



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**RECUPERAÇÃO DE TOCOFERÓIS DO DESTILADO
DA DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA.
FRACIONAMENTO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.**

CAMILA ARANTES PEIXOTO
Engenheira de Alimentos

PROF. DR. FERNANDO ANTONIO CABRAL
Orientador

PROF. DR. LUIZ FERREIRA DE FRANÇA
Co-orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

CAMPINAS, 2004.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

P359r Peixoto, Camila Arantes
Recuperação de tocoferóis do destilado da desodorização do
óleo de palma. Fracionamento com dióxido de carbono
supercrítico / Camila Arantes Peixoto. – Campinas, SP: [s.n.],
2004.

Orientador: Fernando Antonio Cabral
Co-orientador: Luiz Ferreira de França
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Tocoferol. 2.Dióxido de carbono. 3. Extração com fluidos
supercríticos. 4. Óleo de palma. Cabral, Fernando Antonio.
II.França, Luiz Ferreira de. III.Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV.Título.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
Orientador

Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira
Membro

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Membro

Prof. Dr. Vivaldo Siqueira Júnior
Membro

Campinas, 2004.

Aos meus pais, Tadeu e Siloá,
e à minha irmã, Lia. Meus
grandes amores.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as bênçãos.

Aos meus pais, Tadeu e Siloá, e à minha irmã, Lia, pelo amor. Vocês são minha maior motivação. Obrigada por me fazerem sentir especial, pelo apoio sem medir esforços. Esta conquista também é de vocês.

Ao Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral, pela valiosa orientação, amizade, incentivo, confiança depositada em mim e no meu trabalho.

À Prof. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira, minha querida amiga Lê, pelas sugestões no trabalho, pela maneira atenciosa como me acolheu.

À Prof. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, pela correção e avaliação do trabalho, e toda equipe do Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA, pela ajuda e prestatividade na realização das análises.

À minha grande amiga Bia e sua linda família, pela amizade e pelo carinho. Vocês são muito especiais.

Aos meus avós, tios, tias, primos e primas, que torceram por mim.

Às amigas: Ana Lídia, Quel, Fer, Renata, Kênia, Carina, Camila e Glória, por se fazerem tão presentes na minha vida.

Ao meu querido Otávio, pelo carinho, pelo cuidado e pela ótima companhia.

Aos amigos: Lucielen, Eliane, Luzinha, Lineu, Luciana, Machadinho, Tati, Marcinha, Veri, Nirse, César, Jack, Olga, Chiquinho, Chris, Rode, Ana Paula, Chrissana, Alexandre, Cintia e Christianne. Quero que saibam que me sinto muito feliz por ter tido a oportunidade de conhecê-los e tê-los como amigos. Contar com a amizade de vocês fez toda diferença nesta etapa. Agradeço pela convivência, pelas risadas e desabafos. Gosto muito de vocês.

Aos professores da FEB, pela torcida e amizade.

Ao Ari, pelo apoio técnico com o equipamento.

Aos colegas do LASEFI, pelo convívio, troca de experiências e parceria.

À AGROPALMA, em especial aos amigos André Gasparini e Homero Sousa, pela preciosa colaboração nas etapas preliminares do trabalho e pela gentileza no envio da matéria-prima.

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Objetivos.....	3
2.1	Objetivos Gerais	3
2.2	Objetivos Específicos.....	3
3	Revisão Bibliográfica.....	4
3.1	O óleo de palma	4
3.2	O destilado da desodorização do óleo de palma (DDOP)	6
3.4	Os tocoferóis.....	8
3.5	Processo de extração com fluido supercrítico	11
3.5.1	O fluido supercrítico.....	12
3.5.2	O princípio do processo.....	13
3.5.3	O CO ₂ como fluido supercrítico	13
4	Material e Métodos.....	16
4.1	Material	16
4.1.1	Matéria-prima	16
4.1.2	Equipamentos e Instrumentos.....	16
4.1.2.1	Sistema experimental	17
4.1.3	Outros Insumos.....	18
4.2	Método	18
4.2.1	Caracterização da Matéria-Prima	18
4.2.2	Procedimento Experimental	18
4.2.3	Ensaio Preliminares	19
4.2.4	Métodos Analíticos.....	20
4.2.5	Cálculo da solubilidade dos componentes totais do DDOP em CO ₂	22
4.2.6	Composição em tocoferóis nos extratos	22
4.2.7	Densidade do dióxido de carbono	22
4.2.8	Cálculo da seletividade do CO ₂ em fracionar tocoferóis.....	23
4.2.9	Análise dos dados de seletividade em função das variáveis T e P	23
5	Resultados e discussão.....	24

5.1	Caracterização da matéria-prima.....	24
5.3	Solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico.....	27
5.4	Seletividade do CO₂ supercrítico para o DDOP	33
6	Conclusão	45
7	Sugestões para trabalhos futuros.....	46
8	Bibliografia.....	47
	Apêndice	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmulas estruturais dos tocoferóis e tocotrienóis.....	9
Figura 2: Diagrama de densidade reduzida versus pressão reduzida para substância pura. Regiões supercrítica e subcrítica indicadas (Fonte: FILIPPI, 1982).	12
Figura 3: Sistema experimental	17
Figura 4: Solubilidade do DDOP em função do tempo.....	27
Figura 5: Solubilidade do DDOP em CO ₂ supercrítico a 60°C	30
Figura 6: Solubilidade do DDOP em CO ₂ supercrítico a 70°C	30
Figura 7: Solubilidade do DDOP em CO ₂ supercrítico a 80°C	31
Figura 8: Solubilidade do DDOP em CO ₂ supercrítico a 90°C	31
Figura 9: Comparação da solubilidade do DDOP em CO ₂ supercrítico em função da pressão, para 60, 70, 80 e 90°C.....	32
Figura 10: Solubilidade do DDOP em CO ₂ supercrítico em função da densidade do CO ₂ .	32
Figura 11: Composição em tocoferóis individuais dos extratos obtidos de DDOP a 60°C em função da pressão.....	35
Figura 12: Composição em tocoferóis individuais dos extratos obtidos de DDOP a 70°C em função da pressão.....	35
Figura 13: Composição em tocoferóis individuais dos extratos obtidos de DDOP a 80°C em função da pressão.....	36
Figura 14: Diagrama da composição em tocoferóis individuais dos extratos obtidos de DDOP a 90°C em função da pressão	36
Figura 15: Seletividade do CO ₂ supercrítico em termos de tocoferóis individuais e totais para o DDOP a 60°C.....	39

Figura 16: Seletividade do CO ₂ supercrítico em termos de tocoferóis individuais e totais para o DDOP a 70°C.....	40
Figura 17: Seletividade do CO ₂ supercrítico em termos de tocoferóis individuais e totais para o DDOP a 80°C.....	40
Figura 18: Seletividade do CO ₂ supercrítico em termos de tocoferóis individuais e totais para o DDOP a 90°C.....	41
Figura 19: Fator de separação do CO ₂ para os tocoferóis totais do DDOP.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Consumo mundial de óleos e gorduras.....	4
Tabela 2: Componentes minoritários do óleo de palma bruto.....	5
Tabela 3: Perda em tocoferóis, por etapa do refino físico, do óleo de palma.....	7
Tabela 4: Especificações e composição em ácidos graxos do DDOP.....	7
Tabela 5: Vantagens e desvantagens do uso de antioxidantes naturais em relação aos antioxidantes sintéticos.....	11
Tabela 6: Equação das curvas padrão e respectivas faixas de concentração em tocoferóis.	20
Tabela 7: Ponto de fusão, índice de iodo e índice de saponificação do DDOP.....	24
Tabela 8: Tocoferóis totais e individuais do DDOP, por CLAE.....	24
Tabela 9: Composição em ácidos graxos do DDOP.....	25
Tabela 10: Solubilidade do sistema DDOP/CO ₂ supercrítico em função do tempo	26
Tabela 11: Solubilidade do DDOP em CO ₂ supercrítico a 60°C.....	28
Tabela 12: Solubilidade do DDOP em CO ₂ supercrítico a 70°C.....	28
Tabela 13: Solubilidade do DDOP em CO ₂ supercrítico a 80°C.....	29
Tabela 14: Solubilidade do DDOP em CO ₂ supercrítico a 90°C.....	29
Tabela 15: Composição em tocoferóis (T), tocotrienóis (T3) e em tocoferóis totais dos extratos (mg.Kg ⁻¹).....	34
Tabela 16: Seletividade do CO ₂ supercrítico para o DDOP em termos de tocoferóis (T) e tocotrienóis (T3) individuais e tocoferóis totais de sua composição.....	38
Tabela 17: Fator de separação do CO ₂ supercrítico para o DDOP em termos de tocoferóis (T) e tocotrienóis (T3) individuais e tocoferóis totais de sua composição.....	42

ABREVIATURAS E SIGLAS

Símbolo	Descrição	Unidade
DDOP	Destilado da Desodorização do Óleo de Palma	
DDOS	Destilado da Desodorização do Óleo de Soja	
f	Função objetiva	-
K	Coeficiente de distribuição	-
M ₀	Massa total de soluto	g
P	Pressão	MPa
T	Temperatura	°C
Tr	Temperatura reduzida	-
V	Volume total de extrato	m ³
V _c	Volume do coletor	m ³
V _e	Volume de extrato usado	m ³
x	Fração mássica da fase líquida	-
Y	Solubilidade	g.Kg ⁻¹
y	Fração mássica da fase gasosa	-
Gregas		
β	Seletividade	-
ρ	Densidade	Kg.(m ³) ⁻¹

RESUMO

O óleo de palma e seus subprodutos são fontes de tocoferóis. Os tocoferóis, por sua vez, são compostos de grande importância para a indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética. Eles agem no organismo como vitaminas lipossolúveis essenciais na nutrição humana por inibirem a formação de radicais livres e seus efeitos nocivos sobre o organismo. Além disso, possuem aplicação tecnológica em alimentos pois são antioxidantes naturais, prevenindo e retardando a rancidez oxidativa dos óleos e também de alimentos com alto teor de lipídios. No refino do óleo de palma, a etapa de desodorização é responsável pela perda em 33% dos tocoferóis totais presentes no óleo, e o destilado formado (DDOP), não tem aplicação tecnológica nem valor comercial. A extração com fluido supercrítico utilizando CO₂ como solvente tem sido considerada como uma alternativa para substituir os tradicionais processos de separação que utilizam solvente orgânico. Com a finalidade de verificar a possibilidade de extração de tocoferóis do DDOP utilizando CO₂ supercrítico, foram realizados neste trabalho experimentos em um sistema de extração na forma estática para obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases deste sistema multicomponente. Foram realizadas medidas de solubilidade nas condições operacionais de 60 a 90°C; 20 a 35MPa e tempo de equilíbrio de 6h, de acordo com os testes preliminares realizados. Foi determinada a composição em tocoferóis individuais e totais dos extratos e feita análise da seletividade do CO₂ supercrítico em separar os tocoferóis do DDOP em função da temperatura e da pressão. A solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico mostrou forte dependência de acréscimos na pressão para cada temperatura estudada. As maiores solubilidades obtidas para o sistema multicomponente foram de 144,85 e 172,19 g/KgCO₂ para as condições operacionais de 80°C e 35MPa e 90°C e 35MPa; respectivamente. O dióxido de carbono comprovou ser efetivo no fracionamento do DDOP. Observou-se que a seletividade do CO₂ supercrítico apresentou valores muito abaixo da unidade, e diminuiu com incrementos nas condições operacionais de temperatura e pressão, o que evidencia que é possível concentrar os tocoferóis na fase pesada mas não recuperá-los do DDOP. Os melhores resultados de seletividade foram obtidos nas condições mais drásticas de temperatura e pressão adotadas, ou seja, para as temperaturas de 80 e 90°C e para as pressões de 30 e 35MPa, tanto para os tocoferóis totais quanto para os individuais. Os compostos δ -Tocotrienol e γ -Tocotrienol foram os menos solúveis e o composto α -Tocotrienol foi o mais solúvel em CO₂ supercrítico.

Palavras chave: tocoferol, dióxido de carbono, extração com fluido supercrítico, óleo de palma.

SUMMARY

The palm oil and its by-products are source of tocopherols. The tocopherols, in turn, are compounds of great importance for food, pharmaceutical, cosmetic industries. They act in the organism as essential liposoluble vitamins in human nutrition inhibiting the formation of free radicals and its harmful effect in the organism. Moreover, in food, tocopherols have technological application because of their action as natural antioxidant, preventing and delaying the oxidation of oils and food with high content of lipids. In the refining of palm oil, the stage of desodorization is responsible for the loss in 33% of the total tocopherols present in the oil, and the formed distilled (PFAD) do not have technological application, nor commercial value. The extration with supercritical fluid using CO₂ as solvent has been considered as an alternative to substitute the traditional processes of separation that use organic solvent. With the purpose to verify the possibility of extraction of tocopherols of PFAD using supercritical CO₂, the experiments were carried out in a static analytical apparatus for the attainment of experimental data of phase equilibria of this multicomponent system. Measures of solubility were carried out in the operational conditions of 60 to 90°C; 20 to 35MPa, and 6 hours of equilibrium time, in accordance with the preliminary tests realized. The composition of the extracts in individual and total tocopherols was determinated and it was analyzed the selectivity of supercritical CO₂ in separate the tocopherols of PFAD in function of the temperature and pressure. The solubility of PFAD in supercritical CO₂ showed high dependence of additions in the pressure for each studied temperature. The higher solubilities gotten for the multicomponent system were 144,85 and 172,19g/Kg CO₂ for the operational conditions of 80°C and 35MPa and 90°C and 35MPa, respectively. The supercritical carbon dioxide proved to be effective in the fractionization of PFAD. It was observed that the values of selectivity of supercritical CO₂ were below the unit and diminished with the increments in operational conditions of temperature and pressure, what evidenced that is possible to concentrate the tocopherols in heavy phase, but not to recover them of PFAD. The best results of selectivity were gotten in the most drastic conditions of temperature and pressure studded, or either, for the temperatures of 80 and 90°C and of pressure of 30 and 35MPa, as much for the total tocopherols, how much for the individuals ones. The compounds δ -Tocotrienol and γ -Tocotrienol were the less soluble, and the compound δ -Tocopherol was the most soluble in supercritical CO₂.

Key words: Tocopherol, carbon dioxide, supercritical extraction, palm oil.

1 INTRODUÇÃO

Nas etapas do refino de óleos são gerados diversos subprodutos (gomas, borra de neutralização, destilado da desodorização) de reduzido valor econômico (WOERFEL, 1981), mas muito interessantes como matérias-primas para a produção de concentrados de compostos de alto valor agregado (PRYDE, 1980), por seu alto conteúdo em tocoferóis totais, como é o caso do destilado da desodorização de óleos vegetais (AUGUSTO, 1988).

Durante os anos de 60 e 70, o uso do destilado da desodorização de óleos vegetais, principalmente o do óleo soja, teve seu ápice por terem sido considerados como fonte de antioxidantes naturais. Entretanto, em 1974-1975 com o aumento dos substitutos sintéticos das vitaminas e dos antioxidantes, o valor do destilado sofreu uma queda substancial. Atualmente há crescente interesse na recuperação dos destilados da desodorização por sua alta concentração em tocoferóis e esteróis, que tem demanda na produção de vitamina E, antioxidantes naturais, hormônios sexuais e outros produtos, e também devido à necessidade de controle da poluição nas unidades fabris de refino de óleos vegetais (GUTFINGER & LETAN, 1974; KEHSE, 1976; FEDELI & GASPAROLI, 1977; GAVIN, 1981).

No processamento de óleos de alta acidez, como é o caso do óleo de palma, o refino físico é o mais empregado para a desacidificação e desodorização do óleo. O refino é conduzido em uma única etapa, gerando o “destilado da desodorização do óleo de palma” (DDOP) como subproduto.

O destilado resultante da desodorização do óleo de soja (DDOS) tem sido comercializado como fonte vitamínica e seu teor de tocoferóis totais está na faixa de 12% (RAMANUTHI, S. & McCURDI, R., 1993). Em uma patente americana, foi descrito um método de extração de tocoferóis do DDOS, usando como solvente o propano na sua temperatura crítica. A mistura DDOS e solvente, quando aquecida até próximo de sua temperatura crítica separava-se em duas fases líquidas, onde uma delas continha o dobro de

concentração em tocoferóis quando comparada à concentração no DDOS original (HICKMAN,1948).

LEE et al. (1991) estudaram um método para extração de tocoferóis do DDOS empregando o CO₂ na faixa de temperatura de 35-70°C com pressão de 200 a 400 bar usando método de batelada em um único estágio. A concentração inicial dos tocoferóis de 13% subiu para 40%. Os autores ressaltaram a necessidade do emprego de múltiplos estágios em contracorrente para otimizar o processo de extração empregado.

Apesar da crescente demanda pelo óleo de palma e de sua crescente aplicação nas indústrias alimentícias, sendo considerado mundialmente como a maior fonte natural de vitamina A, o subproduto resultante da desodorização deste óleo (DDOP) ainda não é utilizado para fins comerciais ou nutricionais, como o que acontece com o óleo de soja.

A produção de concentrados de compostos com propriedades tecnológicas, nutricionais e/ou terapêuticas exige muito das técnicas de separação, especialmente a de purificação, devido à rigorosa especificação dos produtos comuns nos setores alimentício, farmacêutico e cosmético, obrigando freqüentes evoluções nas técnicas de produção e purificação, visando sempre obter produtos de forma econômica e que satisfaçam às exigências de qualidade vigentes (BATISTELA & WOLF-MACIEL, 1996).

Nas últimas décadas, os processos de separação que usam como solvente o dióxido de carbono como fluido supercrítico mereceram destaque especial, pois representam uma alternativa aos processos convencionais de separação de compostos oriundos de materiais biológicos e de interesse na área de alimentos. O produto final obtido por este processo é isento de resíduos de solventes orgânicos, atende às restrições impostas pelos organismos de saúde e é de excelente qualidade. Decafeinação de café (ZOZEL, 1974) e extração de lúpulo (LAWS et al., 1980) são os exemplos mais conhecidos de aplicações comerciais em uso.

Neste sentido, foi objetivo do presente trabalho obter dados de equilíbrio de fases do sistema DDOP e CO₂ supercrítico, visando o fracionamento dos tocoferóis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

- Verificar a viabilidade técnica de se obter frações especiais, ricas em tocoferóis a partir do fracionamento do DDOP usando o dióxido de carbono supercrítico como solvente.
- Correlacionar dados experimentais da seletividade do CO₂ em separar os tocoferóis do DDOP em função da temperatura e pressão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção de dados experimentais do equilíbrio de fases (solubilidade dos componentes totais e dos tocoferóis) da mistura complexa DDOP e dióxido de carbono supercrítico.
- Correlacionar a seletividade do CO₂ para as principais frações dos tocoferóis (α -Tocoferol, γ -Tocoferol, β -Tocoferol e δ -Tocoferol) com as variáveis temperatura e pressão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O ÓLEO DE PALMA

O óleo de palma é um importante óleo refinado predominantemente consumido na Ásia. Desde 1995, o óleo de palma tem sido o segundo óleo mais consumido no mundo, aproximadamente 16,4 milhões de toneladas foram consumidas em 1997 e as previsões indicam que o óleo de palma será o mais importante óleo refinado, sendo a Malásia e a Indonésia as maiores áreas produtoras (SENG, 1998). A Tabela 1 ilustra o consumo mundial de óleos e gorduras, ranking atualmente liderado pelo óleo de soja, seguido do óleo de palma. Na forma de óleo bruto ou refinado fisicamente, bem como de seus derivados básicos, oleínas e estearinas, o óleo de palma é utilizado em produtos alimentícios como também em produtos industriais que precisam ser enriquecidos em carotenóides ou tocoferóis (QUIJANO, 1994).

Tabela 1: Consumo mundial de óleos e gorduras

Fonte – Óleo / Gordura	Consumo (%)
Soja	29
Palma	21
Canola	15
Milho	1
Amendoim	6
Algodão	6
Coco	4
Oliva	3
Palmiste	3
Peixe	2

Fonte: USDA, 1995

O óleo de palma bruto (conhecido popularmente como óleo de dendê), é obtido por processo industrial de prensagem da polpa do fruto da espécie *Elaes guineensis*. A composição típica do óleo de palma bruto é de 87 a 92% de triacilgliceróis, 3 a 8% de diacilgliceróis, 0 a 0,5 % de monoacilgliceróis, 1 a 5% de ácidos graxos livres e de 2% de

componentes menores. Esta fração de componentes menores contém: carotenóides, tocoferóis, tocotrienóis, esteróis, fosfolipídios, glicolipídios, hidrocarbonetos terpênicos e alifáticos e outros traços não identificados, como ilustra a Tabela 2. Dentre eles os mais importantes são os carotenóides e os tocoferóis, por possuírem importantes propriedades fisiológicas entre elas a ação vitamínica e antioxidante dos tocoferóis e tocotrienóis (FRANÇA,1999).

Tabela 2: Componentes minoritários do óleo de palma bruto

Componentes	mg.Kg⁻¹
Carotenóides	500 – 700
Tocoferóis e tocotrienóis	600 – 1000
Esteróis	326 – 527
Fosfolipídios	5 – 130
Alcool triterpeno	40 – 80
Metil esteróis	40 – 80
Esqualeno	200 – 500
Álcoois alifáticos	100 – 200
Hidrocarbonetos alifáticos	50

Fonte: CHOO, 1994

Segundo CHOO (1994), a composição química do óleo de palma e a estrutura de seus lipídios lhe dão uma grande versatilidade, resultando na facilidade de ser fracionado em lipídios ricos em componentes saturados (estearinas) e lipídios ricos em componentes insaturados (oleínas). Ao se considerar a utilização do óleo de palma é preciso não esquecer os subprodutos gerados em sua obtenção e processamento complementar, tais como: óleo de palmiste, carotenóides, tocoferóis e glicerina, que têm um campo de utilização muito amplo.

O óleo de palma é extraído de forma natural por prensagem mecânica (sem solventes) e refinado de forma física (por destilação) sem uso de produtos químicos. Da polpa do fruto é extraído o óleo de palma, da amêndoa é extraído o óleo de palmiste. Devido à composição peculiar do óleo de palma, com aproximadamente 50% de ácidos graxos saturados e 50% de ácidos graxos insaturados, pode ser fracionado de forma natural,

dispensando a hidrogenação. A grande variedade de frações obtida do óleo de palma por simples resfriamento e filtração amplia sua utilização em produtos como frituras, margarinas, extrusados, balas, biscoitos e produtos de panificação (TOP, 1995).

3.2 O DESTILADO DA DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA (DDOP)

O óleo de palma é refinado fisicamente e tal processo envolve degomagem e branqueamento, seguidos pela desodorização. A etapa de desodorização consiste de uma destilação a alta temperatura e alto vácuo com a finalidade de obter um produto de alta qualidade, o óleo refinado. A estabilidade do óleo é alcançada com a remoção completa dos ácidos graxos livres e das substâncias que conferem odores e sabores desagradáveis ao óleo (DURROW, 1983).

De acordo com DURROW (1983), a etapa de desodorização envolve temperaturas de 210 a 280 °C por períodos de 30 a 120 minutos. Essas variações na etapa de desodorização causam mudanças na composição química do óleo de palma. A Tabela 3 ilustra a perda típica em tocoferóis nas etapas do refino do óleo de palma, em mg.Kg⁻¹ e em porcentagem, de 3 amostras de óleo, em estudo realizado por STAGE (1985). A maior perda em tocoferóis, de 33%, ocorre na etapa de desodorização e os tocoferóis remanescentes são destilados, junto com os ácidos graxos, formando o “destilado da desodorização do óleo de palma” – DDOP.

Tabela 3: Perda em tocoferóis, por etapa do refino físico, do óleo de palma

Etapas do Refino Físico					
	Óleo bruto	Degomagem e Branqueamento		Desodorização	
Amostras	mg.Kg ⁻¹	mg/Kg ⁻¹	Perda (%)	mg/Kg ⁻¹	Perda (%)
1	841	836	0,60	554	33,73
2	811	727	10,40	548	24,6
3	892	838	6,10	503	40,0
Média	848	800	5,66	535	33,12

Fonte: STAGE, 1985

O destilado formado, o DDOP, possui especificações e composição em ácidos graxos retratadas na Tabela 4:

Tabela 4: Especificações e composição em ácidos graxos do DDOP

Ponto de fusão	45-48,5°C
Índice de iodo	48-56
Índice de saponificação	204-210
C14:0	1%
C16:0	43-48%
C18:0	3-5%
C18:1	40%
C18:2	10%

Fonte: GUNSTONE, 1987

3.3 OS ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos graxos são importantes matérias-primas nas indústrias cosmética e farmacêutica. Uso particular é feito dos ácidos graxos palmítico, esteárico, mirístico e ácidos graxos de cadeia curta. Para a indústria cosmética os derivados do ácido palmítico são os mais interessantes. O ácido palmítico é processado a palmitato de isopropil e nessa forma é usado em óleos de banho, condicionadores para cabelo, creme para as mãos, loções e pós para pele. Um outro derivado do ácido palmítico é o 2-etil hexil palmitato, que encontra aplicação nos cosméticos por ser emoliente, ter cheiro agradável e solubilidade adequada para este fim. Ele também é usado em cremes para a pele, loções, óleos de banho, desodorantes e maquiagem. Ésteres de sorbitol de monopalmitato encontram aplicação nas indústrias farmacêutica e cosmética em cremes finos, loções, germicidas, óleos, antibióticos, hormônios, vitaminas e supositórios (KALUSTIAN, 1985).

3.4 OS TOCOFERÓIS

O termo “tocoferol” é atualmente um termo genérico incluindo vários compostos que apresentam atividade vitamínica E. São homólogos derivados da estrutura 6-hidroxicromanol e são classificados em 2 grupos: tocoferóis e tocotrienóis, todos com diferentes atividades biológicas próprias. Os tocoferóis caracterizam-se pela saturação da sua cadeia lateral, que consiste em 3 unidades isoprenóides, enquanto os tocotrienóis possuem duplas ligações nas posições 3, 7 e 11 da cadeia isoprenóide lateral, como demonstrado na Figura 1 (BOURGEOUS, 1992). A atividade biológica dos 8 homólogos varia de acordo com o número e a posição dos grupos metila no anel cromanol e com a configuração nos carbonos assimétricos da cadeia lateral (EITENMILLER, 1997).

Os tocoferóis estão presentes em óleos, sementes, folhas e outras partes verdes de plantas superiores. O α -tocoferol é encontrado principalmente dentro dos cloroplastos, enquanto os demais homólogos estão fora deles (HESS, 1993). Os tocotrienóis, ao contrário não se encontram nas partes verdes, e sim no germe e farelo de cereais (COMBS, 1992). O óleo de palma e o óleo de milho são os óleos comestíveis

produzidos comercialmente que fornecem quantidades apreciáveis de tocotrienóis (ONG, 1993).

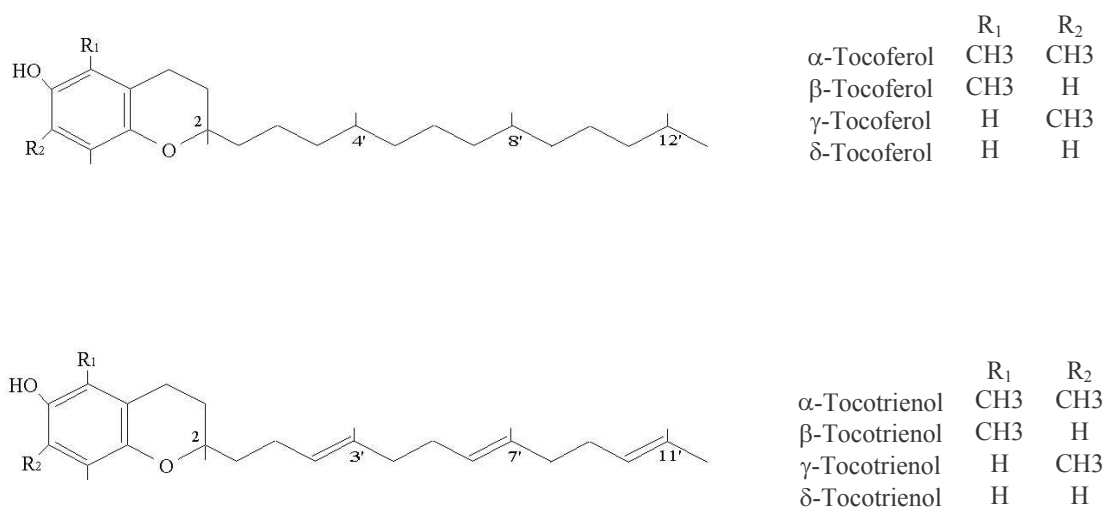


Figura 1: Fórmulas estruturais dos tocoferóis e tocotrienóis

Os tocoferóis e tocotrienóis são reconhecidos por sua efetiva inibição da oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos (OSKI, 1980; BURTON et al., 1983; BURTON & TRABER, 1990; SIES & MURPHY, 1991; VanACKER et al., 1993). Apesar de ser universalmente aceito que o α-Tocoferol é o antioxidante mais eficiente e homólogo da vitamina E *in vivo*, existem sempre divergências sobre sua eficiência absoluta ou relativa *in vitro*, principalmente quando comparado com γ-Tocoferol (KAMAL-ELDIN & APPELQVIST, 1996). Os tocotrienóis, apresentam, também, propriedades antioxidantes, têm sido citados em recentes pesquisas como eficientes na prevenção de doenças cardiovasculares e algumas formas de câncer (EITENMILLER, 1997; TOMEU et al., 1995; QURESHI et al., 1997).

Pode-se considerar que a capacidade antioxidante segue a seguinte ordem decrescente: γ->δ->β->α-Tocoferol (CHOW & DRAPER, 1974; BAUERNFIELD, 1980), enquanto a atividade vitamínica decresce de α->β->γ->δ-Tocoferol (YUKI, 1978, BOURGEOUS, 1992).

Os tocoferóis têm adquirido importância considerável nas indústrias cosméticas, farmacêuticas e alimentícias. Na indústria cosmética, os tocoferóis são usados em fluidos condicionantes para cabelos, xampus, cremes para a pele e outros produtos; na indústria farmacêutica, são utilizados na manufatura de tabletes vitamínicos e em produtos alimentícios que são empregados como suplementos em vitamina E, mas a principal aplicação dos tocoferóis é como antioxidante na indústria alimentícia (MACHADO,1998).

Em humanos, os tocoferóis acentuam a atividade da vitamina A prevenindo sua oxidação no trato intestinal. Ao nível celular, os tocoferóis protegem as membranas celulares e subcelulares da deterioração por catalisação de radicais livres que contêm oxigênio. Na ausência dos tocoferóis, os radicais livres catalisam a peroxidação de ácidos graxos poliinsaturados que constituem os componentes estruturais das membranas, esta reação leva ao desenvolvimento de uma estrutura celular anormal e ao comprometimento da função celular. A habilidade dos tocoferóis em evitar tal destruição sugere que eles possam eventualmente ser úteis em prevenir condições associadas à destruição de radicais livres, tais como envelhecimento, efeito de toxinas ambientais e desencadeamento de algumas formas de carcinogênese (MAHAN & ARLIN, 1996).

Segundo MAHAN & ARLIN (1996), os tocoferóis agem nos alimentos para evitar a peroxidação de ácidos graxos poliinsaturados. Eles interrompem a reação em cadeia desenvolvida em alimentos com alto teor de lipídios em contato com O₂ atmosférico. Quando essa reação ocorre, há a formação de produtos como: aldeídos, ácidos, cetonas e álcoois, que conferem sabor e odor desagradáveis ao alimento.

Os tocoferóis possuem aplicação tecnológica em alimentos como antioxidantes naturais, principalmente em: óleos vegetais, pescados, alimentos desidratados, massas alimentícias, batatas fritas e em alimentos com alto teor de lipídios de uma forma geral. E embora eficazes, os antioxidantes sintéticos não são universalmente aceitos devido ao fato de sua segurança não estar totalmente comprovada (SCHULER, 1990).

Os aditivos naturais para alimentos, incluindo os antioxidantes, são mais aceitos pelos consumidores, pois estes, geralmente associam produtos naturais ao risco de

toxidez em comparação aos sintéticos. A tabela 5 resume as principais vantagens e desvantagens do uso de antioxidantes naturais em relação aos antioxidantes sintéticos (VALENZUELA & NIETO, 1996).

A dosagem normalmente empregada para atingir a ação antioxidante ideal não confere odor, cor ou sabor estranho ao produto final. Como antioxidante, os tocoferóis apresentam uma certa vantagem com relação aos similares sintéticos com relação à estabilidade ao calor, pois não são voláteis ou destilados pelo vapor nas condições normais de cozimento dos alimentos (ALMEIDA, 2000).

Tabela 5: Vantagens e desvantagens do uso de antioxidantes naturais em relação aos antioxidantes sintéticos

Antioxidantes Sintéticos	Antioxidantes Naturais
Baixo Custo	Alto custo
Amplo espectro de uso	Uso mais restrito
Atividade de média a alta	Ampla faixa de atividade
Maiores cuidados sobre segurança de uso	Considerados inócuos
Baixa solubilidade em água	Amplo espectro de solubilidade
Decréscimo de interesse	Aumento de interesse

Fonte: VALENZUELA & NIETO, 1996

De acordo com ALMEIDA (2000), os métodos mais usados para a obtenção de concentrado de tocoferóis em óleos vegetais são: (1) Os Tratamentos Químicos – Esterificação, Processos com uréia e Saponificação; (2) As Extrações Fracionadas – Extração Líquido-Líquido, Cristalização Fracionada, Destilação Molecular e Extração Supercrítica; (3) A Cromatografia e (4) a combinação de várias técnicas.

3.5 PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

3.5.1 O FLUIDO SUPERCRÍTICO

Obtemos um fluido supercrítico quando elevamos uma substância (líquido ou gás) a condições acima de seus pontos críticos de temperatura e pressão. É um estado intermediário em que o fluido se encontra, entre o líquido e o gás. A temperatura crítica de um gás é aquela temperatura acima da qual o gás não pode mais ser liquefeito, não importando a quanto se eleve a pressão. Na região supercrítica somente uma fase existe, o fluido supercrítico (BOTT, 1982).

A Figura 2 ilustra a região de interesse das propriedades de transporte para uma substância pura em termos de pressão reduzida, temperatura reduzida e densidade reduzida. A região supercrítica está situada acima da pressão reduzida de 1,0 e acima da temperatura reduzida de 1,0. A região representada no intervalo de temperatura reduzida acima 0,95 e abaixo de 1,0 é definida como “subcrítica” e possui propriedades de transporte aproximadas aos fluidos supercríticos (FILIPPI, 1982).

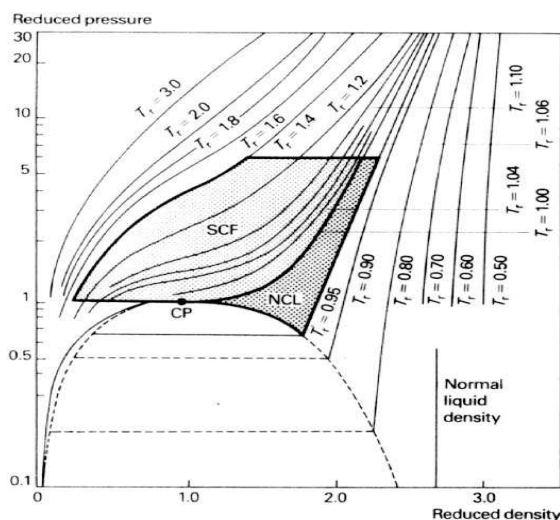


Figura 2: Diagrama de densidade reduzida versus pressão reduzida para substância pura. Regiões supercrítica e subcrítica indicadas (Fonte: FILIPPI, 1982).

De acordo com BOTT (1982), ocorre um rápido e significativo aumento na densidade da substância somente acima da sua temperatura crítica, entretanto, para altos valores de T_r (temperatura reduzida), é necessário uma variação considerável de pressão para que se produza mudança substancial na densidade, o que pode ser verificado na Figura

2. E como, das propriedades de transporte, a densidade é o principal parâmetro de interesse nos processos de separação, é interessante selecionar temperaturas e pressões apropriadas para que os processos de extração não sejam realizados empiricamente.

3.5.2 O PRINCÍPIO DO PROCESSO

O processo de extração supercrítica consiste de duas etapas: a primeira é a extração de material solúvel de uma matriz insolúvel, e a segunda a separação do extrato do solvente. Na extração, o solvente supercrítico distribui-se uniformemente através do leito fixo de extrato e recupera os compostos que possuem afinidade pelo solvente. Os compostos solubilizados no interior da matriz sólida são transferidos por difusão até o seio do solvente supercrítico. A separação ocorre quando a mistura extrato/solvente é removida do extrator até o coletor (BRUNNER, 1994).

3.5.3 O CO₂ COMO FLUIDO SUPERCRÍTICO

Através de uma gama de solventes que podem ser utilizados como fluidos supercríticos nas extrações supercríticas, alguns se encontram em condições razoáveis de aceitação, mas não são adotados, pois em muitos casos requerem manuseio especial, não sendo compatíveis com o processo de purificação. O resultado é que o dióxido de carbono tornou-se popular pelo seu baixo custo, confiabilidade e segurança, não deixando traços no produto nem tampouco nas colunas e capilares dos equipamentos (SMITH, 1999).

O CO₂ é o fluido mais utilizado em extração supercrítica por ser de fácil manipulação, possuir temperatura e pressão crítica de 31,1 °C e 73,8 bar, respectivamente, ser um bom solvente e ser miscível em outros solventes, não ser tóxico, ser inerte, não inflamável, não corrosivo e ter custo moderado. O dióxido de carbono é um fluido de baixa polaridade, sendo assim inviável sua aplicação em compostos mais polares, mas a adição de um solvente orgânico pode agir significativamente e favorecer a extração de compostos com esta característica (STAUAB, 1997).

3.5.4 OS DESTILADOS DA DESODORIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E O CO₂ SUPERCRÍTICO

Nos problemas de reais separação, são de grande importância dados de equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes. Nos anos passados, grande enfoque foi dado à necessidade de desenvolvimento de um banco de dados termodinâmicos necessário para o estudo da extração e fracionamento de gorduras e compostos à base lipídica com dióxido de carbono supercrítico. Entretanto, estão disponíveis poucos dados na literatura que relacionam o equilíbrio de fases de misturas complexas, como os destilados da desodorização de óleos vegetais, em CO₂ supercrítico. Os dados do equilíbrio de fases são fundamentais pois indicam a composição das fases coexistentes, os coeficientes de distribuição e os fatores de separação, informações de essencial importância para a extração de compostos de interesse presentes em materiais com essa característica (ARAÚJO et al., 2001).

Numa avaliação econômica baseada na concentração de Vitamina E presente no destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), usando CO₂ supercrítico, foram aplicadas condições operacionais de temperatura de 40, 60 e 80°C, e pressão de 90 a 170bar, a um extrator. Os tocoferóis ficaram retidos no extrator e os ácidos graxos foram extraídos no processo, o que agregou valor ao DDOS. Os melhores resultados foram obtidos às condições operacionais mais baixas de temperatura e pressão e o processo se mostrou economicamente viável (MENDES et al., 2001).

Extração com dióxido de carbono supercrítico foi utilizada para otimizar as condições operacionais de enriquecimento do refinado obtido por uma coluna de fracionamento em termos de tocoferóis de DDOS quimicamente modificado, a três níveis de pressão (180-300 bar) e de temperatura (40-60°C). Após a modificação química, o DDOS continha cerca de 90% de ésteres de ácidos graxos, e como estes são mais voláteis que os tocoferóis, foram preferencialmente extraídos. Os mais altos níveis de pressão e temperatura resultaram no aumento da solubilidade dos ésteres de ácidos graxos e no enriquecimento em tocoferóis no refinado (NAGESHA et al., 2003).

Já em outro estudo, também realizado com o DDOS, que tinha como objetivo extrair substâncias de alto valor comercial deste produto, foram adotadas condições que variaram de 50 e 90°C, a 24,1 e 31,0 MPa. Os resultados experimentais

mostraram que os tocoferóis foram extraídos no topo da coluna de fracionamento a 31,0 MPa, 90°C no topo e 70°C no fundo da coluna. Foram recuperados 83,6% dos tocoferóis totais da amostra original (CHANG et al. 2000).

BRUNNER et al. (1990) avaliaram a possibilidade de enriquecer em tocoferóis o destilado da desodorização do óleo de palma (DDOP), utilizando dióxido de carbono supercrítico como solvente, nas condições operacionais de 50 a 90°C e 13 a 25MPa. Os experimentos de equilíbrio de fases e de extração foram realizados com amostras contendo diferentes concentrações em tocoferóis e tiveram como resultado o enriquecimento em ácidos graxos no topo da coluna de fracionamento e em tocoferóis no refinado, nas temperaturas e pressões estudadas.

MACHADO (1998) investigou o enriquecimento em tocoferóis do destilado da desodorização do óleo de palma (DDOP), usando dióxido de carbono supercrítico como solvente em colunas contracorrente. As condições estudadas foram 60, 80 e 100°C e pressões entre 20 e 29MPa. Os experimentos mostraram que os ácidos graxos são enriquecidos no extrato, enquanto os tocoferóis são mantidos no refinado.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 MATÉRIA-PRIMA

O destilado da desodorização do óleo de palma (DDOP), fornecido pela AGROPALMA, foi obtido por processo de destilação (Soft Column, modelo 7578083-80, de 1996), com vapor ($T=270-275^{\circ}\text{C}$), sob vácuo (0,002 bar). Apresenta coloração amarelada, com aparência semi-sólida a 25°C . A amostra recebida foi homogeneizada, subdividida, estocada a -18°C (sob atmosfera de N_2) e liquefeita em banho de aquecimento para utilização nos experimentos.

4.1.2 EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS

- Sistema Experimental para medida da solubilidade em fluido supercrítico; Figura 3.
- Banho de aquecimento com bomba Marconi TE-159;
- Estufa FANEM Modelo 320-SE;
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Perkin Elmer LC 250 com detector de Fluorescência Shimadzu, Merck-Hitachi F-1050, do Laboratório de Óleos e Gorduras DTA/FEA; equipado com detector de fluorescência Shimadzu, Merck-Hitachi F-1050, com excitação a 290nm e emissão a 330nm, e coluna Merk, LiChrosorb Si 60 (250x4,0mm); acoplado ao sistema de integração PEAKSIMPLE.
- Cromatógrafo Gasoso CGC AGILENT 6850 SERIES CG SYSTEM; Coluna Capilar: DB-23 AGILENT (50% cianopropil) – metilpolisiloxano; do Laboratório de Óleos e Gorduras DTA/FEA; acoplado ao sistema de integração AGILENT.

4.1.2.1 SISTEMA EXPERIMENTAL

A Figura 3 mostra de forma esquemática o sistema que foi empregado nas medidas experimentais de equilíbrio. Este sistema foi construído baseado em um equipamento já existente (DEGNAN, et al, 1991), que consta de um cilindro sifonado de CO₂ (1), válvulas (2,9,12,15,17 e 18) tipo agulha da Autoclave Engineers, válvula ante retorno da Autoclave Engineers (4), Manômetros Record (3,10,13), Banho de Refrigeração modelo 12101-30 – Cole-Parmer Instrument Company (6); Cuba termostatzada para aquecimento em aço inox AISI 304 – Suprilab (19), Trocador de Calor (5) e camisa (7). Bomba de alta pressão usada para HPLC modelo AA100S - Eldex, Metering Pump; (8), Bomba Peristáltica Masterflex L/S 77910, Pump system – Cole-Parmer Instrument Company (20), Reservatório (Tanque Pulmão) de aço inox, AISI 316, 500mL – Suprilab (11), Extrator de aço inox AISI 316, 100 mL – Suprilab (14), coletor (16) e coletor de extrato (21).

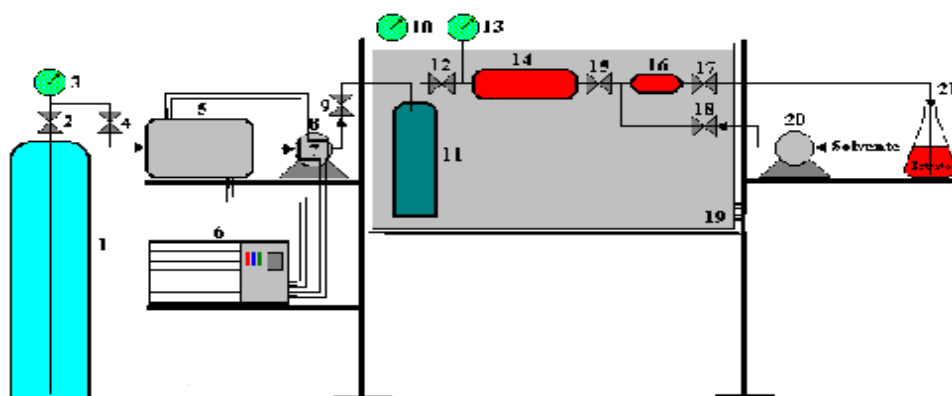


Figura 3: Sistema experimental

4.1.3 OUTROS INSUMOS

- Dióxido de carbono, pureza 99%, White Martins;
- Padrões de tocoferóis, da Merck., cuja composição é de 50mg de α -Tocoferol, 50mg de β -Tocoferol, 50mg de γ -Tocoferol e 50 mg de δ -Tocoferol; e pureza superior a 95%, do Laboratório de Óleos e Gorduras DTA/FEA. Estes padrões foram utilizados na confecção das curvas de calibração usadas na análise de caracterização e para a identificação dos picos nos cromatogramas.
- Padrões de tocotrienóis, TOCOMIN 50%, da Hovid. Amostra extraída e concentrada de frutos da palma, de conteúdo total em Vitamina E mínimo de 50%, constituído por α -Tocoferol (10-14%), α -Tocotrienol (10-14%), γ -Tocotrienol (20-24%) e δ -Tocotrienol (3-6%), do Laboratório de Óleos e Gorduras DTA/FEA. Estes padrões foram utilizados na identificação dos picos nos cromatogramas.

4.2 MÉTODO

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Foram realizadas as seguintes análises para a caracterização da matéria-prima: ponto de fusão, composição em tocoferóis, composição em ácidos graxos, índice de iodo e índice de saponificação.

4.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental consistiu em promover o contato entre 10g do soluto (constituintes do destilado da desodorização do óleo de palma) aderido às esferas de vidro de diâmetro médio de 3mm, e o CO₂ supercrítico, na forma estática, em condições preestabelecidas de temperatura e pressão, até que o sistema atingisse o estado de equilíbrio. A temperatura foi controlada pelo banho termostatzado com indicador de

temperatura (precisão $\pm 1^\circ\text{C}$) (19) e o controle da pressão, pelo acionamento da bomba de alta pressão e manômetros Record (precisão de $\pm 0,5\text{Kgf}.\text{(cm}^2\text{)}^{-1}$) (8), mantendo a válvula (9) aberta e a (15) fechada até que a pressão desejada fosse atingida. Então as válvulas 9 e 12 foram fechadas iniciando o período estático de equilíbrio.

Após 6 horas em equilíbrio, parte do extrato (proveniente do extrator 14) foi transferido ao coletor (16) de volume conhecido (5,2 mL), abrindo simultaneamente as válvulas (12) e (15), de maneira que não se alterasse a pressão no extrator, até que a pressão no coletor (16) e no extrator fosse a mesma. O coletor foi despressurizado abrindo-se cuidadosamente a válvula (17).

Depois da despressurização, a válvula (18) foi aberta e o interior do coletor foi lavado, escoando hexano por meio de uma bomba peristáltica (20). Por fim, o volume do extrato no frasco coletor (21) foi completado para volume desejado num balão volumétrico (V = volume do extrato de óleo em solvente líquido). A massa de amostra coletada em cada experimento esteve relacionada com a densidade do CO_2 supercrítico para cada condição operacional, e variou de 0,1 a 1g.

Foram retiradas duas amostras de cada temperatura e pressão adotadas, sendo que a segunda amostra era retirada 1 hora após à primeira.

A partir do extrato obtido, determinou-se a solubilidade dos componentes totais do DDOP em CO_2 supercrítico. Usando Cromatografia Líquida de Alta eficiência (CLAE) determinou-se a concentração de tocoferóis nos extratos e na amostra original de DDOP. Com estes dados a seletividade do CO_2 supercrítico pôde ser calculada.

4.2.3 Ensaios Preliminares

O tempo de equilíbrio estático (6h) foi determinado em ensaios preliminares. Nestes testes, foi fixada uma temperatura acima da temperatura de fusão do DDOP, e retiradas amostras com os tempos de equilíbrio de 4, 6, 8 e 10 horas, para 4 diferentes condições de pressão. Depois disso, fez-se uma análise da solubilidade para cada tempo de

equilíbrio proposto, verificando a partir de qual deles a solubilidade do DDOP manteve-se em valor praticamente constante.

4.2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

- Composição em tocoferóis: Método AOCS Ce 8-89 (1997), utilizando-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência Perkin Elmer LC 250, com válvula injetora de 20µL, equipado com detector de fluorescência Shimadzu, Merck-Hitachi F-1050, com excitação a 290nm e emissão a 330nm; coluna Merk, LiChrosorb Si 60 (250x4,0mm). Fase móvel hexano:isopropanol (99:1, v/v), com fluxo de 1,1 mL/min. A concentração das amostras de extratos injetadas foi de 0,1g/mL. Os tocoferóis foram quantificados pela relação da área do pico versus a concentração do respectivo tocoferol/tocotrienol, através de curva padrão, nas mesmas condições de operação. O valor encontrado é referente à média de duas injeções.

A Tabela 6 ilustra as equações das curvas padrão utilizadas na calibração do cromatógrafo, bem como a faixa de concentração dos tocoferóis correspondentes a cada uma das curvas.

Tabela 6: Equação das curvas padrão e respectivas faixas de concentração em tocoferóis.

Composto	Curva Padrão*	Concentração (µg/mL)
α-Tocoferol	Y=693,0140.X	1,37-19,25
β-Tocoferol	Y=908,3778.X	0,94-13,27
γ-Tocoferol	Y=945,3201.X	1,07-15,04
δ-Tocoferol	Y=890,5164.X	0,94-13,17

* “Y” é a área do pico e “X” é a concentração de padrão injetado.

- Composição em ácidos graxos: Método AOCS Ce 1-62 (1997), por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos, utilizando-se um cromatógrafo gasoso capilar CGC AGILENT 6850 SERIES CG SYSTEM e coluna capilar DB-23 AGILENT (50% cianopropil) – metilpolisiloxano, de dimensões: 60m, Øint de 0,25mm e 0,25µm filme. Temperaturas empregadas: detector a 280°C; injetor a 250°C; forno a 195°C por 20 minutos, 195-215°C (5°C/min) e 215°C por 16 minutos. Fluxo de hélio a 1,00mL/min. Razão SPLIT de 1:50. Os ésteres metílicos foram preparados segundo MAIA (1992). Injetou-se no cromatógrafo 1µL dos ésteres metílicos. A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos componentes da amostra com os de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos. O valor da medição refere-se à média de duas amostras, contendo duas proporções de ésteres com 1 injeção de cada éster.
- Ponto de fusão: Método AOCS Cc 3-25 (1997). O valor encontrado refere-se à média de duas repetições.
- Índice de iodo calculado: Método AOCS Cd 1c-85 (1997).
- Índice de saponificação calculado: Método AOCS Cd 3a-94 (1997).

4.2.5 CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DOS COMPONENTES TOTAIS DO DDOP EM CO₂

Transferiu-se um volume conhecido do extrato (V_e), proveniente do volume total (V) de extrato obtido, para uma estufa a 105°C por 8 horas e pesou-se a massa final. A solubilidade em massa dos solutos por massa de solução, foi calculada de acordo com a equação [1]:

$$Y = \left[\frac{M_0 \left(\frac{V}{V_e} \right)}{V_c} \right] * \frac{1}{\rho} \quad [1]$$

Onde:

Y = Solubilidade em g solutos / Kg de CO₂

M₀ = Massa total (g) de solutos obtida da alíquota de extrato V_e

V = Volume total do extrato (m³)

V_e = Volume de extrato usado (m³)

V_c = Volume do coletor (m³)

ρ = Densidade do CO₂ (Kg/m³) nas condições operacionais (T,P)

4.2.6 COMPOSIÇÃO EM TOCOFERÓIS NOS EXTRATOS

A quantificação de tocoferóis nos extratos, medida em mg.Kg⁻¹ dos componentes totais do DDOP, realizada através da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), de acordo com metodologia analítica descrita em 4.2.4.

4.2.7 DENSIDADE DO DIÓXIDO DE CARBONO

Como a fase leve do equilíbrio para os sistemas em estudo é pouco concentrada em soluto, pode-se considerar que as propriedades desta fase leve são iguais às

do CO₂. Neste trabalho, a propriedade de interesse é a densidade, portanto a seguinte relação foi adotada:

$$\rho_{leve}(T_1, P_1) \cong \rho_{CO_2}(T_1, P_1)$$

Os valores de densidade do CO₂ nas diferentes condições de temperatura e pressão foram calculados através de um programa computacional (SILVA, 1999) que utiliza a equação de HUANG et al. (1985). Esta equação reproduz valores experimentais da IUPAC (ANGUS et al. 1976).

4.2.8 CÁLCULO DA SELETIVIDADE DO CO₂ EM FRACIONAR TOCOFERÓIS

Mediu-se a efetividade do solvente CO₂ para separar tocoferóis do DDOP pela sua seletividade β , calculada em termos de coeficiente de partição $K_i = y_i/x_i$, em base livre de solvente, conforme apresentado a seguir, na equação [2].

$$\beta_i = \frac{\text{fração (\% peso) de tocoferóis no extrato em base livre de solvente}}{\text{fração (\% peso) de tocoferóis no DDOP em base livre de solvente}} = f(T, P) \quad [2]$$

4.2.9 ANÁLISE DOS DADOS DE SELETIVIDADE EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS T E P

Correlacionou-se empiricamente a seletividade β_i em função das variáveis temperatura e pressão. Valores de seletividade diferentes da unidade ($\beta \neq 1$) indicam a possibilidade de fracionamento. Os valores maiores que a unidade indicam maior concentração do composto em questão no extrato; já valores menores que a unidade indicam maior concentração do composto em questão no refinado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

As características do DDOP de ponto de fusão, índice de iodo e índice de saponificação constam na Tabela 6, e concordam com as especificações da Tabela 4, do item de Revisão Bibliográfica.

Tabela 7: Ponto de fusão, índice de iodo e índice de saponificação do DDOP

Ponto de fusão	45,4°C*
Índice de iodo	51
Índice de saponificação	202

*Valor referente à média de duas repetições

Os resultados obtidos na determinação do teor de tocoferóis totais e individuais estão compilados na Tabela 7. No Apêndice é apresentado um cromatograma obtido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para uma amostra analisada de DDOP.

Tabela 8: Tocoferóis totais e individuais do DDOP, por CLAE

Tocoferóis	mg.Kg ⁻¹ de DDOP	%
Totais	4597,30	100
α-Tocoferol	847,11	18,4
γ-Tocoferol	133,52	2,9
α-Tocotrienol	877,97	19,1
γ-Tocotrienol	1962,54	42,7
δ-Tocotrienol	776,16	16,9

Os tocotrienóis representam 78,7% do total de tocoferóis presentes no DDOP, resultado que já estava previsto, sabido que o óleo de palma é fonte apreciável de tocotrienóis (SUNDRAN et al., 2003).

Para determinação da composição em ácidos graxos do DDOP, utilizou-se cromatografia em fase gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos. A Tabela 9, apresenta os resultados encontrados. Estes concordam com a composição em ácidos graxos da Tabela 4.

Tabela 9: Composição em ácidos graxos do DDOP

Ácidos graxos	Composição em ácidos graxos do DDOP %(m/m)*
Mirístico (C14:0)	1,17
Palmítico (C:16:0)	43,70
Palmitoléico (C16:1)	0,15
Estearico (C18:0)	4,60
Oléico (C18:1)	40,29
Linoléico (C18:2)	9,13
Linolênico (C18:3)	0,40
Araquídico (C20:0)	0,41
Gadoléico (C20:1)	0,15

*Valor referente à média das amostras analisadas em duplicata

5.2 DETERMINAÇÃO DO TEMPO PARA O EQUILÍBRIO - MÉTODO ESTÁTICO

Na determinação do tempo para se alcançar o equilíbrio de fases, fixou-se a temperatura de 60°C, acima do ponto de fusão do DDOP, e realizou-se o cálculo da solubilidade para quatro diferentes condições de pressão - 15, 20, 25 e 30 MPa; nos tempos de 4, 6, 8, e 10 horas. Esta condição estabeleceu a partir de qual tempo os valores de

solubilidade do sistema DDOP/CO₂ supercrítico se reproduziam. A Tabela 9 relaciona os valores de solubilidade encontrados para cada condição analisada.

Tabela 10: Solubilidade do sistema DDOP/CO₂ supercrítico em função do tempo

Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tempo (h)	Solubilidade (g.kgCO₂⁻¹)
60	15	4	20,3
60	15	6	14,7
60	15	8	16,9
60	15	10	15,2
70	20	4	22,6
70	20	6	26,2
70	20	8	20,0
70	20	10	21,6
80	30	4	33,9
80	30	6	31,2
80	30	8	31,7
80	30	10	31,1
90	35	4	52,2
90	35	6	46,5
90	35	8	51,7
90	35	10	49,9

Na Figura 4 são mostrados os resultados encontrados nos ensaios preliminares descritos pela Tabela 10. De acordo com os mesmos, pode-se afirmar que o tempo de 4 horas é suficiente para que o sistema encontre-se em equilíbrio, uma vez que os valores para a solubilidade do sistema variaram pouco significativamente para tempos

superiores 4 horas. Na garantia de que as amostras estivessem sendo retiradas depois de o sistema ter entrado em equilíbrio, foi adotado o tempo de 6 horas para a retirada da primeira amostra, a segunda amostra foi tirada 1 hora depois da primeira.

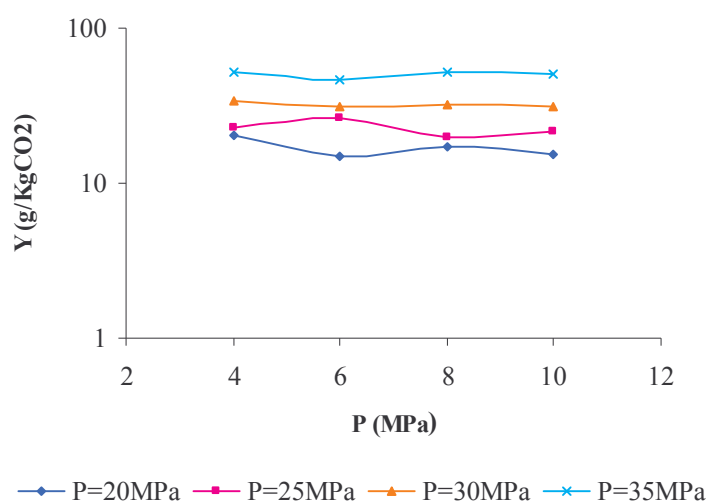


Figura 4: Solubilidade do DDOP em função do tempo

5.3 SOLUBILIDADE DO DDOP EM CO₂ SUPERCRÍTICO

Fixado em 6 horas o tempo de retirada da primeira amostra para os experimentos, estudou-se a solubilidade do sistema DDOP/CO₂ supercrítico. As condições operacionais variaram de 60 a 90°C e de 20 a 35MPa. As Tabelas 11, 12, 13 e 14 relacionam os valores encontrados da solubilidade para cada temperatura e pressão adotadas. Foram retiradas duas amostras de cada ensaio.

Tabela 11: Solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico a 60°C

Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	ρ CO ₂ (kg.m ³ ⁻¹)	Solubilidade (g.kgCO ₂ ⁻¹)	Média	Desvio Padrão
60	20	724,5	23,0	23,7	0,84
60	20	724,5	24,2		
60	25	786,9	33,9	32,6	1,90
60	25	786,9	31,2		
60	30	829,9	46,5	49,1	3,68
60	30	829,9	51,7		
60	35	863,0	65,4	63,6	2,52
60	35	863,0	61,8		

Tabela 12: Solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico a 70°C

Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	ρ CO ₂ (kg.m ³ ⁻¹)	Solubilidade (g.kgCO ₂ ⁻¹)	Média	Desvio Padrão
70	20	660,1	24,6	24,2	0,51
70	20	660,1	23,9		
70	25	737,3	36,7	33,9	3,96
70	25	737,3	31,1		
70	30	788,0	55,1	53,9	1,64
70	30	788,0	52,8		
70	35	826,0	68,1	68,9	1,07
70	35	826,0	69,6		

Tabela 13: Solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico a 80°C

Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	ρ CO ₂ (kg.m ³ ⁻¹)	Solubilidade (g.kgCO ₂ ⁻¹)	Média	Desvio Padrão
80	20	595,34	24,35	26,20	2,62
80	20	595,4	28,06		
80	25	686,7	39,60	35,51	5,73
80	25	686,7	31,46		
80	30	745,5	54,73	55,11	0,55
80	30	745,5	55,50		
80	35	788,6	143,27	144,85	2,24
80	35	788,6	146,44		

Tabela 14: Solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico a 90°C

Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	ρ CO ₂ (kg.m ³ ⁻¹)	Solubilidade (g.kgCO ₂ ⁻¹)	Média	Desvio Padrão
90	20	535,03	39,65	37,80	2,63
90	20	535,03	35,94		
90	25	636,74	37,09	39,50	3,41
90	25	636,74	41,91		
90	30	703,16	75,22	73,99	1,74
90	30	703,16	72,77		
90	35	751,40	178,87	172,19	4,70
90	35	751,40	185,51		

As Figuras 5, 6, 7 e 8 retratam os resultados de solubilidade obtidos nos experimentos realizados a 60, 70, 80 e 90°C; com variação da pressão de 20 a 35MPa; os valores de desvio padrão estão indicados pontualmente para cada condição de pressão. A Figura 9 ilustra um comparativo destes resultados.

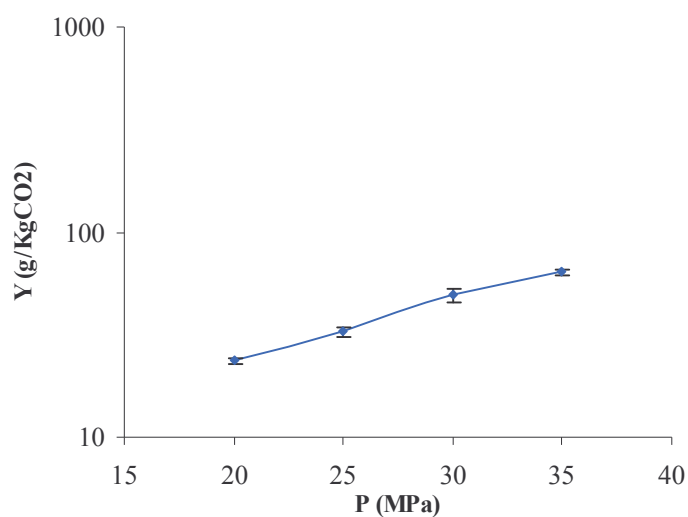


Figura 5: Solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico a 60°C

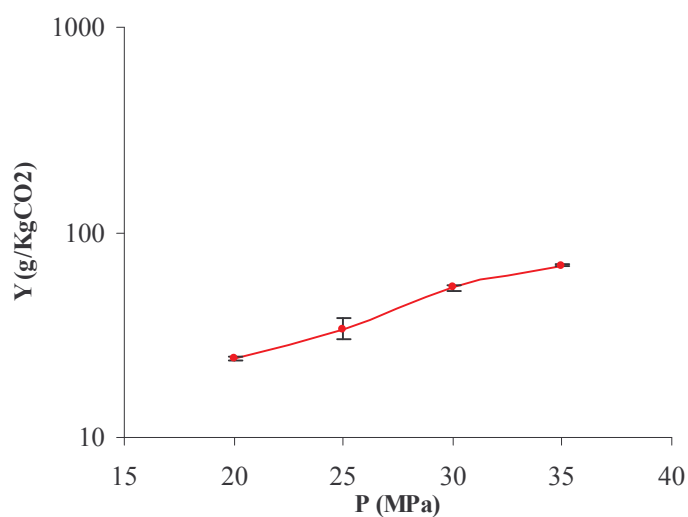


Figura 6: Solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico a 70°C

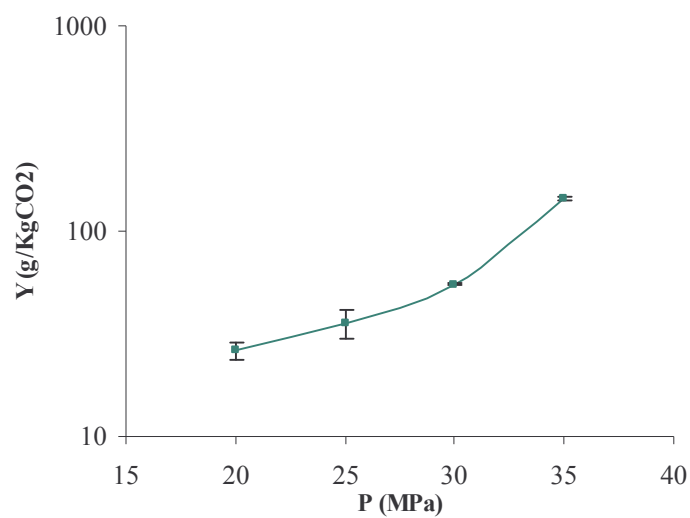


Figura 7: Solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico a 80°C

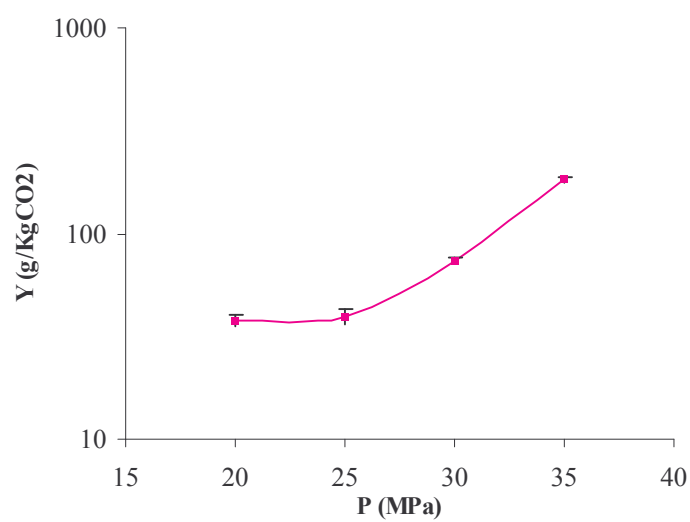


Figura 8: Solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico a 90°C

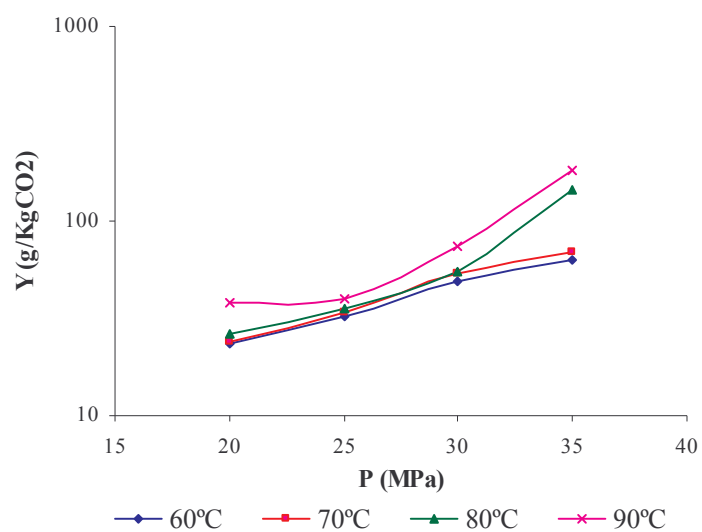


Figura 9: Comparação da solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico em função da pressão, para 60, 70, 80 e 90°C

A Figura 10 retrata os resultados obtidos de solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico em função da densidade do CO₂.

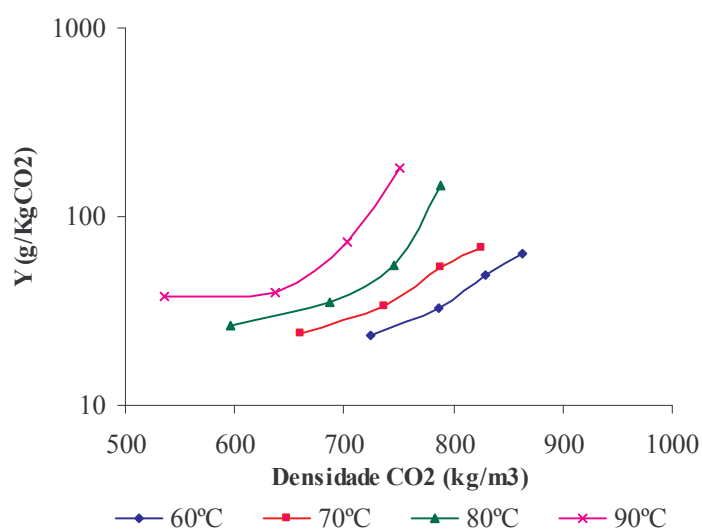


Figura 10: Solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico em função da densidade do CO₂

Os valores de solubilidade do DDOP em CO₂ supercrítico são mais elevados na região em que os valores de pressão variam entre 30 e 35MPa e para valores de temperatura entre 80 e 90°C. A maior solubilidade foi obtida para a pressão de 35MPa e temperatura de 90°C.

Observando o diagrama da solubilidade do DDOP em função da densidade do CO₂ supercrítico pode-se concluir que a temperatura de 90°C é realmente a que fornece maiores valores para a solubilidade do sistema multicomponente. Também é possível observar que para todas as condições de temperatura adotadas houve um aumento da solubilidade com o aumento da densidade do CO₂ e com a temperatura, como mostra a Figura 10, o que comprova que a solubilidade de um composto é dependente da densidade do solvente.

O conhecimento da solubilidade da amostra em estudo é importante para avaliar a viabilidade econômica do processo, visto que quanto maior o seu valor, menor será o consumo de solvente e tempo de extração.

5.4 SELETIVIDADE DO CO₂ SUPERCRÍTICO PARA O DDOP

As amostras dos extratos obtidos nas condições de temperatura e pressão adotadas foram caracterizadas quanto à composição em tocoferóis e tocotrienóis por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e, assim, a seletividade do CO₂ em termos destes componentes puderam ser calculadas. A Tabela 15 apresenta a composição em tocoferóis e tocotrienóis de cada amostra. As Figuras 11, 12, 13 e 14 retratam o comportamento destes resultados. A Tabela 15 mostra os valores de seletividade (β), calculada em termos do coeficiente de partição $K_i = y_i/x_i$, em base livre de solvente.

Tabela 15: Composição em tocoferóis (T), tocotrienóis (T3) e em tocoferóis totais dos extratos (mg.Kg⁻¹)

T(°C)/P(MPa)	α -T	γ -T	α -T3	γ -T3	δ -T3	Totais
60/20	305,3	-	439,8	563,0	198,9	1507,0
60/25	413,9	39,3	541,2	760,0	344,6	2099,0
60/30	924,1	96,6	1317,2	855,4	996,6	4189,9
60/35	458,2	-	1078,5	30,0	-	1566,7
70/20	-	-	441,4	427,5	190,4	1059,3
70/25	-	-	311,4	207,2	70,3	588,9
70/30	103,6	-	236,1	146,2	57,1	543,0
70/35	56,4	-	198,2	103,6	56,4	414,6
80/20	173,8	-	-	121,3	-	295,1
80/25	62,4	-	-	96,5	-	158,9
80/30	51,7	-	245,6	56,5	44,9	398,2
80/35	18,2	-	102,3	-	12,7	133,2
90/20	-	-	202,7	50,1	-	252,8
90/25	216,8	-	161,4	40,1	-	418,3
90/30	37,4	-	129,3	18,5	-	185,2
90/35	15,2	-	150,4	13,6	-	179,2

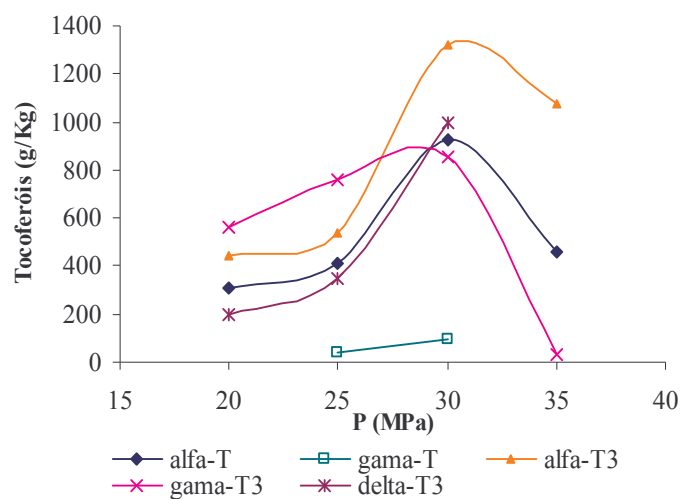


Figura 11: Composição em tocoferóis individuais dos extratos obtidos de DDOP a 60°C em função da pressão

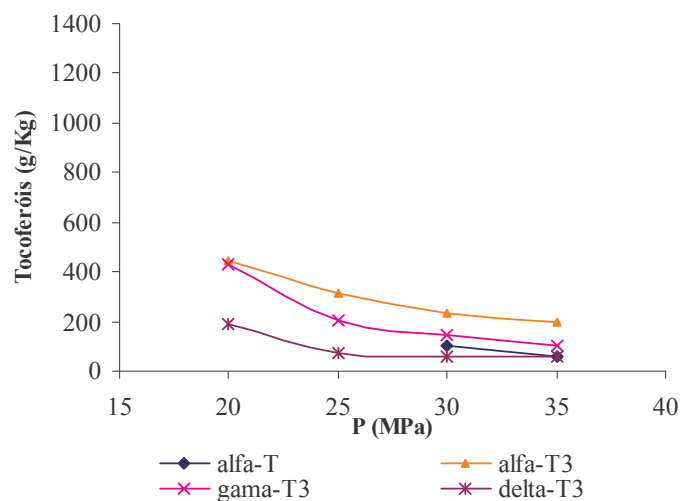


Figura 12: Composição em tocoferóis individuais dos extratos obtidos de DDOP a 70°C em função da pressão

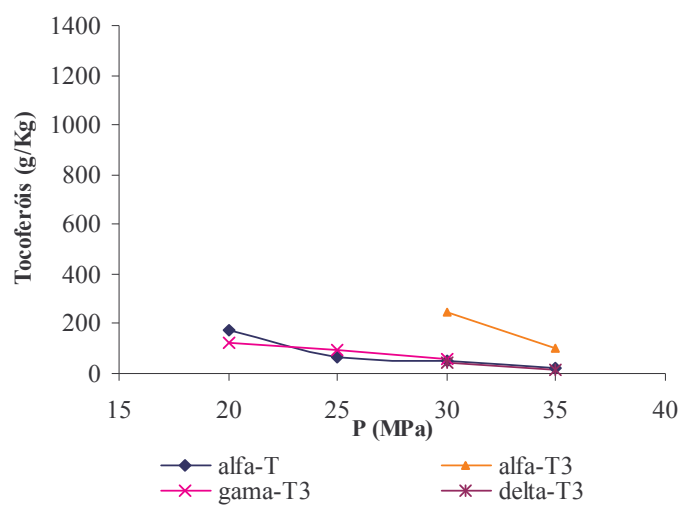


Figura 13: Composição em tocoferóis individuais dos extratos obtidos de DDOP a 80°C em função da pressão

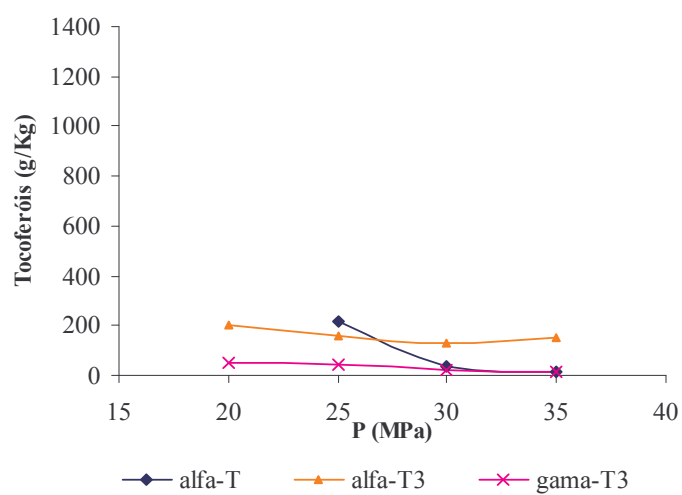


Figura 14: Diagrama da composição em tocoferóis individuais dos extratos obtidos de DDOP a 90°C em função da pressão

Na temperatura de 60°C, foi observada as maiores concentrações em tocoferóis totais na fase leve, como ilustra a Figura 11. Nota-se que a solubilidade dos tocoferóis aumenta em função da pressão nesta temperatura até a pressão de 30MPa, já que para a pressão de 35MPa, os compostos δ -Tocotrienol e γ -Tocoferol já não puderam ser detectados na análise pela Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. À 60°C, o composto α -Tocotrienol foi o mais solúvel em CO₂ supercrítico, seguido do δ -Tocotrienol e do α -Tocoferol, já o composto menos solúvel foi o γ -Tocoferol.

É possível perceber uma semelhança de comportamento dos tocoferóis individuais para as temperaturas de 70, 80 e 90°C, como mostra as Figuras 12, 13 e 14; visto que para estas temperaturas ocorreu um decréscimo gradual em composição dos mesmos em função da pressão. Nas temperaturas de 70 e 80°C foi encontrado, nos extratos, os mesmos tocoferóis individuais: α -Tocotrienol, γ -Tocotrienol, δ -Tocotrienol e α -Tocoferol. Na temperatura de 90°C o composto δ -Tocotrienol já não pôde ser encontrado no extrato.

A Tabela 16 mostra os valores de seletividade (β), calculada segundo a equação [1] em termos de coeficiente de partição $K_i=y_i/x_i$, em base livre de solvente. Valores de seletividade diferentes da unidade ($\beta \neq 1$) indicam a possibilidade de fracionamento. Valores maiores que a unidade indicam maior concentração de tocoferóis, no equilíbrio, na fase leve; já valores menores que a unidade indicam maior concentração de tocoferóis, no equilíbrio, na fase pesada.

Tabela 16: Seletividade do CO₂ supercrítico para o DDOP em termos de tocoferóis (T) e tocotrienóis (T3) individuais e tocoferóis totais de sua composição

T(°C)/P(MPa)	α -T	γ -T	α -T3	γ -T3	δ -T3	Totais
60/20	0,36	-	0,50	0,22	0,26	0,33
60/25	0,49	0,29	0,62	0,28	0,44	0,46
60/30	1,09	0,72	1,50	0,67	1,28	0,91
60/35	0,54	-	1,23	0,55	-	0,34
70/20	-	-	0,50	0,22	0,25	0,23
70/25	-	-	0,36	0,10	0,09	0,13
70/30	0,12	-	0,27	0,07	0,07	0,12
70/35	0,07	-	0,23	0,05	0,07	0,09
80/20	0,21	-	-	0,06	-	0,06
80/25	0,07	-	-	0,05	-	0,04
80/30	0,06	-	0,28	0,03	0,02	0,09
80/35	0,02	-	0,12	-	0,01	0,03
90/20	-	-	0,23	0,03	-	0,05
90/25	0,26	-	0,18	0,02	-	0,09
90/30	0,04	-	0,15	0,01	-	0,04
90/35	0,02	-	0,17	0,01	-	0,04

Este comportamento dos tocoferóis individuais é justificado pelo fato da solubilidade dos mesmos aumentar com aumento das condições operacionais de temperatura e pressão do CO₂ (CORTESI, 1999). Este mesmo comportamento pode ser observado para os ácidos graxos (MAHESHWARI, 1992). Desta forma, sendo o DDOP sobretudo constituído por ácidos graxos, estes se solubilizam mais que os tocoferóis, ocorrendo uma concentração dos tocoferóis na fase pesada e a migração dos ácidos graxos para a fase leve, como pôde ser notado nos diagramas de solubilidade dos tocoferóis em função da pressão em dada temperatura, como ilustra as Figuras 11 a 14. Este fenômeno também ocorreu no estudo realizado por MENDES et al. (2002) com o DDOS (destilado da desodorização do óleo de soja), onde as condições operacionais mais baixas de temperatura e pressão do CO₂ supercrítico forneceram melhores resultados de eficiência em recuperação

em tocoferóis na fase leve do que condições mais drásticas. As Figuras 15 a 18 ilustram o comportamento e a tendência da seletividade do CO₂ supercrítico para as condições analisadas.

Dentre todos os tocoferóis individuais, o δ -Tocotrienol e o γ -Tocotrienol foram os que apresentaram menor solubilidade em CO₂ supercrítico como pode ser visualmente observado nas Figuras 11 a 14, o que indica que os mesmos permaneceram na fase pesada. A seletividade do CO₂ para estes compostos também foram as menores em meio a todos os outros tocoferóis individuais, o que reforça a afirmativa anterior. Já o composto mais solúvel foi α -Tocotrienol, pois mesmo apresentando valores de seletividade inferiores à unidade, como consta na Tabela 16, foi o que apresentou maior valor de seletividade dentre os outros tocoferóis individuais.

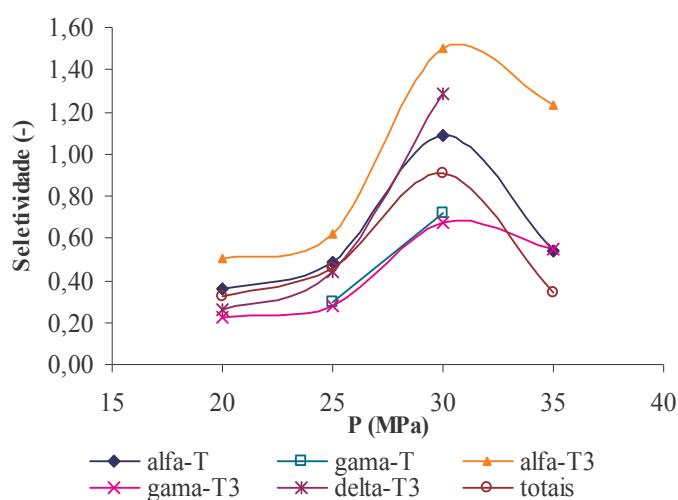


Figura 15: Seletividade do CO₂ supercrítico em termos de tocoferóis individuais e totais para o DDOP a 60°C

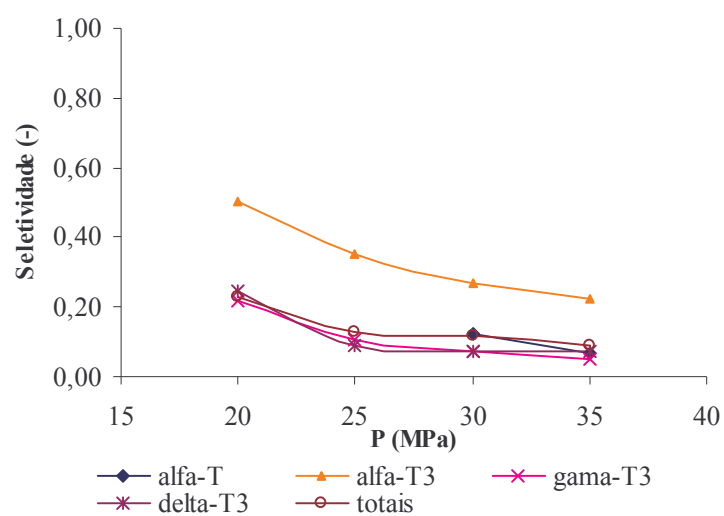


Figura 16: Seletividade do CO₂ supercrítico em termos de tocoferóis individuais e totais para o DDOP a 70°C

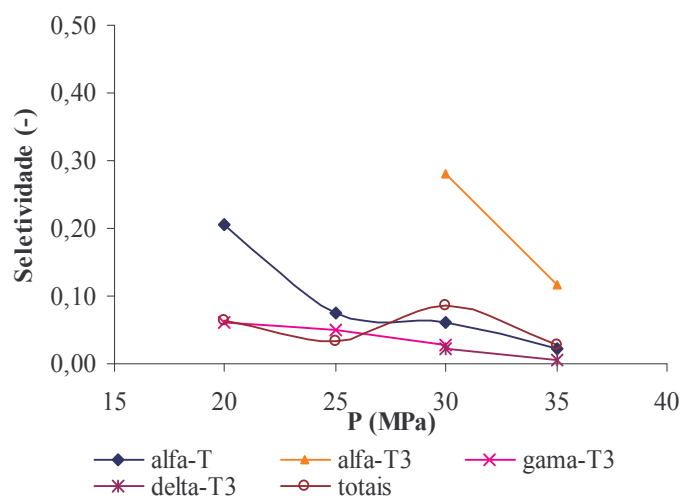


Figura 17: Seletividade do CO₂ supercrítico em termos de tocoferóis individuais e totais para o DDOP a 80°C

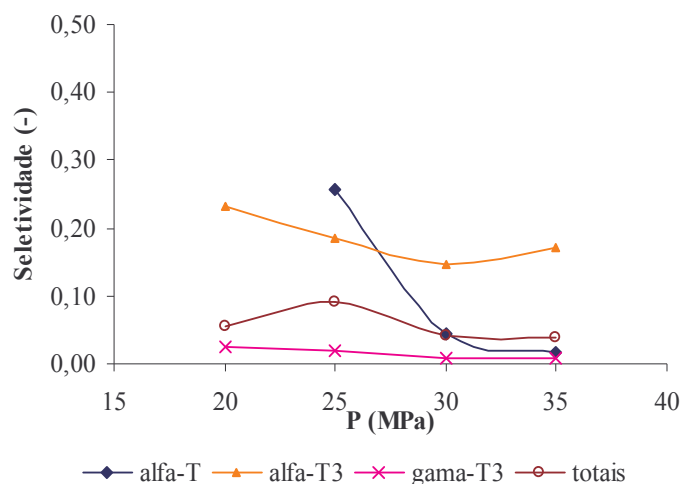


Figura 18: Seletividade do CO₂ supercrítico em termos de tocoferóis individuais e totais para o DDOP a 90°C

Avaliando a seletividade dos tocoferóis individuais e totais, percebe-se que os mesmos tendem a permanecer na fase pesada para as condições de temperatura e pressão adotadas. Somente para os compostos α -Tocoferol, α -Tocotrienol, δ -Tocotrienol, são encontrados valores de seletividade próximos à unidade na condição operacional de 60°C e 30MPa como pode ser observado na Tabela 16. Para demais condições de temperatura e pressão estudadas, a seletividade obtida foi inferior ao valor unitário, indicando a possibilidade de enriquecimento em termos de tocoferóis na fase pesada (DDOP) quanto mais drásticas forem as condições operacionais de temperatura e pressão.

Na temperatura de 70°C a seletividade apresentou perfil decrescente em função da pressão, tanto para os tocoferóis individuais quanto para os totais. A mesma tendência pode ser percebida para a temperatura de 80°C, exceto pelo comportamento do composto α -Tocotrienol, cujo valor de seletividade foi um pouco maior que dos outros tocoferóis individuais, o que resultou por elevar a seletividade dos tocoferóis totais à pressão de 30 MPa, como pode ser notado na Figura 17.

O que pode ser ressaltado para a temperatura de 90°C é o contínuo decréscimo dos valores de seletividade para incrementos sucessivos na pressão. Em termos de tocoferóis totais, foi a temperatura que apresentou menores valores de seletividade.

O inverso da seletividade, ou fator de separação “ $1/\beta$ ”, ilustra quantas vezes a fase pesada pode ser enriquecida em termos de tocoferóis. A Tabela 17 apresenta este fator de separação calculado para as condições adotadas para os experimentos. Percebe-se que a concentração relativa dos tocoferóis individuais na fase pesada aumenta consideravelmente para as temperaturas de 70, 80 e 90°C para cada acréscimo na pressão. E que esse aumento também é gradativo ao aumento da temperatura.

Tabela 17: Fator de separação do CO₂ supercrítico para o DDOP em termos de tocoferóis (T) e tocotrienóis (T3) individuais e tocoferóis totais de sua composição

T(°C)/P(MPa)	α -T	γ -T	α -T3	γ -T3	δ -T3	Totais
60/20	2,78	-	1,99	4,46	3,90	3,05
60/25	2,05	3,40	1,62	3,63	2,29	2,19
60/30	0,92	1,38	0,67	1,49	0,78	1,10
60/35	1,84	-	0,81	1,82	-	2,93
70/20	-	-	1,99	4,60	4,08	4,34
70/25	-	-	2,82	9,47	11,04	7,81
70/30	8,18	-	3,72	13,42	13,59	8,47
70/35	15,02	-	4,43	18,94	13,76	11,09
80/20	4,87	-	-	16,18	-	15,58
80/25	13,58	-	-	20,34	-	28,93
80/30	16,39	-	3,58	34,74	43,71	11,53
80/35	46,55	-	8,58	-	154,53	34,51
90/20	-	-	4,33	39,18	-	18,19
90/25	3,91	-	5,44	48,94	-	10,99
90/30	22,65	-	6,80	106,08	-	24,82
90/35	55,73	-	5,84	144,30	-	25,66

Conforme a Tabela 17, o maior acréscimo na concentração dos tocoferóis individuais no DDOP é observado com o aumento na pressão de 30 para 35 MPa. O composto δ -Tocotrienol chegou a apresentar um enriquecimento de 154 vezes em relação à amostra de DDOP original para a condição operacional de 80°C e 35MPa.

A Figura 19 ilustra os resultados obtidos para o fator de separação do CO₂ para os tocoferóis totais, em função da temperatura e da pressão. A análise do gráfico também permite afirmar que quanto mais altas forem a temperatura e a pressão de trabalho, mais os tocoferóis se concentram na fase pesada, e que a seletividade do CO₂ supercrítico em fracionar tocoferóis do DDOP está mais fortemente relacionada a incrementos na pressão que na temperatura.

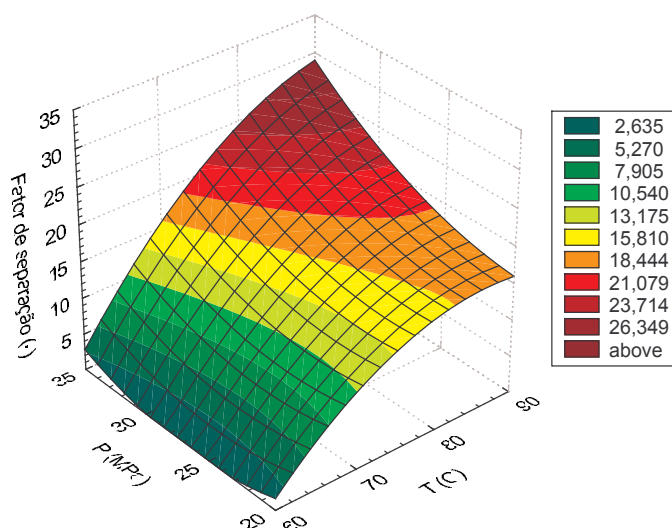


Figura 19: Fator de separação do CO₂ para os tocoferóis totais do DDOP

Não é possível fazer uma relação dos valores obtidos para o fator de separação dos tocoferóis totais em função da pressão na temperatura de 60°C. Já para as outras condições operacionais ocorreu um enriquecimento gradativo em termos de tocoferóis totais nos extratos à medida que houve aumento na pressão. As condições de 80°C e 30MPa e de 90°C e 25MPa não obedeceram a este incremento gradual, mas este fato pode ser explicado pelo aumento do valor da seletividade para o composto α -Tocotrienol na condição de 80°C e 30MPa e para o composto α -Tocoferol na condição de 90°C e

25MPa, como pode ser observado também nas Figuras 17 e 18. Este fato resultou em uma diminuição do valor do fator de separação destes compostos individualmente e portanto na redução do fator de separação dos os tocoferóis totais nestas condições funcionais. Para as outras condições operacionais pode ser percebido o enriquecimento em termos de tocoferóis individuais e totais no DDOP.

6 CONCLUSÃO

A solubilidade do DDOP indicou estar relacionada com a pressão numa dada temperatura, visto que a solubilidade aumentou com incrementos na pressão a cada temperatura estudada. As maiores solubilidades obtidas para o sistema multicomponente foram de 144,85 e 172,19 g/KgCO₂ nas temperaturas de 80 e 90°C, respectivamente, na pressão de 35MPa.

O dióxido de carbono comprovou ser efetivo no fracionamento do DDOP. Observou-se que a seletividade do CO₂ supercrítico em fracionar os tocoferóis apresentou valores abaixo da unidade, e diminuiu com acréscimos nas condições operacionais de temperatura e pressão, o que evidencia que é possível recuperá-los, concentrando-os na fase pesada. O DDOP foi enriquecido na fase pesada, em termos de tocoferóis totais, em até 34 vezes, e os melhores resultados foram obtidos nas condições mais drásticas de temperatura e pressão adotadas, ou seja, para as temperaturas de 80 e 90°C e para as pressões de 30 e 35MPa.

Os compostos δ -Tocotrienol e γ -Tocotrienol foram os menos solúveis em CO₂ supercrítico e conseqüentemente os que mais se concentraram na fase pesada nas condições analisadas. Já o composto α -Tocotrienol foi o mais solúvel, e mesmo tendo apresentado valores de seletividade inferiores à unidade, foi o que apresentou maior valor de seletividade dentre os outros tocoferóis individuais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Testes em colunas de fracionamento para verificar a efetiva separação de tocoferóis do DDOP, visto que os dados de seletividade obtidos neste trabalho indicam tal possibilidade.

Espera-se desta maneira, recuperar os ácidos graxos no topo da coluna em condições operacionais mais drásticas de temperatura e pressão, obtendo assim um refinado como produto de fundo, enriquecido em termos de tocoferóis totais e, desta forma, de maior valor agregado.

8 BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA, M.E.M. **Obtenção de concentrado de tocoferóis a partir do destilado da desodorização do óleo de soja**. Campinas, 2000. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

ANGUS, S.; ARMSTRONG B.; REUCK, K. M. **International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Carbon Dioxide**. 1.ed. London: Pergamon Press, 1976. v. 3, 385p.

AOCS – **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**", 3^a Ed., Champaign, 1993, 1997.

ARAÚJO, M.E.M.; MACHADO, N.T.; MEIRELES, M.A. Modelling the phase equilibrium of soybean oil deodorizer distillates + supercritical carbon dioxide using the Peng-Robinson EOS. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.40, n.4, p.1239-1243, 2001.

AUGUSTO, M.M.M. **Obtenção de um concentrado de tocoferóis (vitamina E) a partir do destilado da desodorização do óleo de soja**. Campinas, 1988. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

BATISTELA, C.B.; WOLF-MACIEL, M.R. Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: Centrifugal and falling film. **Computers & Chemical Engineering**, v.20, n.5, p.19-24, 1996.

BAUERNFEIND, J. C. Tocopherol in food. In: MACHLINE, L.J. **Vitamin E**. New York: Marcel Dekker, p.99-167, 1980.

BOTT, T.R. Fundamentals of carbon dioxide in solvent extraction. **Chemistry and Industry**, v.12, p.394-396, 1982.

BOURGEOUS, C. **Determination of vitamin E: tocopherols and tocotrienols**. London: Elsevier Applied Science, p.1-7, 1992.

BRUNNER, G; MALCHOW, TH.; STÜRKEN, K; GOTTSCHAU, TH. Separation of tocopherols from deodorizer condensates by countercurrent extraction with carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v.4, p.72-80, 1991.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and The Application to Separation Process**. New York: Springer, 1994, 387p.

BURTON, G.W.; JOYCE, A.; INGOLD, K.U. Vitamin E: the only lipid soluble chain breaking antioxidant in human blood plasma and erythrocyte membranes. **Biochemistry and Biophysics**, v.21, n.2, p.281-290, 1993.

BURTON, G.W.; TRABER, M.G. Vitamin E: antioxidant activity, biokinetics and bioavailability. **Annual Review of Nutrition**, v.10, n.3, p.357-382, 1990.

CHANG, C.J.; CHANG, Y-F; HONG, L; LIN, J; YANG, P-W. Supercritical carbon dioxide extraction of high-values substances from soybean oil deodorizer distillate. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.39, n.12, p.1239-1243, 2000.

CHOO, Y.M. Palm oil carotenoids. **Food and Nutrition Bulletin**, v.15, n.2, p.130-137, 1994.

CHOW, C.; DRAPER, M. Oxidative stability and antioxidant activity of the tocopherol in corn and soybean oils. **Institute of Journal of Vitamin and Nutrition Research**, v.44, n.3, p.396-398, 1974.

COMBS, G.F., Jr. Vitamin E. The Vitamins. **Fundamental Aspects in Nutrition & Health**, San Diego: Academic Press Inc., p.179-203, 1992.

CORTESI, A.; KIKIC, I; ALESI, P.; TURTOI, G. Effect of chemical structure of the solubility of antioxidants in supercritical carbon dioxide: experimental data and correlation. **Journal of Supercritical Fluids**, v.14, p.139-144, 1999.

DEGNAN, A.J.; VON ELBE, J.H.; HARTEL, R.W. Extraction of annatto seed pigment by supercritical carbon dioxide. **Journal of Food Science**, v. 56, n.6, p. 1655-1659, 1991.

DURROW, F.A. Deodorization of Edible Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, n.60, v.2, p.272-274, 1983.

EITENMILLER, R.R. Vitamin E of fats and oils nutritional implications. **Food Technology**, v.51, n.5, p.78-81, 1997.

EITENMILLER, R.R. Vitamin E content of fats and Oils: Nutrition implication. **Food Technology**, v.51, n.5, p.78-81, 1997.

FEDELI, E.; GASPAROLI, A. Composition of commercial deodorant distillates. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, v.54, n.12, p.494-501, 1977.

FILIPPI, R.P. CO₂ as a solvent: application to fats, oils and other materials. **Chemistry and Industry**, v.12, p.390-394, 1982.

FRANÇA, L.F. **Estudo do aproveitamento dos carotenos das fibras resultantes da prensagem na indústria de óleo de palma, pela extração com CO₂ supercrítico.** Campinas, 1999. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

GAVIN, A.M. Deodorization and finished oil handing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.58, n.3, p.175-184, 1981.

GUNSTONE, F.D. **Palm Oil**, v.15, 1987, 100p.

GUTFINGER, T.; LETAN, A. Studies of unsaponifiables in several vegetable oils. **Lipids**, v.9, n.9, p.658-663, 1974.

HESS, J.L. Vitamin E: α -Tocopherol. In: ALCHER, R.G.; HESS, J.L. **Antioxidant in Higher Plants**, Boca Raton: CRC Press, p.111-134, 1993.

HICKMAN, K.C.D. **Preservation of tocopherol**. US. 2440606. April 27, 1948. Chemical Abstracts, Ohio, 42:524c, 1948.

HUANG, F.H.; LI, M.H.; LEE, L.L.; STARLING, K.E. & CHUNG, F.T.H.. An accurate equation of state for carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.18, n.6, p.490-496, 1985.

KALUSTIAN, P. Pharmaceutical and cosmetic uses of palm and lauric products. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.62, n.2, p.431-433, 1985.

KAMAL-ELDIN, A.; APPELQVIST, L.A. The Chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. **Lipids**, v.31, n.7, p.671-701, 1996.

KEHSE, M. Lavage des éluates et récupération des distillates in désodorisation. **Revue Française des Corps Gras**, v.23, n.9, p.493-496, 1976.

LAWS, D.R.J.; BATH, N.A.; ENNIS, C.S. & WHELDON, A.G. Hop extraction with carbon dioxide. **US Pat.** n.4218491, August 19, 1980

LEE, H.; CHUNG, B.H.; PARK, Y.H. Concentration of tocopherols from soybean sludge by supercritical carbon dioxide. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.68, p.571-573, 1991

MACHADO, N.T. **Fractionation of PFAD-compounds in countercurrent columns using carbon dioxide as solvent**. Hamburg, 1998. Doctor Thesis, Technical University Hamburg-Hamburg.

MAHAN, L.K. & ARLIN, M.T. **Krause's Food, Nutrition and Diet Therapy**. Vitamins. Tradução Aparecida Peroco. 8 ed. São Paulo: Roca, 1996, 957p.

MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, E.L.; WHITE, T.M.; HARTEL, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v.69, n.11, p.1069-1076, 1992.

MAIA, E. **Otimização de metodologia para a caracterização de constituintes lipídicos e determinação da composição em ácidos graxos e aminoácidos de peixes de água doce**. Campinas, 1992. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

MENDES, M.F.; PESSOA, F.L.P.; ULLER, A.M.C. An economic evaluation based on an experimental study of the vitamin E concentration present in deodorizer distillate of soybean oil using supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v.23, p.257-265, 2002.

NAGESHA, G.K.; MANOHAR, B.; SANKAR, K.U. Enrichment of tocopherols in modified soy deodorizer distillate using supercritical carbon dioxide extraction. **European Food Research and Technology**, v.217, n.15, p.427-433, 2003.

ONG, A.S.H. Natural sources of tocotrienols. In: PACKER, L.; FUCHS, J. **Vitamin E in health and disease**. New York: Marcel Dekker, 1993.

OSKI, F.A. Vitamin E – A radical defense. **New England Journal of Medicine**, v.303, p.454-455, 1980.

PRYDE, E.H. Composition of soybean oil. In: ERICSON, D.R.; PRYDE, E.H.; BREKKE, O.L.; MOUNTS, T.L.; FALB, R.A. **Handbook of soy oil process and utilization**. Champaign, IL.: ASA-AOAC, 1980. cap 2, p.13-33.

QUIJANO, J.A.T. **Aproveitamento integral do óleo de palma**. Campinas, 1994. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

QURESHI, A.A.; BRADLOW, B.A.; SALSER, W.A.; BRACE, L.D. Novel tocotrienols of rice bran modulate cardiovascular disease risk parameters of hypercholesterolemic humans. **Nutrition Biochemistry**, v.8, n.5, p.290-298, 1997.

RAMANURTHI, S.; McCURDI, R. Enzymatic pretreatment of deodorizer distillate for concentration of sterols and tocopherols. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.70, n.3, p.287-295, 1993.

SCHULER, P. Natural antioxidants exploited commercially. In: HUDSON, B.J.F. **Food Antioxidants**. London: Elsevier Science Pub, p.99-170, 1990.

SENG, C.C.; **Palm Oil Technical Bulletin**, v.4, n.1, Jan/Fev, 1998

SIES, H.; MURPHY, M.E. Role of tocopherols in the protection of biological systems against oxidative damage. **Journal of Photochemistry and Photobiological: Bulletin Biologic**, v.8, n.2, p.211-224, 1991.

SILVA, G.F. **Extração de pigmentos do urucum com CO₂ supercrítico**. Campinas, 1999. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

SMITH, R.M. Supercritical fluids in separation science – the dreams, the reality and the future. **Journal of Chromatography**. v.856, n.1-2, p.83-115, 1999.

STAGE, H. The fisical refining process. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.62, n.2, p.299-308, 1985.

SULDRAN, K.; SAMBANTHAMURTHI, R; TAN, Y.A. Palm fruit chemistry and nutrition. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, v.12, n.3, p.355-362, 2003.

STAUB, C. Supercritical fluid extraction and hair analysis: the simulation in 1996. **Forensic Science International**. v. 84, p.295-304, 1997.

TOMEU, A.C.; GELLER, M.; WATKINS, T.R.; GAPOR, A.; BIERENBAUM, M.L. **Lipids**. v.30, p.1179-1183, 1995.

TOP, A.G.M. Palm vitamin E: value-added tocotrienols-rich fraction (TRF) from palm oil. **Palm oil developments**, n.22, p.7, Mar 1995.

USDA – Edible fats and oils update. **Economic research service**. U.S. Departament of Agriculture. Washington, D.C., 13 June, 1995.

VALENZUELA, B.A.; NIETO, S. Synthetic and natural antioxidants: food quality protectors **Grasas e Aceites**, Sevilha, v.47, n.3, p.186-196, 1996.

VanACKER, S.A.B.E.; KOYMANS, L.M.H.; BAST, A. Molecular pharmacology of vitamin E: Structural aspects of antioxidant activity. **Free Radicals and Biological Medicine**, v.15, n.3, p.311-328, 1993.

WOERFEL, J.B. Processing and utilization of by-products from soy oil processing.

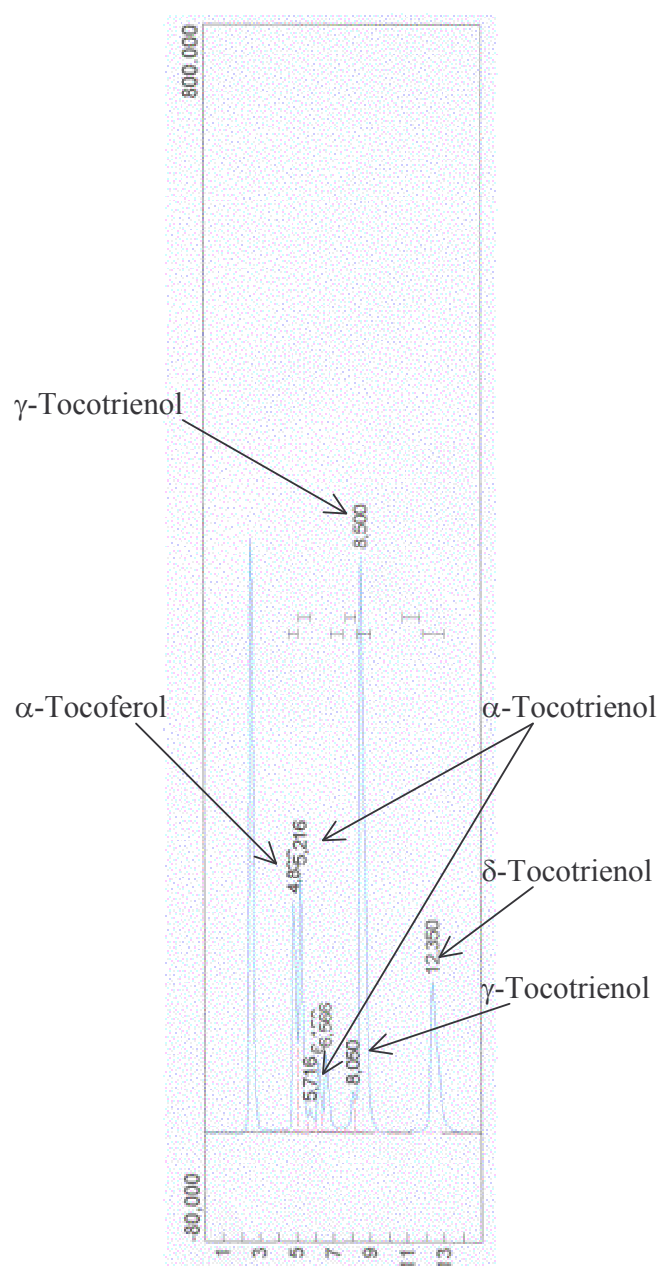
Journal of the American Oil Chemists' Society, v.58, n.3, p.188-191, 1981.

YUKI, E. Inhibition effect of lecitin on thermal oxidation of tocopherols. **Journal of the**

Japanese Oil Chemist's Society, v.27, n.7, p.425-427, 1978.

ZOSEL, K. Process for recovering caffeine. **US Pat.** n.3806619, April 23, 1974

APÊNDICE



Apêndice: Quantificação de tocoferóis do DDOP por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência