleos vegetais consumidos no Brasil, verifica-se que mais de 84% são utilizados para fins alimentícios e aproximadamente 16% para fins industriais. O óleo de soja é o mais consumido nos dois tipos de uso, alimentar e industrial (NUNES, 2007). O gráfico 3.1 mostra o crescimento do consumo dos óleos vegetais nos últimos anos.

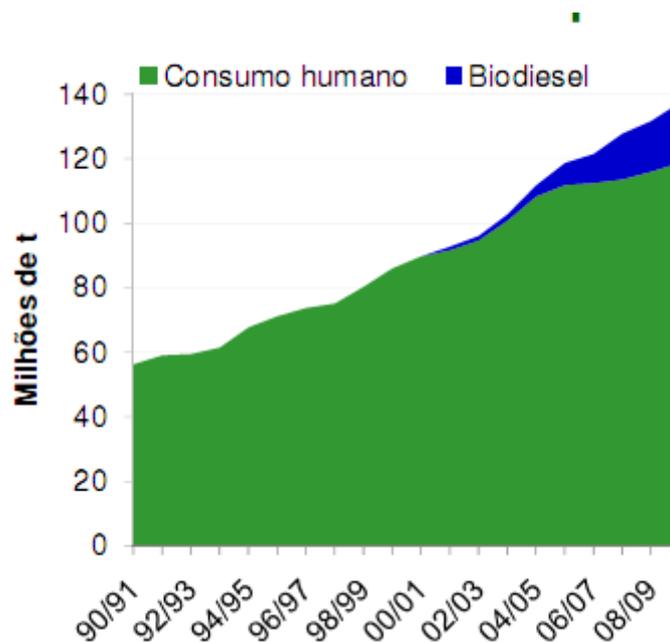


Gráfico 3.1: Consumo de óleos vegetais.

Fonte: ABIOVE

Segundo o IEA, a avaliação da demanda mundial dos óleos vegetais por finalidade: alimentícia e industrial (para a produção de biodiesel) mostra quanto à questão energética tem modificado o consumo desse produto, nos últimos anos. Entre 2003/04 e 2007/08, o consumo total de óleos cresceu 26,2%, sendo que para alimentos em 18,2% e para fins industriais na ordem de 76,0%, ao saltar de 13,7 para 24,1 milhões de toneladas entre os extremos do período. Desse modo, o uso industrial apresenta crescimento relativo de 13,7% para 19,1%, enquanto a parcela para alimentos é decrescente, de 86,3% para 80,6% do total. Depreende-se, assim, que o aumento na demanda por óleos vegetais se deve principalmente ao uso como matérias-primas para o biodiesel.

Atualmente, o mercado mundial de óleos vegetais é composto principalmente por produtos obtidos em quatro oleaginosas: palma, soja, colza e girassol. No ano de 2006, a

produção mundial de óleos vegetais foi de 121,75 milhões de toneladas, aumentando 5% em relação ao ano de 2005. Os óleos de palma e de soja atendem 60% do mercado de óleos vegetais do mundo. Os óleos de colza e de girassol representam 15% e 9%, respectivamente, do mercado mundial (www.ers.usda.gov).

Os dados de produção mundial de alguns óleos vegetais são mostrados na tabela 3.2 a seguir.

Tabela 3.2: Produção mundial de alguns óleos vegetais, 2006/07-2010/2011.

Óleos vegetais	2006/07 ton x 1000	2007/08 ton x 1000	2008/09 ton x 1000	2009/10 ton x 1000	2010/11 ton x 1000
Coco	3,22	3,53	3,53	3,62	3,68
Algodão	5,13	5,22	4,78	4,65	4,98
Oliva	2,83	2,78	2,78	3,05	3,01
Palma	37,33	41,08	43,99	45,86	47,97
Palmiste	4,44	4,48	5,17	5,50	5,65
Amendoim	4,53	4,91	5,00	4,67	4,98
Colza	17,13	18,43	20,49	22,35	22,65
Soja	36,45	37,72	35,74	38,76	42,13
Girassol	10,70	10,03	11,99	11,63	11,33
Total	121,75	128,57	133,48	140,08	146,37

Fonte: USDA (2011)

No Brasil, o óleo de soja responde por 73,3% da disponibilidade de óleos e gorduras, seguidos pelo sebo bovino, gordura de frango e banha de porco, que juntos somam 11,6%. Os demais óleos têm menor participação na oferta nacional, tal como óleo de palma e óleo de algodão (www.abiove.com.br).

3.2 O BURITI

3.2.1 Características gerais

O buriti (*Mauritia vinifera* ou *flexuosa*,) é uma palmeira da família Arecaceae, que vegeta regiões alagadas e úmidas do Centro, Norte e Nordeste do Brasil. Na região dos

Cerrados, ela aparece nas regiões baixas e úmidas, denominadas popularmente de veredas. (LORENZI *et al.*, 1996; ALMEIDA & SILVA, 1994). Este espécie é uma das maiores palmeiras da Amazônia, possuindo de 30 a 50 cm de diâmetro e de 20 a 35 metros de altura. O buritizeiro floresce de setembro a dezembro e frutifica de janeiro a julho e, por vezes, a partir de novembro ou dezembro (SHANLEY, 2005). Cada palmeira pode produzir entre 150 e 200 kg de frutos/safra (MARTIN, 1990). O fruto do buritizeiro pesa em média 50g, correspondendo a 32% de polpa, 48% de casca e 20% de semente, apresenta casca escamosa e dura, tem polpa macia de coloração amarela escura, possui grande utilização na culinária regional, no preparo de doces, sorvetes, geléias e na extração de óleo (MARIATH *et al.*, 1989).

Os frutos jovens possuem escamas com coloração marrom-clara. Os maduros, com escamas escuras, quase negras. Logo que caem da árvore apresentam escamas muito aderentes á polpa dura. Como o buriti é tipo da área úmida, é típico da região deixar os frutos na lagoa para amolecer a polpa. Como nem sempre se dispõe desse ambiente, deve-se coletá-los, lavá-los bem e colocá-los em vasilhames com água. Outra técnica é colocar os frutos em sacos plásticos, sem água, amarrá-los e deixá-los em ambiente fechado (ALMEIDA *et al.*, 1998).

A polpa de fruto tem sabor agridoce com consistência amilácea e gordurosa, pode ser consumida *in natura* e se constitui na maior reserva natural de pró-vitamina A (CAVACANTE, 1991; ALMEIDA *et al.*, 1998). A polpa pode ser congelada e conservada por mais de ano, sendo utilizada praticamente da mesma forma que a polpa fresca (LORENZI *et al.*, 1996).

A composição centesimal da polpa de buriti é apresentada na tabela 3.3, em termos percentuais (g/100g de polpa). Sua composição varia de acordo com o solo, clima, variedade, estágio de maturação, época de colheita, entre outros. De acordo com POZO (1997), o teor de caroteno da polpa de buriti (16,7 mg/100 mg) é superior a diversos tipos de polpas de frutas como o do pequi (7,46 mg/100 mg) e como os do araticum, baru, cagaita, jatobá e mangaba, que apresentaram teores inferiores a 1,0 mg/100 mg de material (SANO & ALMEIDA, 1998).

Segundo ESCRICHE & RESTREPO (2000) o buriti se destaca entre as espécies nativas por apresentar 78,72 mg/100g de vitamina C, valor este superior ao de frutas tradicionalmente cultivadas e consumidas pela população brasileira, como a laranja (40,9 mg.100g⁻¹) e o limão (26,4 mg. 100g⁻¹).

Tabela 3.3: Composição centesimal da polpa do fruto de buriti

Componentes	Mariath <i>et al.</i> (1989)	Tavares <i>et al.</i> (2003)	Albuquerque <i>et al.</i> (2005)	Manhães <i>et al.</i> (2007)
Umidade	64,2	67,2	72,92	62,93
Proteínas	1,8	1,5	2,7	2,1
Lipídios	5,1	3,8	11,24	13,85
Carboidratos	25,2	26,1	12,10	20,18
Cinzas	0,7	1,4	0,98	0,94

3.2.2 Óleo de buriti

O óleo de buriti corresponde a 23% da polpa do fruto e apresenta um alto teor de ácido oléico e ácidos insaturados, sendo superior ao óleo de dendê e de pequi (YUYAMA *et al.*, 1998). De acordo com ALBUQUERQUE *et al.* (2003) o óleo de buriti é basicamente composto de tocoferol, carotenóides e em maiores quantidades ácidos graxos de cadeia longa, sendo 18% de ácido palmítico e 75% de ácido oléico. Além disso, possui uma alta estabilidade a oxidação equivalente ao azeite de oliva, conferindo essa característica a elevada percentagem de ácido oléico, e também devido aos tocoferóis e pigmentos (SILVA *et al.*, 2009). A tabela 3.4 apresenta o perfil de ácidos graxos do óleo de buriti comparados com outros óleos vegetais

Tabela 3.4: Perfil de ácidos graxos de óleos vegetais.

%	Ácidos graxos	Óleo de buriti	Óleo de palma	Óleo de oliva	Óleo de pequi
12:0	Láurico	0,03	1,1	_____	_____
14:0	Mirístico	0,08	1,0	0,1	_____
16:0	Palmítico	16,78	40,7	16,9	43,60
18:0	Esteárico	1,77	5,0	3,9	0,66
20:0	Araquídico	0,12	_____	_____	_____
16:1	Palmitoléico	0,32	_____	_____	_____
18:1	Óleico	74,06	42,0	63	54,55
18:2	Linoléico	4,92	10,2	14,8	0,85
18:3	Linolênico	1,04	_____	0,9	0,18

Fontes: Silva *et al.* (2009); Grimaldi *et al.* (2005); Vieira *et al.* (2005); Mariano (2008)

A composição e valor nutricional do óleo de buriti bruto pode variar de acordo com a estação e processos de extração. Além disso, o manuseio inadequado após-colheita dos frutos de buriti pode elevar o nível de acidez do óleo e reduzir a estabilidade oxidativa (ALBUQUERQUE *et al.*, 2003). A tabela 3.5 apresenta algumas das características físico-químicas do óleo de buriti.

Tabela 3.5: Características físico-químicas do óleo de buriti

Características	Valores
Acidez (%)	3,12
Índice de iodo (g/100g óleo)	74,64
Índice de saponificação (mg/ KOH g óleo)	192,88
Índice de refração (40°C)	1,4610
Índice de peróxidos (meq/Kg)	14,2
Densidade (mg/mL) a 25°C	0,909
Viscosidade (mPa.s) a 25°C	62,461

Fonte: ALBUQUERQUE *et al.* (2003)

Muitos tipos de carotenóides são encontrados no óleo de buriti, o β - caratoneo está presente em maior concentração, substância que apresenta maior capacidade de transformar-se em vitamina A, corresponde a 90% dos carotenóides totais presentes no óleo, superando o óleo de palma. (ALBUQUERQUE *et al.*, 2003; MANHÃES, 2007). A tadelá 3.6 apresenta o perfil de carotenóides de alguns óleos vegetais comparado com o óleo de buriti.

Tabela 3.6: Perfil de carotenóides de alguns óleos vegetais

%	Óleo de buriti	Óleo de palma	Óleo de tucumã
β -caroteno	72,3 - 75,2	54,4 -56,7	75,6 - 89,3
α - caroteno	3,9 -15,9	25,2 - 37,6	2,63
γ -caroteno	5,3 - 7,2	1,16 - 3,3	3,29
ζ -caroteno	0,9 - 2,5	0,7 - 2,3	0,22
δ -caroteno	0 - 0,7	0,2 - 2,0	0,83
β -zeacaroteno	1,1 -2,41	0,6 - 1,0	3,27
Outros carotenos	0,95	3,15 -12,6	1,63
Xantofilas	1,7 -13,6	0- 0,04	8,53

Fonte: Ribeiro (2008)

O óleo extraído do fruto tem valor medicinal para os povos tradicionais do Cerrado que o utilizam cicatrizante e energético natural. As substâncias do buriti também dão cor, aroma e qualidade a diversos produtos de beleza, como cremes, xampus, filtro solar e sabonetes (www.ispn.org.br).

3.3 SECAGEM DE SEMENTES E FRUTOS OLEOGINOSOS

A extração de óleos vegetais envolve várias operações preliminares, como limpeza, descascamento, secagem e moagem. No entanto, a quantidade total de óleo obtido depende, principalmente, do tempo de extração, temperatura, umidade e granulometria de materiais oleoginosos (GUTIÉRREZ *et al.*, 2008).

A secagem de grãos e frutos é uma prática usual que facilita o processo no que diz respeito ao contato entre o solvente e o soluto (óleo) a ser extraído, resultando em maiores rendimentos. Nesta etapa, a temperatura é um dos fatores mais importantes, podendo afetar as propriedades físico-químicas do óleo, levar à rancificação de gorduras e alterar pigmentos, tais como carotenóides, quando submetidos a temperaturas elevadas (AQUINO *et al.*, 2009).

Os métodos de secagem têm efeitos diferentes na microestrutura e qualidade dos produtos desidratados (GUTIÉRREZ *et al.*, 2008). Na indústria de processamento de alimentos vários métodos de secagem foram introduzidos para remover a umidade de uma grande variedade de matérias-primas ampliando a diversidade de produtos (McMINN & MAGEE, 1999).

O tipo mais simples de secador é o secador de bandejas aeradas. Este é, essencialmente, uma câmara onde o material a ser seco é colocado em bandejas e tabuleiros, sua unidade de operação é descontínua, usada para operações em pequena escala. As operações de secagem são controladas com simplicidade e modificam-se com facilidade, de modo que o secador é especialmente apropriado para operações de laboratório ou para a secagem de materiais que exigem modificações das condições de secagem à medida que o processo avança (FOUST, 1982).

Os secadores convectivos tradicionais utilizam temperatura e fluxo de ar constante para remoção da umidade. Para produtos sensíveis ao calor, a qualidade do produto seco depende fortemente das condições termodinâmicas (umidade e temperatura) do ar utilizado (CHUA *et al.*, 2003).

3.4 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

A extração de óleos vegetais constitui-se num ramo importante da tecnologia de matérias graxas. Dentre os principais objetivos da extração estão: a obtenção do óleo sem alterações e impurezas, o máximo de rendimento e a obtenção de uma torta de boa qualidade (SCHNEIDER, 2003).

Comercialmente, existem três métodos básicos de extração de óleo, podendo sofrer algumas modificações ou mesmo serem combinados entre si: prensa hidráulica por batelada, prensa mecânica contínua e extração por solventes (WEISS, 1983). Uma tecnologia mais moderna para extração de óleos vegetais propõe o uso de enzimas para auxiliar no rompimento da parede celular que envolve o óleo. Os processos industriais que utilizam enzimas, em geral, causam baixo impacto ambiental, reduzem o consumo de energia e aumentam a qualidade do produto final (FREITAS *et al.*, 1996).

O tratamento enzimático em meio aquoso tem se mostrado eficiente na degradação das paredes dos tecidos vegetais, propiciando maior rendimento na extração do óleo, melhorias na qualidade nutricional do farelo e aumento na estabilidade do produto final (SANTOS & FERRARI, 2005).

3.4.1 Extração mecânica

A extração mecânica é a operação de separação sólido-líquido pela aplicação de forças de compressão e é geralmente usada nas indústrias de alimentos e bebidas (BRENNAN *et al.*, 1990). É o processo tecnológico mais antigo para extração de óleos e gorduras. As vantagens da extração mecânica são: baixo custo inicial de instalação; pode ser usado em operações de até 3 mil t/d de capacidade; não emprega solventes, o que reduz o custo de processamento e do óleo obtido; e produz um óleo que pode ser consumido sem necessidade de refino (OETTERER *et al.*, 2006).

Dentre os tipos de prensas utilizadas para esse processo, as mais conhecidas são as prensas hidráulicas, mais empregadas em instalações menores que não justificam a prensagem contínua e as prensas contínuas tipo “expeller”, que possuem maior capacidade, requerem menor investimento e menor mão-de-obra (RITTNER, 1995).

A prensa consiste de um cesto formado de barra de aço retangular distanciadas, por meio de lâminas, cuja espessura varia de acordo com a semente. O espaçamento das barras é

regulado para permitir a saída do óleo e ao mesmo tempo agir como filtro para partículas do resíduo de prensagem (MORETTO, 1998).

A extração com o uso de prensas para obtenção de óleo é mais recomendada para matérias-primas com altos teores de óleo. Após a extração, resta ainda uma quantidade apreciável de óleo na torta que pode ser extraída com uso de solventes. A vantagem da utilização da prensa se comparada ao uso de solventes é o seu baixo custo operacional e versatilidade para diferentes matérias-primas (OETTERER *et al.*, 2006).

3.4.2 Extração por solvente

A extração por solvente foi adotada como opção mais eficiente à prensagem para a extração do óleo de grãos oleaginosos, sobretudo aqueles com teores não tão elevados de óleo, como a soja. Também encontrou uso nas instalações em que a prensagem já era adotada, pois esta operação se encarregaria de fazer o primeiro desengorduramento ou uma pré-extração, retirando com uma pressão não tão alta o óleo mais facilmente recuperável, produzindo uma torta ainda rica em óleo que entraria no extrator de solvente, com vantagens de reduzir o tempo necessário para extração e o gasto com solvente (OETTERER *et al.*, 2006).

Na extração com solvente, duas fases estão em contato íntimo e o soluto pode se difundir do sólido para fase líquida, resultando na separação de componentes contidos originalmente no sólido (GEANKOPOLIS, 2003). O material a ser submetido à extração é previamente triturado e laminado a fim de facilitar a penetração do solvente. Deste modo, o soluto pode ser mais facilmente removido por difusão ou por simples dissolução (MORETTO & FETT, 1998).

Este tipo de extração pode ser considerado em duas etapas: solubilização e difusão da mistura do óleo e solventes por meio da parede celular semipermeável. A difusão pode ser facilitada quando as partículas resultantes da laminação forem menores possíveis e o processo ocorrer na temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente, restando apenas 0,5% a 0,6% de óleo na torta (MORETTO & FETT, 1998).

O solvente mais empregado nessas operações é o n-hexano. Apesar de sua eficiência na extração, composição homogênea e estreita faixa de temperatura de ebulição, este solvente é inflamável e mais denso que o ar, colocando em riscos empregados e comunidades próximas à fábrica. Para cada tonelada de grão processado, cerca de 2 L de solvente são perdidos no

meio ambiente. Por esta razão, o processo de extração de óleos vegetais é considerado pelos órgãos de proteção ambiental como um dos maiores responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa (SCHWARZBACH, 1997).

Outros solventes podem ser empregados, como tricloroetileno, etanol, acetona, azeótropos de isopropanol e etanol, misturas de alcoóis com hexano e acetona (HOFFMANN, 1989). Vários trabalhos são publicados utilizando o etanol como uma alternativa de obtenção de óleos e gorduras vegetais. De acordo com OETTERER *et al.* (2006), no Brasil, com promoção do Pró-Álcool, pesquisou-se a extração de óleo com o etanol, baseado em pesquisa pioneira de Okatomo (1937). Montano e colaboradores (MONTANO *et al.*, 1962), utilizaram etanol como solvente na extração do óleo de abacate, e constataram que este provoca a desidratação do tecido alveolar, facilitando a extração e eliminando-se, assim, a necessidade de um pré-aquecimento, secagem e moagem do material.

Segundo LONGO (2007), a utilização de solventes alcoólicos em substituição ao n-hexano na extração de óleos vegetais de matrizes sólidas apresenta vantagens bastante atrativas do ponto de vista ambiental, uma vez que o solvente sugerido é produzido por via biotecnológica, não gera resíduos tóxicos, apresenta menor risco de manuseio por seu menor grau de inflamabilidade e é considerado seguro para a saúde humana. Vantagens do ponto de vista econômico também são evidentes, uma vez que o etanol é produzido em larga escala no Brasil e pode ser facilmente recuperado, para posterior reutilização no processo.

3.4.3 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. Essas técnicas têm sido substituídas por métodos novos ou não convencionais, tais como a extração por fluidos supercríticos (EFSC).

A extração por fluido supercrítico 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). Trata-se de um processo promissor para extrair compostos naturais de matérias-primas vegetais, evitando a degradação térmica e a presença de resíduos de solventes nos extratos (GARCÍA-RISCO *et al.*, 2011). Além disso, apresenta várias vantagens em relação às técnicas de extração convencionais. A temperatura de operação no EFSC é razoavelmente baixa, permitindo que

compostos termicamente estáveis sejam separados. Diferentemente do que ocorre nas técnicas tradicionais, no processo EFSC a extração acontece de forma quase instantânea, com extratos sendo separados dos solventes apenas por redução na pressão do sistema ou ajuste da temperatura (BHATTACHARJEE *et al.*, 2007).

As desvantagens da utilização do processo EFSC são: o processo torna-se de elevado custo de equipamentos e, assim, produtos de baixo valor agregado e baixo rendimento não podem ser economicamente extraídos por esse processo; e compostos muito polares dificilmente serão extraídos sem adição de um solvente modificador adequado. Entretanto, apesar dos equipamentos de alta pressão sejam mais caros do que aqueles usados nos processos de separação convencionais, o custo de operação é usualmente inferior, conseqüentemente, os custos totais são comparáveis se os processos são realizados em condições ótimas e o volume do extrator for suficientemente adequado (SOVOVÁ *et al.* 1994).

Na extração de matrizes sólidas com fluido supercrítico, é utilizado um extrator de leito fixo, onde o leito é formado pelo próprio material vegetal. Durante o processo extrativo, o solvente é alimentado no extrator inicialmente puro e distribuído uniformemente no interior do leito fixo de partículas sólidas, solubilizando os componentes presentes no material vegetal. Conforme o solvente escoar através do material vegetal, ocorre a transferência de massa do soluto da fase sólida para a fase líquida, e em qualquer ponto dentro do extrator a concentração de óleo na fase sólida e fluída varia continuamente até que o equilíbrio seja alcançado. A mistura soluto/solvente deixa o extrator e passa pelo decantador, onde finalmente são separados (BRUNNER, 1994.)

Os processos de extração com fluidos supercríticos podem ser realizados em diferentes modos de operação (BRUNNER, 2005).

3.4.3.1 Fluidos supercríticos

Os fluidos supercríticos (FSCs) são substâncias a pressões e temperaturas acima de seus valores críticos, podem ser removidos facilmente do soluto através da expansão à pressão ambiente (BRUNNER, 2005). A Figura 3.1 mostra um diagrama de fases, onde as regiões de gás, sólido, líquido e fluido supercrítico são apresentadas para o CO₂. Esta condição tem sido utilizada em várias técnicas modernas instrumentais, incluindo a extração (sub-FE) e cromatografia (sub-FC) sub-críticas; extração acelerada com solventes (ASE, de Accelerated

Solvent Extraction); cromatografia com fluidez aumentada (EFC, de Enhanced Fluidity Chromatography), entre outras possibilidades (LANÇAS, 2000).

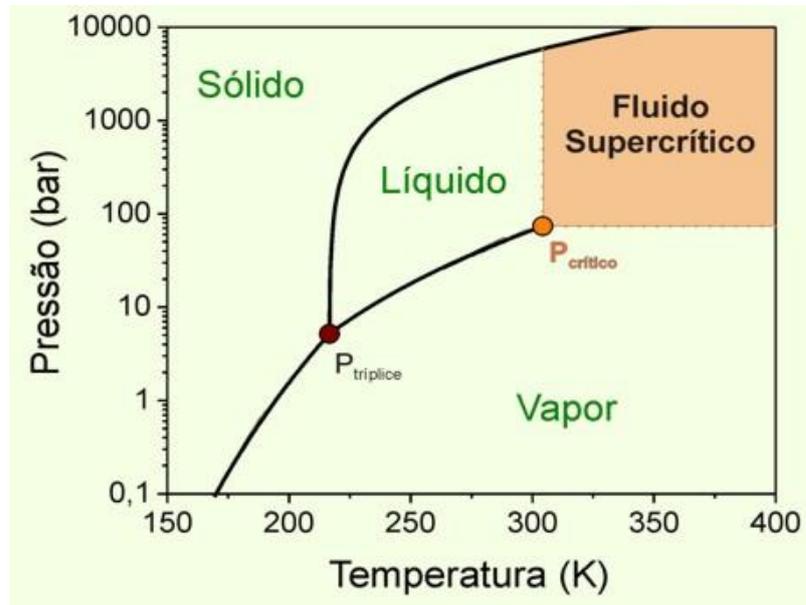


Figura 3.1: Definição do estado supercrítico para CO_2 .

Fonte: www.usp.br/gpqa/scf.asp

Em processos com fluidos supercríticos, a condução de massa e transferência de calor é determinada pela diferença do estado de equilíbrio. O estado de equilíbrio fornece informações sobre: a capacidade de um solvente supercrítico, que é a quantidade de uma substância dissolvida pelo solvente no equilíbrio termodinâmico; a quantidade de solvente que se dissolve na fase líquida ou sólida e a composição do equilíbrio de fases; a seletividade de um solvente; e a dependência das propriedades do solvente sobre as condições de estado (BRUNNER, 2005).

Os fluidos supercríticos apresentam viscosidade baixa como a de um gás, alta densidade como os líquidos e difusão intermediária entre gases e líquidos, variando com a sua densidade. São prontamente adaptáveis a muitas separações difíceis, não somente por permitir a separação de materiais instáveis termicamente, a baixas temperaturas, mas também devido a alta compressibilidade e solubilidade exponencial, e ainda efetuar separações com pequenas variações de pressão (SILVA *et al.*, 1997).

Sob o ponto de vista cromatográfico, as propriedades físico-químicas de um fluido supercrítico são intermediárias àquelas dos gases ou dos líquidos e, muitas vezes, se

aproximam às melhores características de cada um como, por exemplo, o alto poder de solvatação de um líquido e a baixa viscosidade de um gás (CARILHO *et al.*, 2001).

Vários compostos foram analisados como solventes no processo de extração com fluidos supercríticos, entre eles: os hidrocarbonetos tais como pentano, hexano e butano; óxido nitroso, hexafluoreto de enxofre e hidrocarbonetos fluorados. No entanto, o dióxido de carbono é mais comumente utilizado, pois reúne as condições ideais de solvente: inerte, atóxico, gasoso em condições normais, de baixo custo, podendo ser facilmente separado do produto extraído e recuperado no processo (REVERCHON *et al.*, 2006) .

Os FSCs possuem diversas aplicações no processamento de alimentos que incluem a extração e fracionamento de óleos comestíveis, remoção de contaminantes, produção de extratos do lúpulo, recuperação de aromas e sabores de ervas e especiarias, entre outros (BRUNNER, 2005).

3.4.4 O uso de enzimas para extração de óleos vegetais

Ao longo das últimas décadas, vários estudos têm avaliado o uso de enzimas no processo de extração em matérias-primas oleaginosas. Muitos trabalhos relatam que o rendimento da extração do óleo pode ser aumentado com a utilização de enzimas (ZÚÑIGA *et al.*, 2003). As enzimas hidrolisam os polissacarídeos que formam a parede celular de sementes oleaginosas ou as proteínas que formam a membrana celular dos lipídeos facilitando a liberação do óleo (ROSENTHAL *et al.*; 1996).

Preparações comerciais enzimáticas contendo pectinases, celulasas e hemicelulasas começaram a ser utilizadas para extração de óleos vegetais, sendo adicionadas durante a prensagem ou na extração com solventes e meios aquosos (ZUNIGA *et al.*, 2003).

A extração aquosa enzimática de óleo é, sem dúvida, uma tecnologia emergente na indústria de óleos e gorduras, uma vez que oferece muitas vantagens comparadas com a extração convencional. Essas vantagens estão relacionadas com o meio ambiente, segurança e possivelmente com aspectos econômicos (ROSENTHAL *et al.*, 1996).

As vantagens da utilização de enzimas na indústria alimentícia têm sido extensivamente revisadas. Aplicações de enzima podem apresentar um potencial promissor para o futuro desenvolvimento da indústria de óleos vegetais, uma vez que exigem relativamente pequenos montantes de energia e são ambientalmente seguros (FREITAS *et al.*, 1996). Além disso, os processos enzimáticos são potencialmente úteis para indústrias de

óleos devido à sua alta especificidade e baixas temperaturas de operação (NAJAFIAN *et al.*, 2009).

A desvantagem da extração aquosa enzimática de sementes oleaginosas está associada à quantidade de enzimas usadas durante a hidrólise, superior a 1% em relação ao peso da matéria-prima, o que devido ao alto custo das enzimas comerciais limita o uso dessa tecnologia (FREITAS *et al.*, 1996). Segundo Freitas *et al.* (1998), o processo enzimático para extração de óleos vegetais a partir de polpas oleaginosas é economicamente viável se a relação enzima/substrato, no estágio de incubação, é de cerca de 0.03 mL/100g. As possibilidades de utilização de tais processos são mais atraentes para os óleos com altos preços comerciais.

Várias pesquisas têm sido realizadas para analisar os efeitos do pré-tratamento sobre o rendimento e qualidade dos óleos obtidos a partir de frutos e sementes aplicando-se a tecnologia enzimática. Nesta etapa, devem-se levar em conta as diferentes composições das matrizes oleaginosas visando maximizar a liberação de óleo durante a hidrólise. Os principais parâmetros que afetam a hidrólise enzimática de frutos e sementes oleaginosas para obtenção do óleo são a temperatura e o pH. Adicionalmente, a temperatura e o pH são específicos para cada enzima selecionada (DOMINGUEZ, *et al.*, 1994).

3.4.4.1 Processo de extração enzimática

Nos processos de extração enzimática, as enzimas melhoram a extração de óleos vegetais através da degradação de paredes celulares de sementes e frutos oleaginosos. A degradação afeta hidratos de carbono, mas os componentes resultantes não interagem com os produtos a serem purificados. O tratamento enzimático oferece um elevado rendimento e uma preservação dos valiosos componentes extraídos (DOMINGUEZ *et al.*, 1994).

Na extração de óleo de frutas pode ser reforçada com hidrólise enzimática parcial para acelerar o natural processo enzimático da pasta, assim favorecendo a separação do óleo a partir de outras macromoléculas. Nesse processo, o tratamento enzimático inibe a formação da interfase, evitando que o rendimento em óleo seja reduzido pela produção de emulsões envolvidas por membranas lipoprotéicas que podem absorver parte do óleo. A modificação reológica da pasta favorece a redução do tempo de prensagem e centrifugação, assim com a quantidade de óleo residual nas pastas. As formulações enzimáticas (água contendo enzimas) são adicionadas à pasta, matendo o pH e a temperatura na faixa desejada. Após essa etapa, a

fase sólida e líquida são separadas por centrifugação ou prensagem (DOMINGUEZ *et al.*, 1994).

As enzimas celulolíticas e hemicelulolíticas são as mais indicadas para degradar a parede celular. As pectinases também são efetivas, já que as substâncias pécticas são componentes estruturais de células vegetais. Misturas de enzimas e complexos com atividade múltipla são mais eficientes que as enzimas isoladas. Além da escolha mais adequada do tipo de enzima a ser utilizada no processo, devem-se considerar alguns parâmetros como pH, temperatura, tamanho da partícula e agitação, pois as condições utilizadas no processo influenciam o rendimento da extração (SANTOS *et al.*, 2005).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 Pré-Processamento dos Frutos de Buriti *in natura*

4.1.1.1 Coletas dos frutos de buriti *in natura*

Os frutos de buriti foram coletados no Bosque do Museu de Mineralogia do Instituto de Geociências, localizado no Campus Básico da Universidade Federal do Pará, município de Belém-PA, em outubro de 2009, sendo as coordenadas (latitude: 01° 27' 28"; longitude: 48° 21' 20"; e elevação de + 03 metros), determinada por GPS (Modelo Eritek/Vista). Em seguida, os frutos foram transportados ao Laboratório de Operações de Separação (LAOS/LEQ/FEQ/UFPa). A fotografia 4.1 ilustra a palmeira de buriti, os cachos e frutos de buriti *in natura*.



Fotografia 4.1: Palmeira de buriti e cachos de frutos de buriti *in natura*.

4.1.1.2 Classificação e separação dos frutos de buriti *in natura*

Após serem transportados ao Laboratório de Operações de Separação (LAOS/LEQ/FEQ/UFPa), os frutos foram classificados visualmente com base na integridade física e separados dos cachos manualmente. Em seguida, os frutos foram lavados com solução de hipoclorito de sódio (10 g/l) e acondicionados em sacos plásticos.

4.1.1.3 Despulpamento dos frutos de buriti *in natura*

Após a determinação da classificação e separação, os frutos de buriti *in natura* foram introduzidos em um tanque de 250 litros a 45 °C durante um período de 24 horas, conforme ilustrado na fotografia 4.2, objetivando-se facilitar a remoção da casca escamosa aderente à polpa, assim como o amolecimento da mesma. Em seguida, separou-se manualmente a casca escamosa e retirou-se a polpa dos frutos de buriti (fotografia 4.3). A polpa foi acondicionada em sacos plásticos, pesada em balança semi-analítica com precisão de 0.01 gramas (Logen Scientific, Modelo: 1087) e colocada em freezer a -5 °C.



Fotografia 4.2: Tanque com frutos de buriti *in natura*

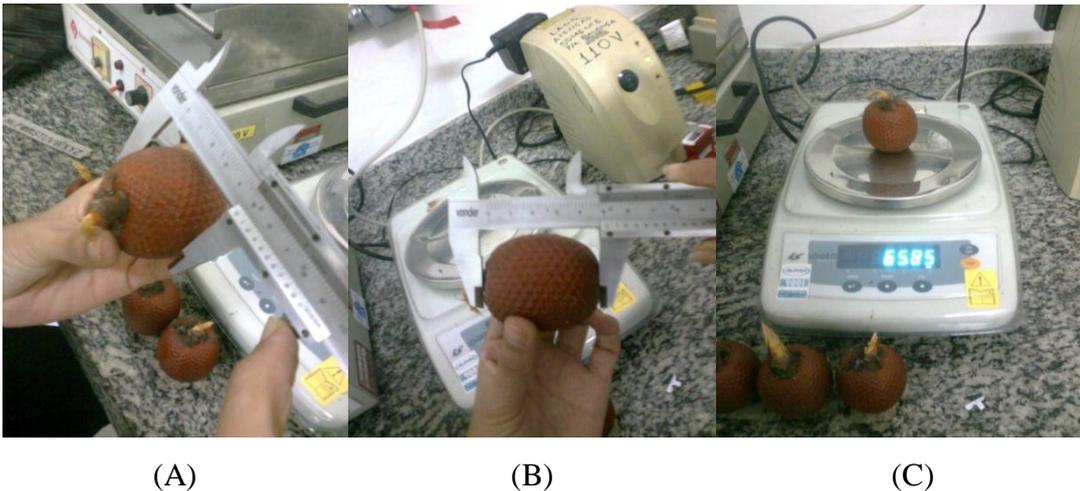


Fotografia 4.3: Remoção da casca

4.1.2 Características do fruto de buriti

4.1.2.1 *Biometria* dos frutos de buriti *in natura*

A *Biometria* dos frutos foi determinada através da medida dos diâmetros longitudinal (ϕ_1) e transversal (ϕ_2) utilizando-se um paquímetro (Vonder 150 mm - 6''), e das massas (m_i) utilizando-se balança semi-analítica com precisão de 0.01 gramas (Logen Scientific, Modelo: 1087). A *biometria* dos frutos de buriti *in natura* é ilustrada na Fotografia 4.4.



Fotografia 4.4: (A) Medida do diâmetro transversal, (B) Medida do diâmetro longitudinal, e (C) medida da massa dos frutos de buriti *in natura*.

4.1.2.2 Composição centesimal da polpa dos frutos de buriti *in natura*

4.1.2.2.1 Teor de sólidos

A determinação do teor de sólidos da polpa de buriti *in natura* foi realizada segundo metodologia descrita a seguir:

Inicialmente, pesou-se 05 (cinco) amostras de aproximadamente 05 (cinco) gramas da polpa. A seguir, cada amostra foi distribuída uniformemente sobre 01 (um) vidro de relógio. Em seguida, o vidro de relógio foi introduzido em uma estufa de secagem por convecção (Macanuda, Modelo MS-P) a 60°C e pesados em intervalos de 01 (uma) hora por um período de 06 (seis) horas até peso constante. A umidade residual foi removida em estufa a 105 °C.

O teor de sólidos na polpa foi calculado de acordo com a equação 4.1.

$$\text{Teor de sólidos totais (\%)} = \frac{M_s}{M_A} \times 100 \quad (4.1)$$

onde:

M_s = massa seca da polpa

M_A = massa da amostra

4.1.2.2.2 Umidade

Para determinação da umidade da polpa, previamente desidratadas a 60 °C, colocou-se as amostras, em uma estufa a 105°C até peso constante, segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (ADOLFO LUZT,1985), definida por X (%), a umidade foi calculada segundo a equação 4.2 descrita a seguir:

$$X (\%) = \frac{M_{H_2O}}{M_A} \times 100 \quad (4.2)$$

onde:

M_{H_2O} = massa de água

M_A = massa da amostra

4.1.2.2.3 Teor de Lipídios

A determinação de lipídios foi realizada empregando a extração contínua da gordura no aparelho de Soxhlet (QUIMIS), segundo a metodologia descrita a seguir:

Foram utilizados aproximadamente 2,5 gramas de amostra seca em cada filtro de celulose. Adicionou-se 150 mL de éter de petróleo e posicionou-se o copo no extrator (contendo a amostra) para início da extração sob refluxo contínuo. O excesso de éter de petróleo nos copos foi evaporado em estufa a 60°C por uma hora e em seguida colocados no dessecador. O teor de lipídios foi determinado com o valor médio dos resultados de acordo com a equação 4.3.

Cálculo:

$$E.E(\%) = \frac{(P_1 - P)}{P_a} \times 100 \quad (4.3)$$

onde:

$E.E(\%)$ = teor de extrato etéreo (lipídios) (g/100 g de amostra)

P_1 = peso do copo + resíduo

P_2 = peso do copo vazio

P_a = peso da amostra

4.2 SECAGEM DA POLPA DE BURITI

A secagem da polpa de buriti foi conduzida nas temperaturas de 40, 45 e 50°C, durante um período de 7 horas, em uma estufa de secagem por convecção (Macanuda, Modelo MS-P). Para cada temperatura de secagem utilizou-se aproximadamente 900 g da amostra, dividindo em duas amostras de 450 gramas em cada bandeja objetivando-se aumentar a eficiência do transporte de massa e calor.

A fotografia 4.5 ilustra a secagem da polpa de buriti em estufa com corrente de ar e o aspecto da polpa seca.



(A)

(B)

Fotografia 4.5: (A) Secagem da polpa em estufa por convecção, (B) polpa seca

4.3 CINÉTICA DE SECAGEM DA POLPA DE BURITI

A cinética de secagem da polpa de buriti foi determinada a 60°C, utilizando-se aproximadamente 5 g da polpa de buriti úmida, respectivamente, durante um período de 6 (seis) horas e pesados em intervalos de 01 (uma) hora em estufa com circulação de ar (Macanuda, Modelo MS-P). A massa seca da amostra foi determinada submetendo-se a amostra desidratada a 105°C até peso constante.

Os dados cinéticos de secagem foram ajustados segundo a Lei de Fick para determinação do coeficiente efetivo de difusão.

4.3.1 Coeficiente de Difusão

O coeficiente de difusão (D_{ef}) é uma difusividade efetiva que engloba os efeitos de todos os fenômenos que podem intervir sobre a migração da água, e seu valor é sempre obtido pelo ajuste de valores experimentais. A solução da equação de difusão utilizada é uma das mais simples e parece ser a principal razão de seu emprego. Pode-se entender a difusividade como a facilidade com que a água é removida do material. Como a difusividade varia conforme mudam as condições de secagem (temperatura e velocidade do ar), ela não é intrínseca ao material. Assim, convencionou-se chamá-la de difusividade efetiva (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

Para avaliar o coeficiente efetivo de difusão, as seguintes hipóteses foram consideradas na solução da equação diferencial do transporte de massa transiente (Eq. 4.4) associada com as condições iniciais e de contorno (Eqs.4.5): i – coordenadas cartesianas; ii- o transporte de água é um fenômeno difusivo com coeficiente de difusão independente do tempo e da umidade de equilíbrio (X_{eq}); iii - a difusão ocorre apenas na direção radial.

A solução da equação de transporte associada às condições iniciais e de contorno fornece uma relação exponencial (Eq.4.6) entre a umidade adimensional (Y) e o tempo de exposição (t).

Calculou-se o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) que satisfaz à solução matemática do modelo teórico, aplicando-se ajuste não linear aos dados experimentais de umidade versus tempo, com auxílio de um método de otimização *simplex* (STATISTICA versão 7.0).

$$\frac{\partial Y^*}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 Y^*}{\partial z^2} \quad (4.4)$$

$$CI: t = 0; X = X_o \text{ e } Y^* = 1 \quad (4.5)$$

$$CC: z = \pm L; X = X_{eq} \text{ e } Y^* = 0$$

$$Y^* = \frac{X - X_{eq}}{X_o - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[- (2n+1)^2 \pi^2 \left(\frac{D_{ef}}{L^2} \right) t \right] \quad (4.6)$$

onde:

$Y^* = (X - X_{eq}) / (X_o - X_{eq}) = \text{Umidade adimensional}$

$D_{ef} = \text{coeficiente de difusão efetivo}$

$n = \text{número de termos na série}$

$L = \text{semi- espessura da amostra}$

$t = \text{tempo.}$

4.4 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI

4.4.1 Extração por Prensagem

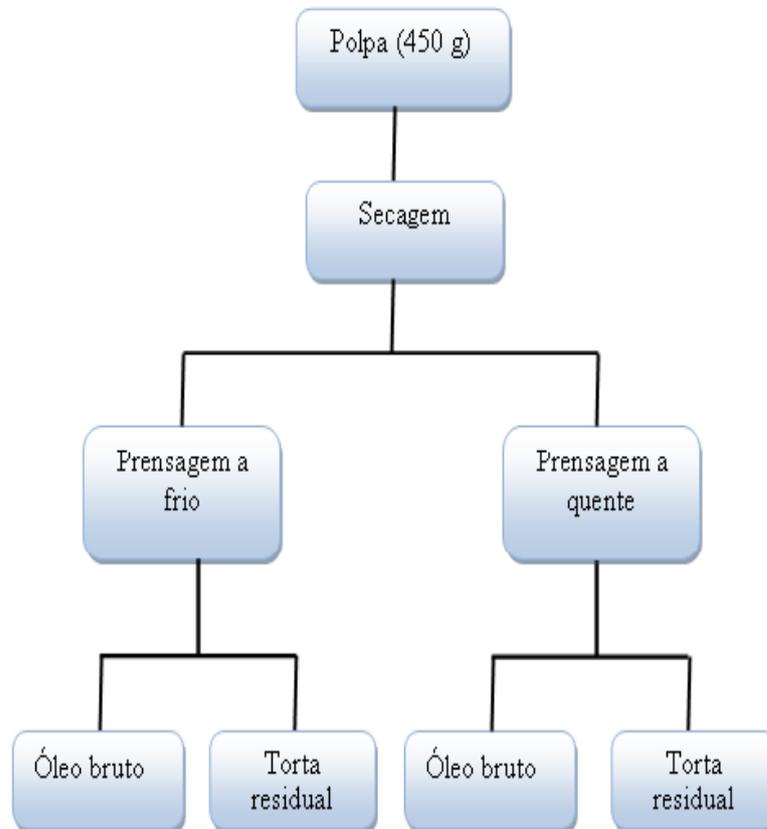
O processo de extração por prensagem da polpa foi realizada em uma prensa contínua de parafuso sem fim (OEKETEC- IBG Monfortes, Tipo CAS9G) no Laboratório de Processamento de Matérias Primas Vegetais, localizado na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O processo foi conduzido a frio ($\approx 25^\circ\text{C}$) e a quente ($\approx 50^\circ\text{C}$). O óleo bruto obtido na prensagem foi colocado em decantação para separação dos resíduos sólidos, quantificado pelo método gravimétrico e armazenado em vidro âmbar sobre refrigeração para análises posteriores.

A fotografia 4.6 ilustra a etapa da extração por prensagem para obtenção do óleo da polpa de buriti.



Fotografia 4.6: Prensa contínua tipo parafuso sem fim, utilizada na extração do óleo da polpa de buriti e torta.

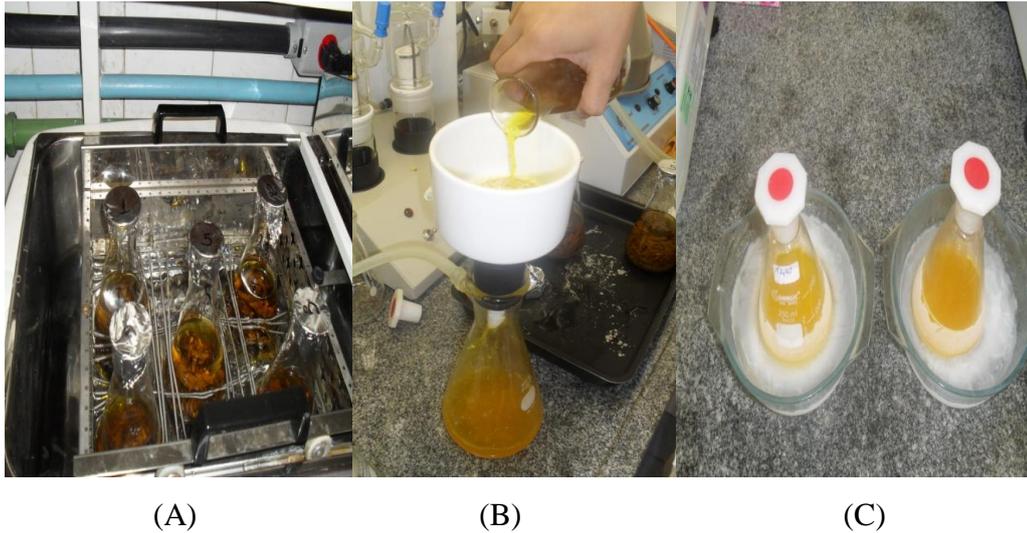
O fluxograma 4.1 representa o processo de obtenção do óleo da polpa de buriti por extração por prensagem.



Fluxograma 4.1: Processo de extração do óleo da polpa de buriti por prensagem

4.4.2 Extração com etanol do óleo residual na torta

O processo de extração com etanol do óleo residual foi realizado utilizando-se como matéria prima a torta obtida do processo de prensagem. Foram utilizados, aproximadamente 50 gramas da torta e 150g de etanol (99%). A mistura foi preparada em um *erlemneyer* e, em seguida, incubada em Banho-maria (QUIMIS- Modelo 022612) a 60°C durante uma (1) hora. A mistura foi filtrada a vácuo e a fase líquida (solvente + óleo) foi transferida para outro *erlemneyer*. A seguir, a micela foi mantida no *freeze*, imerso em água, com a finalidade de fracionamento dos lipídeos, e o etanol foi removido por evaporação. A fotografia 4.7 ilustra as etapas de extração do óleo residual da torta. A quantificação do óleo foi feita por gravimetria.

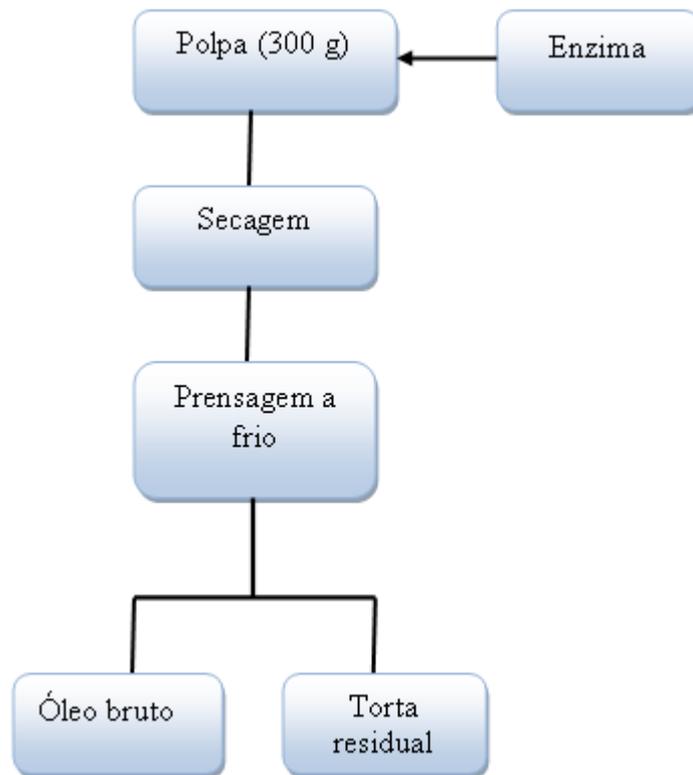


Fotografia 4.7: Etapas da extração do óleo da torta residual: (A) incubação, (B) filtração à vácuo e (C) imersão em água mantida no *freeze*.

4.4.3 Extração por prensagem combinada com pré-tratamento enzimático

O fluxograma 4.2 representa o processo de obtenção do óleo da polpa de buriti por extração por prensagem combinada com a utilização da enzima no pré- tratamento da polpa.

A extração por prensagem combinada com pré-tratamento enzimático foi conduzida com a polpa de buriti úmida. A polpa foi separada em 6 frações de 300 gramas cada e espalhada sobre as bandejas. Em seguida foi adicionado o extrato enzimático sobre as amostras e homogeneizado. O extrato enzimático foi preparado diluindo a enzima *Rapidase* (Novo Nordisk) em aproximadamente 10 ml de água destilada. Nessa etapa variou-se apenas a concentração de enzima de 0 a 0,18%. As amostras foram colocadas na estufa para a etapa de secagem a uma temperatura de 40°C durante um período de 11 horas e em seguida prensadas a frio.



Fluxograma 4.2: Processo de extração do óleo de buriti por prensagem combinada com tratamento enzimático.

4.4.4 Extração Supercrítica

A polpa desidratada dos frutos de buriti *in natura* a 60°C foi submetida ao processo de extração supercrítica utilizando-se dióxido de carbono como solvente. A extração foi realizada em uma *Unidade Piloto de Extração Supercrítica*, ilustrada na Fotografia 4.8, pertencente ao Laboratório de Operações de Separação (LAOS/LEQ/FEQ/UFPA). A extração do substrato até massa constante, foi realizada a temperatura de 60°C, pressão de 25 MPa, e vazão de 10.6 g/minutos de CO₂, tendo sido utilizado aproximadamente 100 gramas de polpa seca de buriti *in natura* retida em peneira Tyler de 3 mm.



Fotografia 4.8: Unidade piloto de extração supercrítica.

4.4.5 Cálculo de rendimento da extração

O rendimento foi calculado segundo a equação 4.7.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{M_o}{M_p} \times 100 \quad (4.7)$$

onde:

M_o = massa de óleo obtido no processo de extração

M_p = massa da polpa seca

4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE BURITI

4.5.1 Índice de Acidez

O índice de acidez é a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres presentes em 1g de amostra. O índice de acidez é um bom indicativo do estado de conservação do óleo.

Para determinação do índice de acidez (I.A) foi seguido o método 325/IV descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008),

utilizando-se 0,5 g da amostra e solução de álcali a 0,1N. O índice de acidez foi calculado de acordo com a equação 4.8.

$$I.A \text{ (mgKOH/g)} = \frac{V \times f \times 0,561}{P} \quad (4.8)$$

onde:

V = volume de NaOH 0,1 N.

f = fator de correção da solução de NaOH

P = massa de amostra, em g.

4.5.2 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática (ν) do óleo de buriti foi determinada usando-se um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Tipo nº 520 23), que corresponde às técnicas de medição das Normas ISO 3105, ASTM 446 e ASTM D 2515, com tubo capilar nº 300 ($\varnothing = 1,26$ mm). Inicialmente ligou-se o banho e ajustou-se a temperatura em 40°C, em seguida, foi acoplado o tubo capilar contendo a amostra do óleo, no aparelho. Programou-se o aparelho em três minutos para operações iniciais de ajuste de temperatura, e 5 minutos para o registro do tempo que o fluido escoar entre as duas marcas. A viscosidade foi calculada pela equação 4.9.

$$\nu = K(T - e) \quad (4.9)$$

onde:

ν – viscosidade cinemática (mm^2/s);

K – constante característica do viscosímetro;

t – tempo de escoamento da amostra, s

e – correção da energia cinética para o valor de T .

4.5.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação (I.S) é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida da amostra, expresso em número de miligramas de KOH requerido para saponificar 1,0 g de amostra da gordura. O índice de saponificação foi determinado segundo o método oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 1998), que é aplicável a todas as gorduras e óleos.

Duas amostras, com aproximadamente 2,0 g foram postas em *erlenmeyers* de 250 mL e em cada um dos dois foram adicionados 25 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio (40 g de KOH em 1 litro de álcool etílico a 99,5 %). Em seguida, os dois *erlenmeyers* foram aquecidos à temperatura de ebulição, sob refluxo, usando uma manta aquecedora (QUIMIS, Q-308. 26). Após uma hora, titulou-se a mistura com HCl 0,5 N usando-se fenolftaleína como solução indicadora. O mesmo procedimento adotou-se para uma amostra em branco sob as mesmas condições. O Índice de Saponificação, em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela equação 4.10.

$$I.S (KOH/g) = \frac{(V_b - V_a) \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (4.10)$$

onde:

V_b – volume de ácido clorídrico gasto na titulação do branco, mL;

V_a – volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra, mL;

N – normalidade da solução do ácido clorídrico;

m_a – massa da amostra, g.

4.5.4 Viscosidade Dinâmica

A viscosidade dos óleos vegetais pode ser afetada por vários fatores que incluem propriedades físico-químicas tais como densidade, ponto de fusão e grau de instauração e temperatura (IGWE, 2004).

A viscosidade dinâmica (μ) das amostras de óleo de buriti foram determinadas utilizando o equipamento Reômetro-Brookfield LV - III ULTRA, modelo LVDV- III U CP (fotografia 4.9), pertencente ao Laboratório de Processamento de Matérias Primas Vegetais, nas temperaturas de 25, 30, 35, 40,45 e 50°C, torque acima de 10% e velocidade de rotação de

10 rpm. A partir dos resultados viscosidade dinâmica versus temperatura, pode-se calcular a energia de ativação (Ea) de acordo com a equação de Arrhenius (Eq. 4.11).

$$\ln \frac{\mu}{\mu_0} = \frac{Ea}{R} x \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (4.11)$$

onde:

μ = viscosidade na temperatura T

μ_0 = viscosidade na temperatura de referência

Ea = energia de ativação

R = constante universal dos gases (8,3145 KJ/mol.K)

T = temperatura (30, 35, 40, 45, 50°C)

T_0 = temperatura de referência (25°C)



Fotografia 4.9: Reômetro-Brookfield e banho termostatizado

4.6 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

A determinação de composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa foi realizada em um Cromatógrafo à Gás (Modelo Varian CP 3800) com detector de ionização em chama (CG-FID) e coluna capilar Carbowax (30m x 0,53mm x 1,0 μ m). Os ésteres metílicos do óleo de buriti foram preparados segundo o método HARTMAN & LAGO

(1973). O programa de temperatura foi de 150°C até 230°C a 3°C/min. A temperatura do injetor foi ajustada a 220°C e do detector a 240°C. A amostra foi diluída a 2% e o volume injetado foi de 1µL. A vazão do gás carreador (H₂) usado foi de 2,5 mL/min. Os ácidos graxos foram identificados comparando os tempos de retenção da amostra analisada com os padrões cromatográficos de ésteres metílicos.

4.7 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

A estabilidade oxidativa é a resistência à oxidação de um óleo ou gordura sob diferentes condições e é expresso como período de tempo necessário para produtos secundários da reação sejam formados e detectados. Esse período é conhecido como tempo de indução e que tipicamente leva a um rápido aumento da taxa de oxidação lipídica (ARAIN *et al.*, 2009).

A estabilidade oxidativa foi determinada pelo método A.O.M-A.O.C.S Cd12-57, utilizando o aparelho *Rancimat* (Metrohm-Pensalab, Modelo 743), pertencente ao Laboratório de Tecnologia Verde da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Para esta análise, foram utilizados 3 ± 0,1 gramas do óleo bruto filtrado. Os experimentos foram conduzidos a 110°C, com fluxo de ar mantido a 10 L/h. O tempo de indução foi determinado automaticamente pelo *software* acoplado ao aparelho.

4.8 IDENTIFICAÇÃO DE CAROTENÓIDES NO ÓLEO DA POLPA DE BURITI VIA HPLC

Os carotenóides foram identificados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) no Laboratório de Enzimologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). A separação foi conduzida em uma coluna YMC-Pack ODS-A usando como fase móvel acetonitrila/metanol/THF (50/45/5 v/v/v), com adição de 0,05% trietilamina ao metanol. A vazão foi de 1.0 mL/min e a leitura de absorbância foi realizada a 450nm. Inicialmente, a fração insaponificável do óleo de buriti foi adicionado à coluna e diluído com uma mistura de éter de petróleo e éter dietílico em concentrações variando de 4 a 20% de éter dietílico. As frações obtidas foram α-carotene, γ-carotene e β-carotene (Ribeiro, 2008).

4.9 SOLUBILIDADE DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI *IN NATURA* EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

O diagrama esquemático do aparato experimental (Unidade de Extração Supercrítica) utilizado na realização dos experimentos é representado na figura 4.1. A unidade é constituída de um compressor de membrana (Hoffer), o qual possibilita elevar a pressão de 3 a 40 MPa; um reservatório cilíndrico de gás, um vaso de pressão de aço inox de 1000 cm³ (Extrator), adaptado para ser usado como uma célula de equilíbrio, um cilindro de 22 cm³, o painel de controle, que registra a pressão e temperaturas do extrator, um medidor de vazão do gás e o sistema de aquecimento constituído de 01 (um) banho termostático (Haake). A descrição detalhada da unidade de extração supercrítica é encontrada em *Franca et al.* (1999).

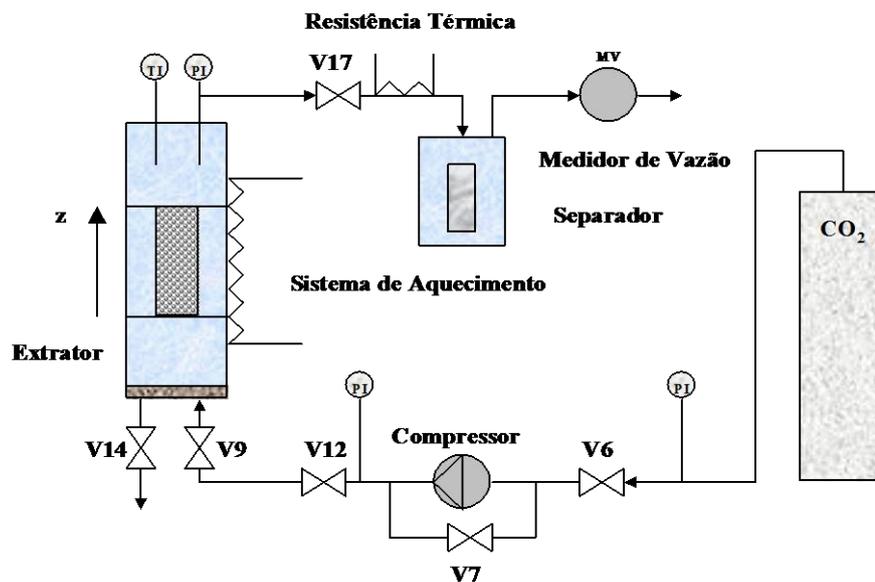
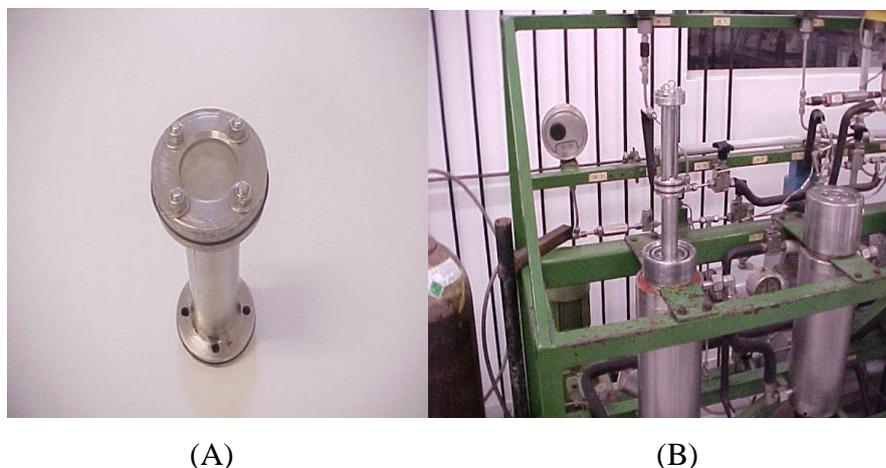


Figura 4.2: Aparato experimental utilizado para medir a solubilidade do óleo de buriti pelo método dinâmico.

Todos os experimentos de equilíbrio foram realizadas utilizando-se 20 gramas de óleo de buriti as pressões de 15, 20, 25 e 30 Mpa, temperatura de 60°C e vazão de CO₂ de 10,6 L/min . O óleo foi colocado dentro do cilindro de aço inoxidável de 22 cm³ representado na Fotografia 4.10 (A) .Em seguida, o cilindro foi colocado no interior da célula de equilíbrio com dimensões de 5,4739 cm² de área e 14,5 cm de altura. A unidade piloto de extração supercrítica é proveniente carregada com CO₂ do reservatório cilíndrico com capacidade de 30 kg, o qual está a uma pressão de 0,6 MPa. O cilindro possui 01 (uma) válvula de gaveta

conectada a uma válvula de retenção (Autoclave Engineers, Modelo JV360), que permite a passagem do solvente somente na direção do compressor. Um manômetro (PI) (WIKA, Modelo DIN S), com precisão de ± 5 bar que fornece a pressão do solvente no cilindro de CO_2 . A partir da abertura das válvulas V6, V9, e V12 o gás começa a circular pelo compressor sendo comprimido até a pressão de operação desejada no extrator. Inicialmente as válvulas V7, V14 e V17 são mantidas fechadas, tal que a pressão de operação desejada no extrator seja atingida. Em seguida, o dióxido de carbono foi reciclado em um circuito fechado, durante um período de 05 (cinco) horas, abrindo-se a válvula V7, a fim de manter a pressão constante do sistema bem como para saturar o dióxido de carbono até que o equilíbrio fosse atingido. Depois, a válvula V17 foi aberta e a taxa de fluxo foi definida em $10 \text{ gCO}_2/\text{min}$, sendo em seguida fechada. A baixa taxa de fluxo torna possível o dióxido de carbono fresco que entra no vaso de alta pressão para atingir o equilíbrio dentro dos intervalos de amostragem de tempo. Amostras da fase gasosa foram realizadas a cada 05 (cinco) minutos, abrindo-se válvula V17. A fase condensada foi determinada pelo método gravimétrico. O CO_2 liberado na atmosfera foi medido usando um medidor de fluxo de gás. A pressão atmosférica e a temperatura são medidos na entrada do medidor de gás, possibilitando o cálculo da densidade do CO_2 . A solubilidade é calculada traçando a massa acumulada de óleo em função do tempo ou da massa acumulada de dióxido de carbono e tendo a inclinação da reta utilizando a equação. O declive representa a quantidade de óleo dissolvido na fase gasosa, que é definida como a solubilidade de gases.



Fotografia 4.10: (A) Cilindro de aço inoxidável de 22 cm^2 e (B) Equipamento utilizado para medir a solubilidade pelo método dinâmico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERÍSTICAS DO FRUTO DE BURITI

5.1.1 Biometria dos Frutos de Buriti

Os valores médios da massa dos frutos e dos diâmetros transversais e longitudinais estão listados na Tabela 5.1. Os resultados mostram um desvio padrão alto na massa total dos frutos, devido a variabilidade de frutos de diferentes cachos, em diferentes graus de maturidade. Comparando-se com os dados de Barbosa *et al.* (2006) observa-se que os valores obtidos são bem maiores. A diferença entre os resultados sugerem está associado a diversos fatores como ambientais, genéticos e climáticos.

Tabela 5.1: Caracterização física da matéria-prima

Amostra	m (g)	ϕ_1 (cm)	ϕ_2 (cm)
Buriti	66,22± 4,05	4,94 ± 0,19	5,17± 0,27
Literatura*	51,24±16,24	3,71 ± 0,36	4,30 ± 0,86

todos os resultados estão expressos em média \pm desvio padrão; *dados de Barbosa *et al.*, 2006.

5.1.2 Composição Centesimal da Polpa do Fruto de Buriti

A polpa dos frutos de buriti foi analisada como descrito nos itens 3.1.2.2 e os resultados são mostrados na Tabela 5.2. O valor para o teor de lipídios encontrado está próximo com dados publicados em literatura, entretanto o teor de umidade encontra-se superior. Essa diferença pode está relacionada às condições de acondicionamento e armazenagem da matéria-prima.

Tabela 5.2: Características físico-químicas da polpa de buriti.

Características	Neste trabalho (%)	Albuquerque <i>et al.</i> (2005)	Manhães <i>et al.</i> (2007)	Santos <i>et al.</i> (2005)
teor de sólidos totais	25,36	----	----	----
teor de umidade	74,6	72,92	62,93	49,38
teor de lipídios	12,74	11,24	13,85	10,5

5.2 CINÉTICA DE SECAGEM DA POLPA DE BURITI

O estudo da cinética de secagem da polpa de buriti em estufa com circulação de ar a 60°C mostrou que a taxa de secagem é muito pequena após 2 (duas) horas, conforme mostra o gráfico 5.1. A partir da equação 4.6, utilizando o programa computacional Statistica 7.0, obteve-se o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}/L^2) igual a 0,1719 h⁻¹. O teor de água no equilíbrio foi de aproximadamente 3% (m/m) e teor de água médio de 3,8% (m/m).

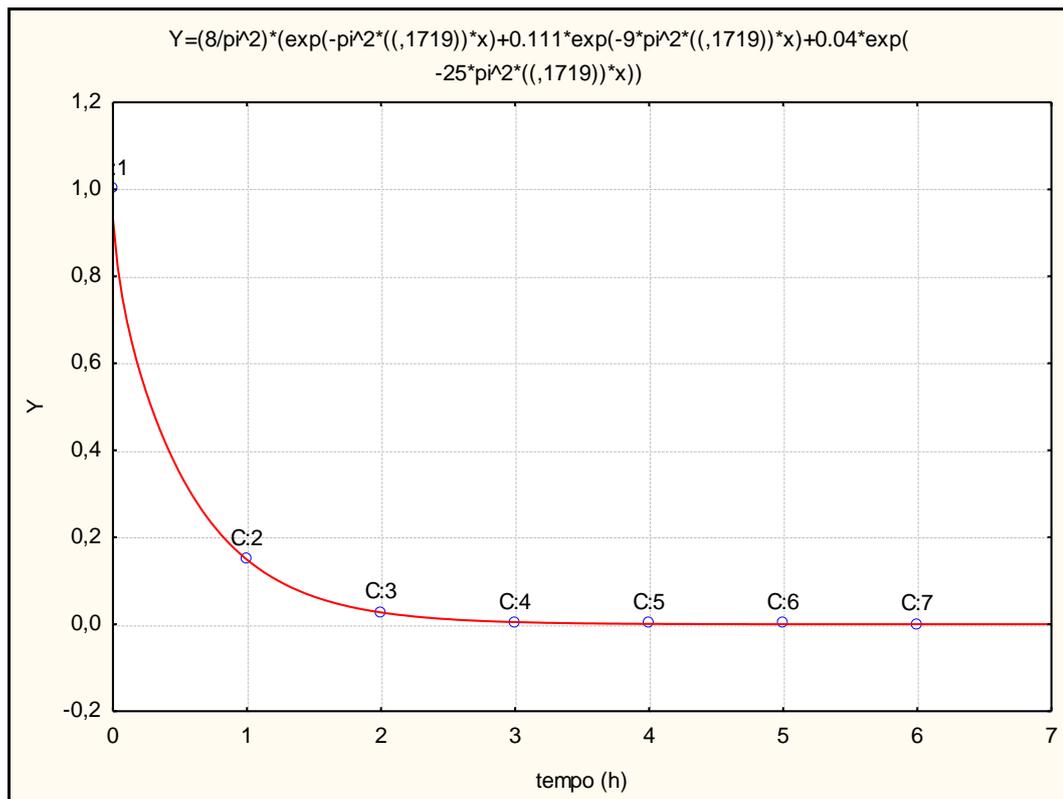


Gráfico 5.1: Curva cinética da secagem da polpa de buriti por convecção a 60°C.

5.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO POR Prensagem

No gráfico 5.2, observam-se os percentuais de óleo de buriti com os respectivos tratamentos de secagem e prensagens realizadas. Na faixa analisada, entre 40 e 50°C, a temperatura de secagem não apresentou efeito significativo (teste de Fisher $p < 0,05$) no rendimento de extração. No entanto, verificou-se que os maiores valores de rendimento do óleo de buriti foram obtidos na extração por prensagem a quente.

Aquino *et al.* (2009) observou que maiores teores de óleo são obtidos empregando-se maiores tempos de secagem para qualquer temperatura. Entretanto, maiores tempo de exposição da matéria-prima na etapa de secagem podem comprometer a qualidade do óleo de buriti (MARIANO, 2009).

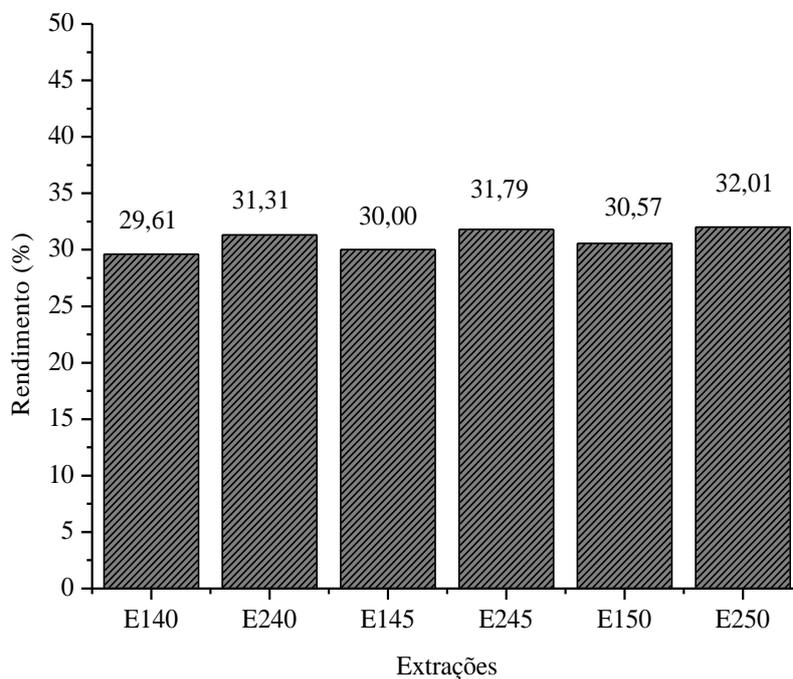


Gráfico 5.2. Rendimentos das extrações

Legenda: E140 – Extração por prensagem a frio (polpa seca a 40°C); E240 – Extração por prensagem a quente (polpa seca a 40°C); E145 – Extração por prensagem a frio (polpa seca a 45°C); E245 - Extração por prensagem a quente (polpa seca a 45°C); E150 - Extração por prensagem a frio (polpa seca a 50°C); E250 - Extração por prensagem a quente (polpa seca a 50°C).

Na quantificação do óleo de buriti, Becker *et al.* (2006) realizaram extrações da polpa do buriti com hexano a frio e obtiveram rendimentos de 6,9%. Enquanto, Cunha *et al.* (2010)

efetuaram extrações por Soxhlet com n-hexano e por prensagem mecânica. Neste trabalho, os autores encontraram rendimentos de 25,6 e 10,84%, respectivamente.

5.4 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ENZIMAS NA EXTRAÇÃO POR PRENSAGEM COMBINADA COM TRATAMENTO ENZIMÁTICO

O gráfico 5.3 apresenta a influência da concentração da enzima no rendimento do óleo de buriti.

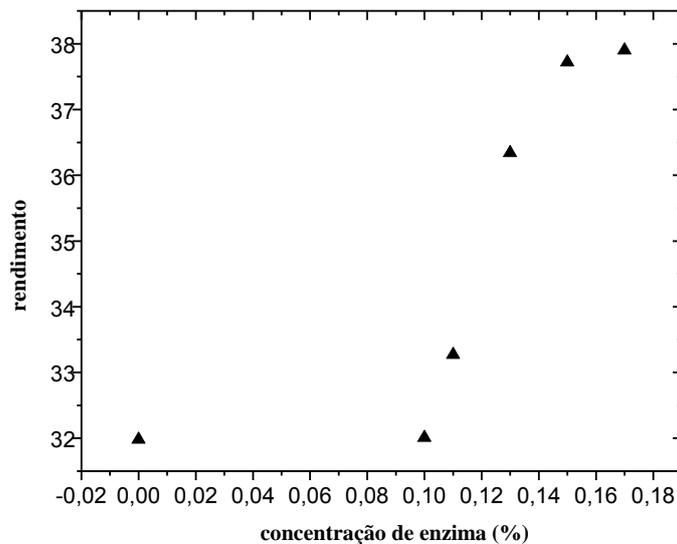


Gráfico 5.3: Influência da concentração da enzima no rendimento da extração

Como se pode observar no gráfico 5.3, a adição de enzimas antes da etapa de prensagem promoveu um aumento de até 18 % no rendimento de extração.

O rendimento máximo foi obtido quando se adicionou 0,15% de enzima em relação a massa úmida. Para valores acima, o aumento no rendimento não foi estatisticamente significativo. Em pesquisas realizadas por Najafian *et al.*(2009) para extração aquosa do óleo de oliva, a concentração de enzima teve efeito significativo no rendimento, os aumentos variaram de 0,9% para 2,4%.

Domínguez *et al.* (1996) verificaram que o rendimento foi maior no tratamento enzimático de sementes de girassol, obtendo em cerca de 13% a mais de óleo comparado com amostras não tratadas.

Em trabalho publicado por Mariano *et al.* (2009), o tratamento enzimático da polpa do pequi promoveu a eficiência da extração em cerca de 11% e 20% no processo de extração hidráulica e aquosa, respectivamente.

5.5 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DA TORTA

O gráfico 5.4 mostra os valores de teores de óleo obtidos na torta residual resultante da prensagem da polpa de buriti.

Os resultados obtidos indicam que a quantidade de óleo obtida na torta residual utilizando etanol como solvente no processo de extração na amostra representa em torno de 0,92 a 2,03 %. Como esperado, quanto menor o rendimento de extração maior foi o teor de óleo residual na torta (Gráfico 5.4: TA₁₄₀ e TA₁₄₅).

De acordo com SINGH & BARGALE (2000), em geral, o processo de extração mecânica deixa retido na torta cerca de 8 a 14% de óleo. No entanto, os resultados obtidos encontram-se abaixo dessa faixa, o que demonstra a pouca eficiência da utilização do etanol na obtenção de óleo residual da torta de buriti.

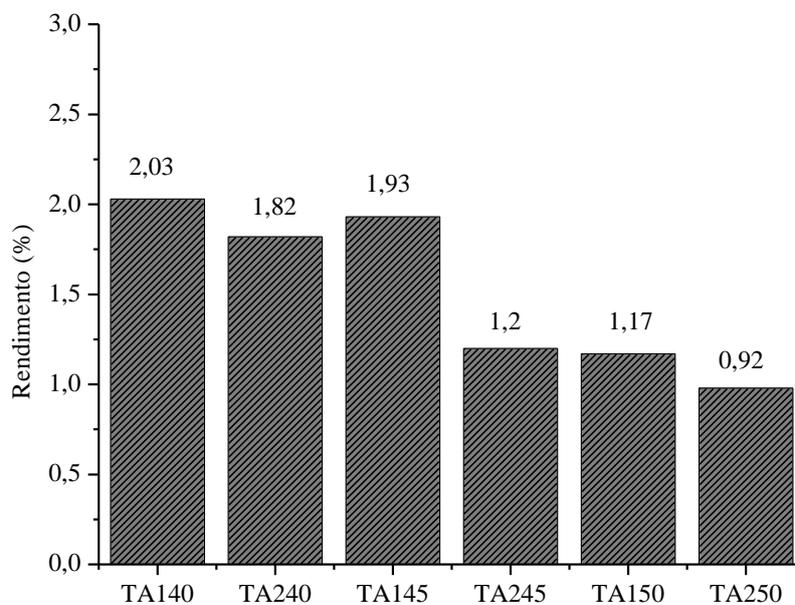


Gráfico 5.4: Teor de óleo da torta residual da polpa de buriti

Legenda: TA140 –Torta obtida da extração por prensagem a frio (polpa seca a 40°C); TA240 – Torta obtida da extração por prensagem a quente (polpa seca a 40°C); TA145 – Torta obtida da extração por prensagem a frio (polpa seca a 45°C); TA245- Torta obtida da extração por prensagem a quente (polpa seca a 45°C); TA150 - Torta obtida da extração por prensagem a frio (polpa seca a 50°C); TA250 - Torta obtida da extração por prensagem a quente (polpa seca 50°C).

5.6 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

O rendimento da extração supercrítica do óleo da polpa de buriti foi de 25,16%. Resultado similar foi reportado por Machado *et al.* (2001) para extração supercrítica com CO₂ do óleo de buriti em leito fixo (21,71%) .

5.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE BURITI

Os resultados do índice de acidez, viscosidade cinemática e índice de saponificação das amostras dos óleos de buriti obtidas em diferentes condições de secagem, prensagem e presença de enzima estão relacionados na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Caracterização físico-química do óleo de buriti

Amostra	Índice de Acidez (mg _{KOH} /g _{óleo})	Viscosidade cinemática (Cp)	Índice de Saponificação (mg _{KOH} /g _{óleo})
A ₁ 40	2,54	45,69	193,73
A ₂ 40	2,53	43,36	128,57 *
A ₁ 45	2,55	45,33	212,52
A ₂ 45	2,56	45,56	210,45
A ₁ 50	2,15	46,37	211,63
A ₂ 50	2,32	46,14	200,17
A ₃	2,56	46,29	197,02
A _{ES}	12,08	46,62	191

Legenda: A₁40 – óleo de buriti obtido da extração por prensagem a frio (polpa seca a 40°C); A₂40 óleo de buriti da extração por prensagem a quente (polpa seca a 40°C); A₁45 – óleo de buriti obtido da extração por prensagem a frio (polpa seca a 45°C); A₂45- óleo de buriti obtido da extração por prensagem a quente (polpa seca a 45°C); A₁50 - óleo de buriti obtido da extração por prensagem a frio (polpa seca a 50°C); A₂50 - óleo de buriti obtido da extração por prensagem a quente (polpa seca 50°C); A₃- óleo de buriti obtido da extração por prensagem combinada com enzima ; A_{ES} – óleo de buriti obtido da extração supercrítica. * erro experimental

De acordo com teste de Fisher ($p < 0,05$) não houve influência significativa da temperatura de secagem e ou da adição da enzima no índice de acidez, saponificação e viscosidade das amostras de óleo de buriti analisadas.

Aquino *et al.* (2009) verificaram que a secagem da polpa de pequi não influenciou a acidez do óleo para os tratamentos realizados ao sol a 40 °C, enquanto na temperatura de 60°C houve efeito significativo e a diferença de ácidos graxos livres para os dois tratamentos foi relacionada à exposição do pequi a altas temperaturas por um longo tempo.

O óleo de buriti obtido da extração supercrítica apresentou um índice de acidez de 12,08 mg_{KOH}/g_{Óleo}, valor superior aos índices encontrados nas extrações por prensagem. Em trabalhos de Silva *et al.* (2009), reportam um índice de acidez, índice de saponificação correspondentes a 3,12 mg_{KOH}/g_{Óleo}, 192,88 mg_{KOH}/g_{Óleo}, respectivamente. Portanto, os valores de acidez apresentados no presente trabalho foram inferiores, revelando a boa qualidade da matéria-prima e do óleo obtido, exceto no óleo obtido na extração supercrítica com CO₂. Neste caso, o dióxido de carbono supercrítico extrai seletivamente em ordem crescente de solubilidade os ácidos graxos, tocoferóis, mono, di e triglicerídeos. É provável que a extração não tenha sido exaustiva, embora a totalidade dos ácidos graxos tenha sido extraída, o mesmo não pode ser afirmado ao mono, di e triglicerídeos, tal que a composição química do óleo de buriti extraído com dióxido de carbono supercrítico possui uma razão ácidos graxos e triglicerídeos maior que a mesma razão do óleo de buriti contido na polpa.

5.7.1 Viscosidade dinâmica

A tabela 5.4 apresenta as viscosidades das amostras de óleo de buriti analisadas na faixa de temperatura de 25 a 50°C. Como esperado, o aumento da temperatura provoca uma redução sensível na viscosidade dos óleos vegetais. Os resultados observados mostram que há diferenças significativas entre as amostras de acordo com teste de Fisher ($p < 0,05$). Os menores valores foram registrados para amostra A₂40 e A₂45 e os maiores para amostra A₃ e A₂50. A diferença pode está relacionada a umidade e outros componentes, que presentes em diferentes proporções nas amostras podem modificar seus perfis de escoamento.

Tabela 5.4. Viscosidade das amostras de óleos de buriti.

	T (°C)	Amostra A ₁ 40	Amostra A ₂ 40	Amostra A ₁ 45	Amostra A ₂ 45	Amostra A ₁ 50	Amostra A ₂ 50	Amostra A ₃ *
Viscosidade de média (Cp)	25	57,01	48,07	57,81	45,5	59,43	64,11	69,58
	30	45,13	38,59	46,29	36,17	48,31	51,73	54,75
	35	36,63	31,61	37,43	29,23	39,69	41,51	44,52
	40	30,75	26,15	30,77	25,93	32,97	34,19	36,86
	45	25,55	21,58	25,47	19,80	27,43	28,49	30,74
	50	21,76	18,06	21,16	18,65	23,18	23,99	26,26
Ea	KJ/molK	30,88	31,21	31,75	30,04	30,06	31,53	31,16

Legenda: * com adição de enzima; Ea (Energia de ativação)

Os valores de energia de ativação (tabela 6) indicam que amostra A₁45 foi a mais sensível ao aumento de temperatura. Comparando-se com dados da literatura, a energia de ativação dos óleos de buriti é semelhante aos de outros óleos vegetais. No entanto, os valores de viscosidade encontram-se abaixo dos reportados (tabela 5.5).

Tabela 5.5: Viscosidades e energia de ativação de alguns óleos vegetais

T (°C)	Viscosidade (Cp)						
	Amêndoa ²	Buriti ¹	Canola ²	Girassol ²	Macadâmia ¹	Oliva ²	Soja ²
30	----	53,24	----	----	52,76	---	----
35	43,96	----	42,48	41,18	----	46,29	28,63
40	----	35,24	----	----	35,26	----	----
50	26,88	25,14	25,78	25,04	24,72	27,18	23,58
Energia de ativação (KJ/mol.K)	31,7	-----	31,6	30,7	-----	31,9	31,1

Fontes: ¹CERANI *et al.*(2008); ²FASINI *et al.*(2006)

5.8 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE BURITI VIA CROMATOGRAFIA GASOSA

A composição em ácidos graxos do óleo de buriti, determinado por cromatografia gasosa, está listado em percentual na Tabela 5.6, e comparado com valores obtidos em literaturas.

Pode-se observar na Tabela 5.6 que o óleo de buriti obtido neste trabalho apresentou elevado teor de ácidos graxos insaturados (acima de 82%). Como esperado obteve-se maior proporção de ácido oléico (C18:1) seguido do ácido palmítico (C16:0). A fração de ácido oléico detectado (77,06%) é semelhante aos valores encontrados por Albuquerque *et al.*(2003) e França *et al.*(1999), e maior que os ambos os valores descritos na literatura por Tavares *et al.* (2003) e Manhães (2007). Em relação a fração de ácido palmítico determinada por CG, pode-se observar que os valores são menores que os reportados na literatura por Albuquerque *et al.*(2003), França *et al.*(1999), Tavares *et al.* (2003) e Manhães (2007).

Tabela 5.6: Composição em ácidos graxos do óleo de buriti

Ácido graxos	Nº carbonos	Neste trabalho	Tavares <i>et al.</i> (2003)	Manhães (2007)	Albuquerque <i>et al.</i> (2003)	França <i>et al.</i> (1999)
Insaturados						
Oléico	C18:1	77,06	73,5	73,2	76,01	78,73
Linoléico	C18:2	1,58	2,7	2,69	3,16	3,93
Linolênico	C18:3	1,12	2,1	2,17	2,2	----
Araquidônio	C20:4	1,09	----	----	----	----
Eicosenoato	C20:1	0,63	----	----	----	----
Eicosapentaenóico	C20:5	0,57	----	----	----	----
Total		82,05	----	----	----	----
Saturados						
Estearíco	C18:0	1,39	2,1	1,86	2,0	----
Palmítico	C16:0	15,99	18,0	19,31	18,27	17,34
Total		17,38	----	----	----	----

5.9 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DE BURITI

A amostra de óleo de buriti obtido sem tratamento enzimático apresentou um período de indução de 38,97 horas, enquanto que o óleo obtido após hidrólise enzimática apresentou um período de indução correspondente a 23,94 horas. Nos dois casos, os resultados indicam que óleo de buriti obtido por prensagem apresentou elevada estabilidade oxidativa, podendo ser comparados com dados reportados por Sousa *et al.* (2007) para óleos de macadâmia (13,7 a 37,4) e pistache (30,2 a 34,2) obtidos por prensagem. Os resultados confirmam que a elevada percentagem de ácido oléico contribui para a elevada estabilidade oxidativa.

As comparações entre os resultados de estabilidade oxidativa em *Rancimat* para diferentes óleos vegetais é prejudicada pelas diferentes condições analíticas empregadas nos diversos estudos realizados, com temperaturas variando de 90 a 105°C, massas de amostras entre 2 a 12 g e fluxo de ar de 10 a 20L/h (MACIEL JR., 2010).

A estabilidade oxidativa constitui parâmetro global para avaliação da qualidade de óleos e gorduras que não depende apenas da sua composição química e da qualidade da matéria-prima. Reflete também as condições a que foi submetido durante o processamento e armazenamento até o momento em que se realiza a determinação do período de indução (SOUZA *et al.*, 2007).

5.10 IDENTIFICAÇÃO DOS CAROTENOS NO ÓLEO DA POLPA DE BURITI VIA HPLC

A amostra analisada apresenta percentuais semelhantes aos publicados na literatura (Tabela 5.7). Como esperado, o principal carotenóide encontrado no óleo da polpa de buriti é o β -caroteno, correspondendo a 80,29% dos carotenóides totais, enquanto o α -caroteno e γ -caroteno correspondem a 5,26 % e 1,36%, respectivamente. O gráfico 5.5 apresenta o perfil de carotenóides do óleo de buriti, com identificação do tempo de retenção de cada carotenóide.

Tabela 5.7: Comparação do perfil de carotenóides do óleo de buriti com a literatura.

Carotenóides	Este trabalho	Mariah <i>et al.</i> (1989)	Ribeiro (2008)
β -caroteno	80,29	90	76,8
α -caroteno	5,26	----	8,8
γ -caroteno	1,36	----	4,5

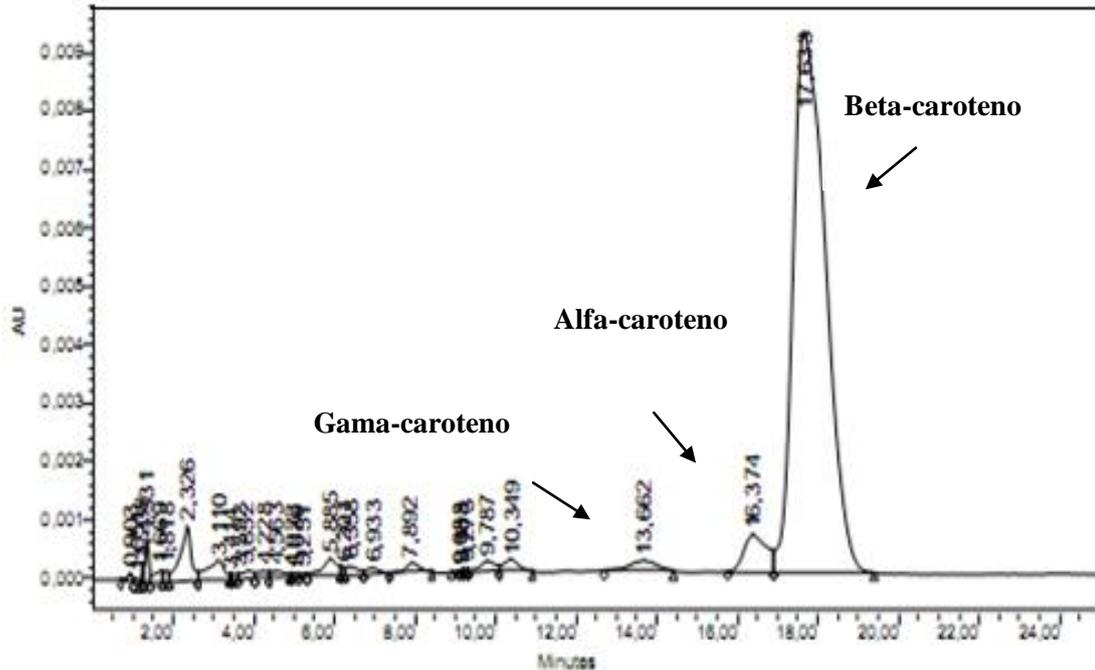


Gráfico 5.5: Perfil de carotenóides do óleo de buriti.

5.11 SOLUBILIDADE DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

A Tabela 5.8 e a gráfico 5.6 mostram os resultados obtidos experimentalmente de solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico. Pode-se observar que a solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico aumenta com o aumento de pressão, mostrando uma reversão a 30 MPa. Este comportamento de reversão no valor da solubilidade de óleos vegetais em dióxido de carbono supercrítico é observado experimentalmente na literatura. O aumento da solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico entre 15 e 25 MPa se deve ao fato do aumento do poder de solubilização/solvatação do dióxido de carbono com o aumento da pressão, mantendo-se a temperatura constante. Ao aumentar-se a pressão do dióxido de carbono, mantendo-se a temperatura constante, aumenta-se a densidade da fase supercrítica, a qual é diretamente proporcional ao poder de solubilização. Os dados de regressão mostram que o coeficiente angular da reta, o qual mede diretamente a solubilidade, é constante. Além do mais, os dados experimentais estão de acordo com os valores de solubilidade de óleos vegetais em dióxido de carbono supercrítico descritos na literatura (SOVOVÁ *et al.*, 2001; MACHADO *et al.*, 2000;

RODRIGUES *et al.*, 2005), o que corrobora para afirmar que o método proposto é adequado para medir a solubilidade de óleos vegetais em CO₂ supercrítico.

Tabela 5.8: Solubilidade experimental do óleo de buriti em CO₂ supercrítico

Sistema/Método	P [MPa]	T [K]	Solubilidade [g _{óleo} /Kg _{CO2}]	R ² [-]
Óleo de buriti / CO ₂	15	333	0,120	0,9972
Método Dinâmico	20	333	0,236	0,9958
	25	333	4,728	0,9999
	30	333	3,630	0,9993

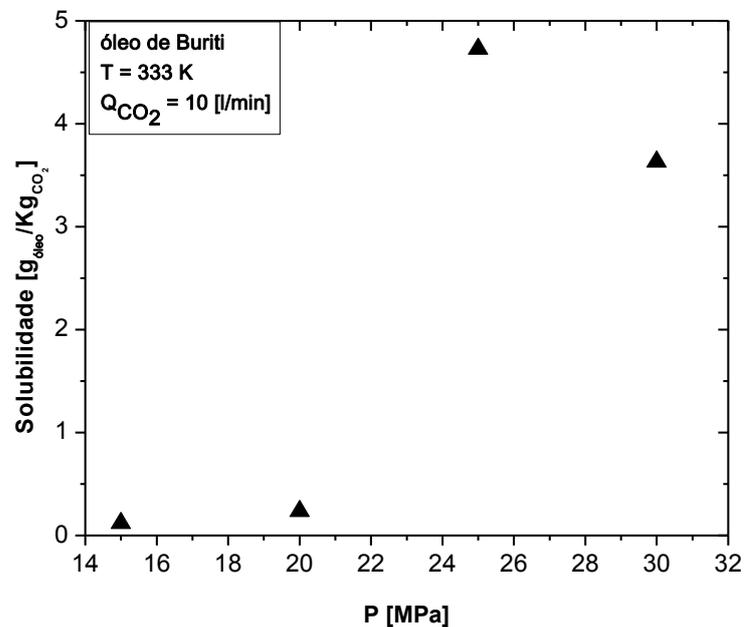


Gráfico 5.6: Solubilidade do óleo de buriti em CO₂ em função da pressão.

O gráfico 5.7 descreve a massa acumulada de óleo de buriti em função do tempo a 30 MPa e 60 °C. Pode-se observar o comportamento linear entre os valores da massa acumulada em função do tempo, o que demonstra e comprova que se atingiu o equilíbrio termodinâmico, fato este comprovado pelo valor constante da concentração de óleo de buriti na fase densa. Neste sentido, o coeficiente linear da reta mede diretamente a solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico, uma vez que é conhecida a quantidade de dióxido de

carbono utilizada no intervalo de tempo do processo, multiplicando-se a vazão volumétrica de dióxido de carbono pelo tempo do processo.

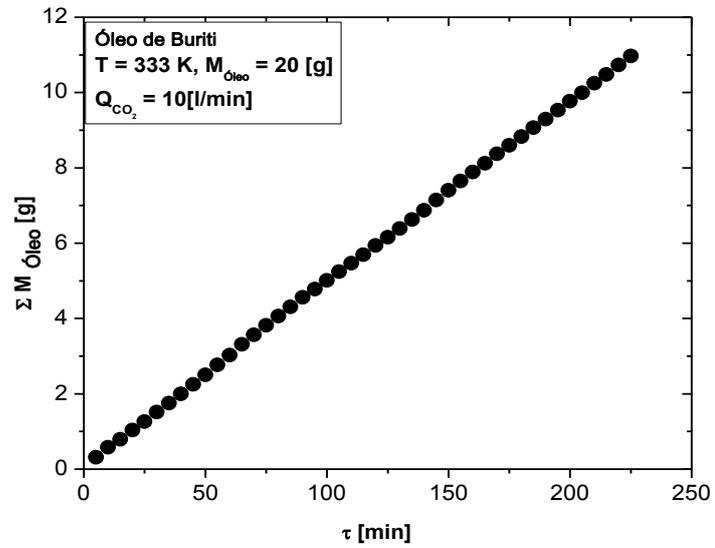


Gráfico 5.7: Massa acumulada de óleo de buriti em função do tempo.

6. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o pré-tratamento enzimático associado ao processo mecânico forneceu resultados promissores, uma vez que se obtiveram maiores rendimentos da extração do óleo, de aproximadamente 18 %, sem comprometer sua qualidade.

Como esperado, o rendimento da extração supercrítica mostrou-se inferior aos rendimentos da extração por prensagem.

As temperaturas de secagem entre 40 e 50 °C não influenciaram no rendimento da extração e na qualidade do óleo obtido.

O método utilizado para medir experimentalmente a solubilidade do óleo de buriti mostrou-se adequado, pois os dados obtidos correspondem aos valores de solubilidade de óleos vegetais em dióxido de carbono supercrítico descritos na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOCS, American Oil Chemists Society. Official methods and recommended practices of the AOCS. Champaign: A.O.C.S., 1998.

ABIOVE, Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Disponível em: http://www.abiove.com.br/palestras_br.html. Acesso em : 2 de março de 2011.

ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; ALCANTARA, P.; MOREIRA, S.G.C. Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil. *Vibrational Spectroscopy*, v. 33, p. 127-131, 2003.

ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. Cerrado: espécies vegetais úteis. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998.

ALMEIDA, S. P.; SILVA, J. A. Piqui e buriti: importância alimentar à população dos cerrados. Brasília: Documentos, p.1-38, 1994.

ARAIN, S., SHERAZI, S. T. H., BHANGER, M. I., TALPUR, F. N., MAHESAR, S. A. Oxidative stability assessment of Bauhinia purpurea seed oil in comparison to two conventional vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancimat methods. *Thermochimica Acta*, 484, p. 1-3, 2009.

AQUINO, L.P.; FERRUA, F. Q; BORGES, S. V.; ANTONIASSI, R.; CORREA, J. L. G. CIRILLO, M. A. Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) na qualidade do óleo extraído. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, v. 29, p. 354-357, 2009.

BARBOSA, R. I.; LIMA, A. D.; MOURÃO JR., M. Biometria de frutos do buriti (*Mauritia flexuosa* L.f. - Arecaceae): estimativas de produtividade de polpa e óleo vegetal em uma área de savana em Roraima (Relatório de pesquisa). Boa Vista: Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), 2009.

BECKER, M. M.; SANTOS, V. R. S.; ADRIANA FLACH, A.; COSTA, L. A. Avaliação do potencial do buritizeiro para produção de Biodiesel no Estado de Roraima. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, São Paulo. Anais eletrônicos. São Paulo: SBC, 2006. Disponível em:

<http://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T1694-1.pdf>. Acesso em: 24 de setembro de 2010.

BHATTACHARJEE, P.; SINGHAL, R. S.; TIWARI, S. R. Supercritical carbon dioxide extraction of cottonseed oil. *Journal Food Engineering.*, v. 79, n.3, p. 892-898, 2007.

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

BRUNNER, G. *Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and Application to Separation Processes*, 1st. Ed. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff., 387p, 1994.

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

CARILHO, E.; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M. Fluidos Supercríticos em Química Analítica. I. Cromatografia com Fluido Supercrítico: Conceitos Termodinâmicos. *Química Nova*, v. 24, n. 4, p. 509-415, 2001.

CAVALCANTE, P. B. *Frutas comestíveis da Amazônia*. 5. ed. Belém: CEJUP/CNPq, 1991. 271p. (Coleção Adolfo Luke).

CERANI, R.; PAIVA, F. R.; GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Densities and viscosities of vegetable oils of nutritional value. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 53, p. 1846-1853, 2008.

CERT, A.; MOREDA, W.; PÉREZ-CAMINO, M. C. Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable Oils. *Journal Chromatography A*, v. 881, p.313-148, 2000.

CHUA, K.J.; MUJUMDAR, A. S.; CHOU, S.K. Intermittent drying of bioproducts-an overview. *Bioresource Technology*, v.90, p.285–295, 2003

COURI, S.; FREITAS, S.P. Aplicação de enzimas na extração aquosa de óleos vegetais. *Ciência de Alimentos avanços e perspectivas*, v.2, p 28-32, 1997.

DOMINGUEZ, H., NÚÑEZ, M. J., LEMA, J. M. Enzymatic pretreatment to enhance oil extraction from fruits and oilseeds: a review. *Food Chemistry*. Amsterdam, v. 49, p. 271-286, 1994.

DOMINGUEZ, H.; SINEIRO, J.; NÚÑEZ, M. J.; LEMA, J. M. Enzymatic treatment of sunflower kernels before oil extraction. *Food Research International*, v. 28, n. 6, p.531-545, 1996.

ESCRICHE, I. J.; RESTREPO; SERRA, J. A.; HERRERA, L. F. Composition and nutritive value of Amazonian palm fruits. *Food and Nutrition Bulletin*, Tokyo, v. 21, n. 3, p. 361-365, 2000.

FASINA, O.O; HALLMAN, M. CRAIG-SCHMIDT, M; CLEMENTS, C. Predicting Temperature-Dependence Viscosity of Vegetable Oils from Fatty Acid Composition. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.83, n.10, p. 899-903, 2006.

FREITAS, S. P.; CABRAL, L.C.; HARTMAN, Leopold. Economic evaluation of soymilk production: comparative study of two process. *Alimentaria (Madrid)*, Madrid- Espanha, v. 281, p. 97-107, 1996.

FREITAS, S. P.; HARTMAN, L.; COURI, S. Alternativa biotecnológica ao uso de solventes orgânicos na extração de óleos vegetais. *Óleos e Grãos*, n. 32, p. 29-32, 1996.

FREITAS, S.P., LAGO, R.C.A., JABLONKA, F., HARTMAN, L. Extraction queuse enzymatique de l'huile d'avocat a partir de la pulp friche. *Revue Française de Corps Gras*, 40(11/12):365-371, 1993.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B.; *Princípios de operações unitárias*. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

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.

HOFFMANM, G. *The chemistry and techonology of edible oils and fats and their high fat products*. London: Academic press, 1989.

GARCÍA-RISCO, M. R.; VICENTE, G.; REGLERO, G.; FORNARI, T. Fractionation of thyme (*Thymus vulgaris* L.) by supercritical fluid extraction and chromatography. *Journal of Supercritical Fluids*. v. 55, p. 949-954, 2011.

GEANKOPLIS, C. J. *Transport processes and separation process principles*. 4ª ed. Prentice Hall PTR, 2003.

GIESE, J. *Fats, Oils, and Fat Replacers*. Food Technology Especial Repot, 1996.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. *Química Nova*, v.28, n. 4. São Paulo, July/Aug, 2005.

GUTIERREZ, L. F.; RATTI, C.; BELKACEMI, K. Effects of drying method on the extraction yields and quality of oils from quebec sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides L.*) seeds and pulp. *Food Chemistry*, v. 106, p. 896-904, 2008.

IEA. Instituto de economia agrícola. Agricultura de alimentos x de energia: impacto nas cotações internacionais. *Análises e Indicadores do agronegócio*, v. 3, n. 1, Jan. 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

ISPN, Instituto Sociedade, População e Natureza, ISPN. Disponível em: www.ispn.org.br/o-buriti-a-palmeira-de-mil-e-uma-utilidades>. Acesso em: 18 de outubro de 2010.

LAGO, R. C. A.; FREITAS, S. P. Extração dos óleos de café verde da borra de café com etanol comercial. *Comunicado Técnico*. 92, Embrapa, dezembro de 2006. ISBN: 01035231.

LANÇAS, F. M. Fluidos Supercríticos: Desenvolvimento de instrumentação para fluidos supercríticos - uma experiência brasileira bem sucedida. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, 2000.

Disponível em:< http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio16/16_fluidos.pdf>. Acesso em: 04 de julho de 2011.

LONGO, N. M. Extração do óleo de soja utilizando etanol como solvente: estudo da cinética da extração. *Iniciação científica*. USP, Fac Zootecnia Engenharia de Alimentos. São Paulo, 2007.

LORENZI, H.; SOUZA, H. M.; COSTA, J. T. M.; CERQUEIRA, L. S. C. de; BEHR, N. *Palmeiras no Brasil: nativas e exóticas*. Nova Odessa: Plantarum, p.352, 1996.

KAJIYAMA, T.; PARK, K. J. Influência da umidade inicial da alimentação no tempo de secagem em secador atomizador. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.10, n.1, p.1-8, 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KHRAL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

MACHADO, N. T.; RUSTER, J.; FRANÇA, L. F.; ARAÚJO, M. E. Supercritical CO₂ Extraction of Buriti (*Mauritia flexuosa*) Oil with Different Fixed Bed. Proceedings of the 4th Brazilian Meeting on Supercritical Fluids, in CD-ROM, Salvador, Bahia, October, 2001.

MACHADO, N. T.; RÜSTER, J.; FRANÇA, L. F.; ARAÚJO, M. E. Measurements and calculations of Buriti (*Mauritia flexuosa*) Oil Solubility in Supercritical CO₂. Proceedings of the 3th Brazilian Meeting on Supercritical Fluids (EBFS), Rio de Janeiro, 2000.

MANHÃES, Luciana Ribeiro Trajano. Caracterização da polpa de buriti (*Mauritia Flexuosa*, Mart.): um potente alimento funcional. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

MARIANO, Renata Gomes de Brito. Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*). 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

MARIATH, J. G. R.; LIMA, M. C. C.; SANTOS, L. M. P. Vitamin A activity of buriti (*Mauritia vinifera Mart.*) and its effectiveness in the treatment and prevention of xerophthalmia. American Journal of Clinical Nutrition, v. 49, n. 5, p. 849-853, 1989.

MARTIN, F. W. Perennial edible fruits of the tropics. United Department of agriculture. Kansas City, 1990.

McMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Principles, methods and applications of the convective drying of foodstuffs. Trans IChemE, v. 77, part. C, 1999.

MONTANO, G. H.; LUH, B. S.; SMITH, L. M. Extracting and refining avocado oil. Food Technology, Chicago, v. 16, n. 2, p. 96-101, 1962.

MOREAU, R.A; JOHNSTON, D. B.; POWELL, M. J.; HICKS, K. B.A. Comparison of Commercial Enzymes for the Aqueous Enzymatic Extraction of Corn Oil from Corn Germ. Journal American Oil Chemists' Society, v.81, p.1071-1075, 2004.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V. *et al.* Introdução à Ciência de Alimentos. Florianópolis: UFSC, 2002.

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais. São Paulo: Ed. Varela, 1998.

NAJAFIAN, L.; GHODVALI, A.; HADDAD KHODAPARAST, M. H.; DIOSADY, L. L. Aqueous extraction of virgin olive oil using industrial enzymes. *Food Research International*, v. 42, p.171-175, 2009.

NUNES, S. P. Produção e consumo de óleos vegetais. *Boletim eletrônico*, n.159, 2007. Disponível em: www.deser.org.br/documentos. Acesso em: 25 de setembro de 2010.

OLIVEIRA, R.F.; OLIVEIRA, W. P; PARK, K. J. Determinação da difusividade efetiva de raiz de chicória. *Eng. Agríc., Jaboticabal*, v.26, n.1, p.181-189, jan./abr. 2006.

OETTERER, M.; D'ARCE, M. A.B.R.; SPOTO, M.H. *Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Barueri-SP: Manole, 2006.

PARMENTIER, M.; GUILLEMIN, S.; BARBAR, R.; LINDER, M. FANNI, J. De nouveaux procédés d'extraction des huiles pour des produits finis de haute qualité. *Oleagineux Corps Lipids*, Edinbourg, v. 11, n. 6, p. 377-380, 2004.

POZO, O. V. C. O pequi (*Caryocar brasiliense*): uma alternativa para o desenvolvimento sustentável do cerrado no norte de Minas Gerais. 1997. 100 f. Dissertação (Mestrado em Administração Rural) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1997.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B.. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. *Revista Analytica*, n. 27, 2007.

REVERCHON, E.; MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *Journal of Supercritical Fluids*. v. 38, p. 146-166, 2006.

RIBEIRO, Bernardo Dias. Aplicação de Tecnologia Enzimática na Obtenção de β -Caroteno a partir de Óleo de Buriti (*Mauritia vinefera*). 2008. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado. (Mestrado em Tecnologia de Processos de Químicos). Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.

RODRIGUES, J. E.; ARAÚJO, M. E.; AZEVEDO, M. F. M.; MACHADO, N. T. Phase equilibrium measurements of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil in supercritical carbon dioxide. *Journal Supercritical Fluids*, v.34, p.223-229, 2005.

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

ROSENTHAL, A.; PYLE L.D.; NIRANJAN, K. Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. *Enzyme Microbiology Technology*, v. 19, p. 402-420, 1996.

ROSSELL, J.B. - Classical analysis of oils and fats. In: HAMILTON, R.J., ROSSELL, J. B. *Analysis of oils and fats*. London: Elsevier, p.1-90, 1986.

SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P. Cerrado: ambiente e flora. Planaltina: EMBRAPA CPAC, p. 556, 1998.

SANTOS, L. M. P.; Nutritional and ecological aspects of buriti or aguaje (*Mauritia flexuosa* Linnaeus filius): a carotene-rich palm fruit from Latin America. *Ecology of Food and Nutrition* 44, p.1-14, 2005.

SANTOS, R. D.; FERRARI, R. A. Extração aquosa enzimática de óleo de soja. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, v.25, n.1, 2005.

SCHNEIDER, Rosana de Cássia de Souza. Extração, Caracterização e transformação do óleo de rícino. 2003. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

SCHWARZBACH, J. Aspectos de segurança relacionados ao hexano na extração de óleos vegetais. *Óleos e Grãos*, São Paulo, Ed. Aspen, mar-abr. p. 27-34, 1997.

SHANLEY Patrícia & Medina Gabriel, *Frutíferas e plantas úteis na vida Amazônica*. Embrapa/CIFOR, Imazon, 2005.

SILVA, F. P. T.; LIBERAL, E. M.; PESSOA, F. L. P. Uso do fluido supercrítico na extração de produtos naturais. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos-SBCTA*. v.31, p.48-61, jan/jun, 1997.

SILVA, S. M.; SAMPAIO, K. A.; TAHAM, T.; ROCCO, S. A.; CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Characterization of Oil Extracted from Buriti Fruit (*Mauritia flexuosa*) Grown in the Brazilian Amazon Region. *Journal American Oil Chemical Chemical Society*. v. 86, p. 611-616, 2009.

SOVOVÁ, H.; KOMERS, R.; KUCERA, J.; JEZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of caraway essential oil. *Chemical Engineering Science*, V.49, n.15, 1994.

SOVOVÁ, H.; MARIE, Z.; MIROSLAV, V.; KAREL, S. Solubility of two vegetable oils in supercritical carbon dioxide, *Journal Supercritical Fluids*, v.20, p. 15–28, 2001.

SOUZA, D. F. S. ; ANTONIASSI, R; FREITAS, S. C; BIZZO, H. R. Estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia e de pistache. *B.Ceppa, Curitiba*, v. 25, n. 1, p. 141-156, 2007.

TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL S.; LAMARDO, L. C. A.; CAMPOS, N. C.; JORGE, L. I. F.; GONZALEZ, E. Composição química e estudo anatômico dos frutos de buriti do Município de Buritizal, Estado de São Paulo, 2003.

VIERA, F. C. V; PIERRE, C. T.; CASTRO, H. F. Influência da composição em ácidos graxos de diferentes óleos vegetais nas propriedades catalíticas de uma preparação comercial de lípase pancreática. IN: VI Congresso Brasileiro de Engenharia química em Iniciação Científica, Campinas, 2005.

USDA. United States Department of Agriculture. Disponível em: <<http://usda.mannlib.cornell.edu/usda/ers/89002/Table47.xls>>, <<http://www.ers.usda.gov/Publications/WRS0801/WRS0801.pdf>>. Acesso em: 05/03/20011.

WEISS, E. A. Oilseed crops. 1ª ed. London: Longman, 1983. cap. 11. Oilseed processing and products, p. 528 – 596. YUYAMA, L. K. O.; YONEKURA, L.; AGUIAR, J. P. L.; SOUSA, R. F. S. Biodisponibilidade dos carotenóides do buriti (*Mauritia flexuosa, L.*) em ratos. *Acta Amazonica*, Manaus, v. 28, n. 4, p. 409-415, 1998.

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

YUYAMA, L. K. O.; YONEKURA, L.; AGUIAR, J. P. L.; SOUSA, R. F. S. Biodisponibilidade dos carotenóides do buriti (*Mauritia flexuosa, L.*) em ratos. *Acta Amazonica*, Manaus, v. 28, n. 4, p. 409-415, 1998.

ZÚÑIGA, M.E.; SOTO, C.; MORA, A.; CHAMY, R.; LEMA, J.M. Enzymic pre-treatment of Guevina avellana mol oil extraction by pressing. *Process Biochemistry*, v.39, n.1, p. 51-57, 2003.

ANEXOS

Tabela A1: Resultados obtidos do processo mecânico de extração do óleo da polpa de buriti avaliando as temperaturas de secagem de 40,45 e 50 °C

Experimento	Massa de polpa úmida (g)	Massa de polpa seca (g)	Massa de óleo (g)	Rendimento (%)
E ₁ 40	450	178,5	52,867	29,61
E ₂ 40	450	172,618	54,061	31,31
E ₁ 45	450	118,5	35,555	30,00
E ₂ 45	450	135,418	43,059	31,79
E ₁ 50	450	132,306	40,435	30,56
E ₂ 50	450	169,268	54,183	32,01

Tabela A2: Resultados obtidos do processo mecânico de extração do óleo da polpa de buriti combinada com pré-tratamento enzimático

Experimento	Massa da polpa úmida (g)	Enzima (mL)	Água destilada (mL)	Massa de polpa seca (g)	Massa de Óleo (g)	Rendimento (%)
A ₀ (controle)	300	-----	10	112,576	36	31,98
A ₁	300	0,30	10	103,502	33,135	32,01
A ₂	300	0,35	10	108,624	36,135	33,27
A ₃	300	0,40	10	107,039	38,897	36,34
A ₄	300	0,45	10	101,23	38,18	37,72
A ₅	300	0,50	10	103,974	39,405	37,90