

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**FERNANDA VILLAR CORRÊA**  
**Engenheira de Alimentos**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DO SISTEMA**  
**ORIZANOL- PROPANO**

**FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL**  
**2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**FERNANDA VILLAR CORRÊA**  
Engenheira de Alimentos

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DO SISTEMA  
ORIZANOL- PROPANO**

**Orientadores: Prof Dr. Haiko Hense  
Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira**

**Florianópolis, SC – Brasil  
2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DO SISTEMA ORIZANOL- PROPANO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos na Indústria de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Haiko Hense

Co-orientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

**FERNANDA VILLAR CORRÊA**

**Engenheira de Alimentos**

**Florianópolis, SC – Brasil**

**2010**

# **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DO SISTEMA ORIZANOL- PROPANO**

FERNANDA VILLAR CORRÊA

Dissertação submetida à obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de concentração de **Engenharia de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Haiko Hense  
**Orientador**

---

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira  
**Co-Orientador**

---

Prof. Dr. Alcilene  
**Coordenadora do CPGEA**

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Reina Salvador Ferreira

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Zandonai Michielin

**Florianópolis, 29 de julho de 2010.**

Este trabalho é dedicado

A minha mãe Maria Elizabeth, e ao meu pai Nilson, que sempre participaram das minhas decisões e conquistas, dando-me amor, carinho, apoio, compreensão, força e acima de tudo muito incentivo, para que eu pudesse concretizar meus sonhos, e nessa conquista não foi diferente. Minha eterna gratidão e admiração.

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela força e determinação.

Aos orientadores Haiko Hense e José Vladimir de Oliveira pela paciência, dedicação, ensinamentos e principalmente pela compreensão das dificuldades de horário. Meu mais sincero obrigada, graças a vocês estou tendo essa formação.

A todos meus grandes amigos, queria nomeá-los, mas temo em esquecer alguém, pela paciência, dedicação e companheirismo. Agradeço a Deus por ter colocado pessoas como vocês no meu caminho. Obrigado por vocês existirem e fazerem parte da minha vida. Porém, a Jaque terei que nomeá-la, te agradeço em especial, amiga te admiro e amo.

Ao meu chefe Diogo pela paciência, compreensão, dias de falta, horas dispensadas, te agradeço do fundo do coração, não conseguiria sem você.

Aos professores Elton e Corazza por toda a ajuda e conhecimento repassado durante a realização desta dissertação de mestrado.

Ao Gustavo pelo auxílio e paciência durante a realização desta dissertação.

A Bolsista Mirian, pelos sábados e demais dias, aos quais destinou a me auxiliar durante a etapa experimental desde trabalho, e pela amizade conquistada.

Aos meus colegas de mestrado pela amizade, ajuda e companheirismo.

Ao Programa de Engenharia de Alimentos da URI – Campus de Erechim por possibilitar a realização deste trabalho.

Ao Programa de Engenharia de Alimentos da UFSC pela realização deste trabalho.

**Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos  
como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia  
de Alimentos.**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DO SISTEMA ORIZANOL- PROPANO**

Fernanda Villar Corrêa

2010

Orientadore: Haiko Hense

Co-orientador: José Vladimir de Oliveira

O orizanol é um componente presente no arroz (*oriza sativa*), o qual possui atividade antioxidante. O conhecimento do comportamento do equilíbrio de fases desse composto é de importância para a sua extração com fluidos pressurizados, devido a perspectiva da utilização como antioxidante natural, sendo esses dados inexistentes na literatura. Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento do equilíbrio de fases do sistema ternário orizanol-propano-clorofórmio. O método utilizado para as medidas experimentais desse equilíbrio a altas pressões foi o estático sintético, a faixa de temperatura estudada foi de 303 a 353K, pressões chegando a 17,2MPa e frações mássicas de propano de 0,7 a 0,95 livre de soluto e teores de orizanol de 2, 5 e 10% em peso. Foram observados transições de fases líquido-líquido (LL); líquido-vapor (LV), líquido-líquido-vapor (LLV); sólido-líquido-vapor (SLV); sólido-líquido-líquido (SLL); sólido-líquido-líquido-vapor (SLLV), para os sistemas estudados houve o aparecimento de um comportamento do tipo LCST, observou-se também que o aumento da temperatura levou ao aumento das pressões de transições, principalmente equilíbrios líquido-líquido. O aumento das frações de massa orizanol, a diminuição da fração de massa de clorofórmio, bem como temperaturas baixas levou a presença de uma fase sólida.

Palavras-chave: Orizanol, propano, clorofórmio, equilíbrio de fases

**Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master in Food Engineering**

**STUDY BEHAVIOR OF PHASE FOR THE SYSTEM ORYZANOL - PROPANE**

Fernanda Villar Corrêa  
2010

Advisors: Haiko Hense

José Vladimir de Oliveira

The oryzanol is a component present in rice (*oriza sativa*) that has antioxidant activity. Therefore, it has great perspectives of use as a natural antioxidant. The knowledge of phase equilibrium behavior of this compound is important for its extraction with pressurized fluids. These data are not available in literature. This work aimed to study the phase equilibrium behavior of the ternary system oryzanol-ether-chloroform. The synthetic static method was used for the equilibrium experimental measurements at high pressures. The temperature range of this study was from 303 to 353 K, pressures up to 17.2 MPa, mass fractions of propane from 0.7 to 0.95 free of solute and oryzanol contents of 2, 5 and 10% by weight. Phase transitions observed were liquid-liquid (LL), liquid-vapor (LV), liquid-liquid-vapor (LLV), solid-liquid-vapor (SLV), solid-liquid-liquid (SLL), solid-liquid-liquid-vapor (SLLV) for the conditions studied. It was observed that the increase of temperature led to an increase in pressures of transition, especially liquid-liquid equilibria. Therefore, the systems exhibited a LCST behavior. The increase in mass fractions of oryzanol, decrease in mass fraction of chloroform and low temperatures led to the presence of a solid phase.

Keyword: Oryzanol, ether, chloroform, phase equilibrium

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	3
Resumo .....	4
Abstract .....	5
SUMÁRIO.....	6
LISTA DE FIGURAS .....	7
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	9
1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1. OBJETIVOS.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1. Arroz.....	14
2.2. Farelo de Arroz .....	15
2.3. Óleo de farelo de arroz .....	17
2.4. Borra de neutralização do óleo de farelo de arroz (RBOS).....	19
2.5. Antioxidantes .....	19
2.6. Orizanol.....	20
2.7. Equilíbrio de Fases .....	23
2.7.1. Método Estático Sintético .....	28
2.8. Fluidos Supercríticos .....	29
2.9. Micronização supercrítica.....	31
2.9.1 Micronização com anti-solvente supercrítico (“SAS”).....	31
2.10. Propano como solvente.....	32
2.11. Emprego de co-solventes.....	33
2.12. Análises Térmicas.....	34
2.12.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	34
2.12.2. Análises Termogravimétricas (TGA).....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	36
3.1. Materiais.....	36
3.2. Caracterização do Orizanol .....	36
3.2.1. Cromatografia Líquida .....	36
3.2.2. Análises Termogravimétricas (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	37
3.3. Aparato Experimental .....	37
3.3. Procedimento Experimental .....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
4.1. Caracterização do Orizanol.....	42
4.1.1. Cromatografia Líquida .....	42
4.1.2. Análises Termogravimétricas de (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	42
4.2. Sistema Propano (1) + Clorofórmio (2) + Orizanol 2% (3).....	43
5. CONCLUSÃO .....	55
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	57

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático da constituição do grão de arroz. ....	15
Figura 2: Principais compostos constituintes do orizanol. ....	21
Figura 3: Diagrama esquemático do método sintético estático.....	28
Figura 4: Diagrama característico da densidade reduzida em função da pressão reduzida de um componente puro. ....	29
Figura 5: Diagrama de fases P-T para um fluido puro (Roca, 2009).....	30
Figura 6: Diagrama esquemático do aparato experimental de equilíbrio de fases.....	37
Figura 7: Vista geral da unidade experimental de equilíbrio de fases.....	38
Figura 8: Detalhe da célula (janela de safira), com posicionamento do termopar e barra magnética. ....	38
Figura 9: Curva de TGA para amostra de orizanol. ....	42
Figura 10: Curva de DSC com diferentes taxas de aquecimento. ....	43
Figura 11: Diagrama P-w para o sistema propano + clorofórmio+orizanol (2% m/m). ....	45
Figura 12: Diagrama P-T para o sistema ternário propano + clorofórmio + orizanol, mantendo a composição de orizanol constante em 2% (m/m). ....	46
Figura 13: Diagrama P-w para o sistema propano + clorofórmio + orizanol (5% m/m). ....	49
Figura 14: Diagrama P-T para o sistema ternário propano + clorofórmio + orizanol, mantendo a composição de orizanol constante em 5% (m/m). ....	50
Figura 15: Diagrama P-w para o sistema propano + clorofórmio + orizanol (10% m/m). ....	52
Figura 16: Diagrama P-T para o sistema ternário propano + clorofórmio + orizanol, mantendo a composição de orizanol constante em 10% (m/m). ....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do farelo de arroz. ....	17
Tabela 2: Solubilidade do orizanol. ....	23
Tabela 3: Considerações gerais sobre os métodos experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão. ....	27
Tabela 4: Valores das propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes puros .....	36
Tabela 5: Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema Propano (1) + Clorofórmio (2) + Orizanol (2%) (3). ....	44
Tabela 6: Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema Propano (1) + Clorofórmio (2) + Orizanol (5%) (3). ....	48
Tabela 7: Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema Propano (1) + Clorofórmio (2) + Orizanol (10%) (3). ....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

S-L-V = Sólido, líquido e vapor

ELL = Equilíbrio Líquido-Líquido

ELV = Equilíbrio Líquido-Vapor

ELLV = Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor

ESLV = Equilíbrio Sólido-Líquido-Vapor

ESLL = Equilíbrio Sólido-Líquido-Líquido

ESLLV = Equilíbrio Sólido-Líquido-Líquido-Vapor

PB = Ponto de Bolha

P = Pressão

P<sub>c</sub> = Pressão Crítica

V = Volume

V<sub>c</sub> = Volume Crítico

T = Temperatura

T<sub>c</sub> = Temperatura Crítica

σ = Desvio Padrão

UCST = Upper Critical Solution Temperature (Temperatura Crítica Superior de Solubilidade)

LCST = Lower Critical Solution Temperature (Temperatura Crítica Inferior de Solubilidade)

TGA = Thermo Gravimetric Analyzer (Análise Termogravimétrica)

DSC = Differential Scanning Calorimeter (Calorimetria Diferencial de Varredura)

FSC = Fluido Super Crítico

RESS = Rapid Expansion of Supercritical Solutions

PGSS = Particle from Gas-Saturated Solutions or Suspensions

RBOS = Borra de Neutralização do óleo de Farelo de Arroz

w = Fração Mássica

RESS = Rapid expansion of supercritical solutions (Expansão rápida de uma solução supercrítica)

PGSS = Precipitation from gás-saturated solutions (Precipitação a partir de soluções saturadas em gás)

SAS = Supercritical antisolvent (Anti-solvente supercrítico)

SAA = Supercritical assisted atomization (Atomização assistida por fluidos supercríticos)

## 1. INTRODUÇÃO

---

O orizanol é um importante fitoquímico do farelo de arroz, cuja denominação já acusa o vínculo com o arroz (*Oriza sativa*). O orizanol consiste numa complexa mistura de ésteres do ácido ferúlico com alcóois triterpenos e esteróis (KIM et al., 2001; FANG e BADGER, 2003). Sua importância é devido à capacidade antioxidante e as múltiplas ações desse composto, como efeitos no crescimento, combate a doenças cefálicas e cervicais, minimização dos sintomas da menopausa, combate à anemia, tratamento de úlceras do estresse e como coadjuvante no tratamento de doenças circulatórias. As propriedades do orizanol justificam seu amplo uso, seja como medicamento, na composição de cosméticos, como agente antienvhecimento da pele e até como filtro solar. Esse fitosterol apresenta efeito semelhante aos hormônios (esteróides) quando usado na alimentação de cavalos de corrida em que seu emprego é seguro e legalmente permitido (XU, HUA e GODBER, et al 2001; AMATO, 2006; WILSON et al., 2007).

Uma das características do orizanol é que ele pode ser usado em associação com outros antioxidantes naturais, obtendo misturas capazes de superar os estabilizantes sintéticos mais comumente usados, possui atividades biológicas, podendo ser usado como um ingrediente multifuncional para formulações farmacêuticas, cosméticas e para alimentos (JULIANO et al., 2005). Este é utilizado em alguns países para conservar óleos, alimentos e bebidas na forma de uma mistura sinérgica com a vitamina E (TSUNO, 1995).

A crescente competitividade nos mais diversos setores da economia vem refletindo diretamente nos meios de produção, pois a busca por produtos de mais alta qualidade conduz a investimentos cada vez maiores no desenvolvimento de novos produtos e processos. Esses processos que anteriormente não se justificavam pelo alto valor agregado, vêm se tornando alvos de atenção e estudo, devido ao interesse da população em alimentos comprovadamente seguros, dentre estes há os que apresentam a utilização de fluidos supercríticos (FSC) ou gases comprimidos (DARIVA, 2000).

O conhecimento do equilíbrio de fases de mistura binárias ou multicomponentes, especialmente se tratando de altas pressões, é importante para o entendimento e projeto de processos de separação e/ou produção de novos produtos e materiais dos setores alimentício, farmacêutico e químico (DIEFENBACHER e TÜRK, 2002; FUKNÉ-KOKOT et al., 2000).

Através do equilíbrio de fases termodinâmico são apontados certos limites para a transferência de massa entre diferentes fases, além de revelar a composição das fases no equilíbrio, incluindo a solubilidade dos compostos extraídos no solvente supercrítico e a solubilidade do solvente supercrítico na fase pesada; as quantidades das fases em equilíbrio; a distribuição dos componentes individuais entre as fases em equilíbrio e a variação dessas quantidades com temperatura, pressão e a concentração dos vários componentes (BRUNNER, 1994). É nesta diferença na composição das

fases em equilíbrio (dado de solubilidade) ou na taxa de transferência de massa dos constituintes da mistura que se baseiam muitas operações unitárias como destilação, adsorção, separação por membranas e também os processos de extração envolvendo fluidos supercríticos (SANT'ANA, 1996 *apud* CARVALHO Jr, 2000).

Os fluidos supercríticos têm como característica uma combinação das propriedades das fases líquida e gasosa. FSC apresentam densidade próxima à do líquido enquanto a viscosidade, a difusividade e a tensão superficial estão com valores próximos aos do estado gasoso. A aplicação de solventes em estados supercríticos é baseada na observação experimental de que muitos gases apresentam um aumento significativo em seu poder de solvatação quando submetidos a altas pressões (MCHUGH e KRUKONIS, 1994; HOYER, 1985; SCHULTZ et al., 1974).

Há um número de fatores que fazem do dióxido de carbono um solvente potencial para conduzir reações com fluídos pressurizados. Dentro de uma perspectiva industrial, o CO<sub>2</sub> é barato, não tóxico, inflamável, inerte e pode ser obtido um alto grau de pureza a partir de uma variedade de fontes (KUMAR et al., 2000). No entanto, o dióxido de carbono não é o único gás cujas propriedades possam ser adequadas a essas reações, o propano surge como alternativa, pois suas pressões de transição são menos elevadas em sistemas formados por compostos de alta massa molar, quando comparado ao CO<sub>2</sub> (LANZA et al., 2005; NDIAYE et al., 2005).

As extrações com solventes orgânicos podem utilizar uma ampla variedade de solventes, como: alcoóis metílico, etílico e propílico, hexano, clorofórmio, acetato de etila, acetona, água, éter de petróleo. São técnicas comumente aplicadas nas indústrias química, farmacêutica e de alimentos para a produção de extratos diversos (MEZZOMO, 2008).

A aplicação de forma otimizada da tecnologia de fluidos supercríticos em processos como a extração de compostos requer o estudo do equilíbrio de fases formado por cada um dos compostos com o solvente supercrítico (GORDILLO et al., 2004). Sendo assim, o conhecimento de dados de equilíbrio de fases constitui-se o fator mais importante no design de operações de extração e separação com fluidos supercríticos (CHEN et al., 2000).

Tendo em vista as recentes pesquisas realizadas na aplicação de fluidos pressurizados no processos de micronização ou formação de partículas encapsuladas de compostos ativos através de processos que utilizam fluidos supercríticos como RESS (*Rapid Expansion of Supercritical Solutions*), SAS/GAS (*Supercritical/Gas Anti-Solvent*) ou PGSS (*Particles from Gas-Saturated Solutions or Suspensions*) bem como de outros métodos similares, o estudo e a compreensão do comportamento de fases de misturas em altas pressões ocupam posição de destaque em diversas operações de processos com duas ou mais fases coexistentes (PRIAMO, 2009).

O desenvolvimento e a conseqüente aplicação de técnicas de separação de novos produtos e materiais são extremamente dependentes do estudo do comportamento de fases de misturas binárias ou multicomponentes dos sistemas envolvidos. A base para o conhecimento dos fenômenos que

ocorrem a altas pressões, sejam elas, reações de polimerização, impregnação ou encapsulamento de materiais, é obtida a partir de informações sobre o equilíbrio de fases do sistema em estudo (BENDER, 2008).

## **1.1. OBJETIVOS**

Em função da ausência de dados de equilíbrio de fases envolvendo o orizanol e fluidos pressurizados, e considerando a perspectiva de incremento de seu uso como antioxidante natural, assim, a obtenção das frações do orizanol poderia representar subprodutos com alto valor econômico para a indústria processadora de óleos vegetais (ZHIMIN et al., 2001; IQBAL et al., 2010). Pois há interesse industrial na obtenção de frações contendo orizanol, mesmo com baixo grau de pureza, mas que apresentem ação antioxidante comprovada. Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi estudar o comportamento de fases do orizanol em fluido pressurizado, focando na obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases.

Têm-se como objetivos específicos, a quantificação do orizanol através de cromatografia, TGA e DSC e as medidas do equilíbrio de fases do sistema propano+clorofórmio+orizanol.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1. Arroz

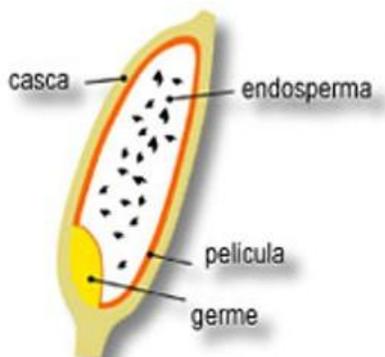
O arroz (*Oryza sativa* L.) é um alimento básico na dieta da população brasileira e de vários outros países junto ao trigo e milho. Seu consumo se dá principalmente na forma de branco polido, sendo o arroz parboilizado e o integral, consumidos em menor escala. Por outro lado, os dois últimos caracterizam-se por serem produtos nutricionalmente melhores, uma vez que apresentam maiores teores de micronutrientes, principalmente minerais e vitaminas do complexo B (HEINEMANN et al., 2005).

Botanicamente o grão de arroz é um fruto, denominado cariopse, em que o pericarpo está fundido com o tegumento da semente propriamente dita. Este está envolvido pela casca (lema e pálea) (SINDARROZ - SC, 2010).

Apenas uma pequena quantidade de arroz é consumida como ingrediente em produtos processados, sendo seu maior consumo na forma de grão. O arroz é uma excelente fonte de energia, devido à alta concentração de amido, fornecendo também proteínas, vitaminas e minerais, e possui baixo teor de lipídios. Nos países em desenvolvimento, onde o arroz é um dos principais alimentos da dieta, ele é responsável por fornecer, em média, 715kcal per capita por dia, 27% dos carboidratos, 20% das proteínas e 3% dos lipídios da alimentação (KENNEDY et al., 2002).

O arroz contém de 6 % a 8 % do seu peso em farelo. É neste farelo que se encontra a maior parte da reserva lipídica do arroz, entre 15 % e 20 %. Além disso, possui de 5 % a 8 % de proteínas, 40 % a 50 % de carboidratos solúveis e de 5 % a 8 % de fibras (MORETTO; FETT, 1998). O arroz integral, composto por cerca de 10 % de farelo, pode ainda ser fonte significativa de orizanol, um composto bioativo que tem sido valorizado devido à sua atividade antioxidante, hipocolesterolêmica e com efeitos sobre o perfil lipoprotéico plasmático (RONG et al., 1997; TSUJI et al., 2003; XU e GODBER, 2001; SCAVARIELLO e ARELLANO, 1998; XU et al., 2001).

O grão de arroz in natura pode ser dividido em três partes: grão, farelo e casca, atualmente a casca tem sido usada como combustível em fornalhas e proteção do solo; o farelo, utilizado em ração animal e para obtenção do óleo de arroz. O grão é a parte consumida como alimento (IRGA, 2010). A Figura 1 apresenta um desenho esquemático de um grão de arroz e suas divisões.



Fonte: IRGA, 2010.

**Figura 1:** Desenho esquemático da constituição do grão de arroz.

O arroz é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, caracterizando-se como principal alimento para mais da metade da população mundial. Sua importância é destacada principalmente em países em desenvolvimento, tais como o Brasil, desempenhando papel estratégico em níveis econômico e social. O comércio global de arroz se expandiu a uma taxa média de 7% ao ano na década de 90, alcançando aproximadamente 25 milhões de toneladas no final desse período. China e Índia respondem juntas por mais da metade da produção mundial. O Brasil produziu no ano de 2008 aproximadamente 12,1 milhões de toneladas (FAO, 2010).

A produção de arroz no Rio Grande do Sul em 2009 chegou a 7,9 milhões de toneladas, 7,4% superior ao ciclo 07/08, a área cultivada com o cereal foi de 1,1 milhão de hectares, crescimento de 3,7%, com participação de 62% na produção nacional (CONAB, 2010).

Nas condições brasileiras, o arroz é consumido, principalmente, na forma de grãos inteiros, em três tipos de produto: arroz beneficiado polido, arroz parboilizado e arroz integral. O arroz integral, ou seja, aquele do qual, no beneficiamento, é retirada apenas a casca, apesar de mais rico em nutrientes que o arroz polido, é pouco consumido no Brasil. O arroz beneficiado polido é a forma comumente consumida na maioria das regiões brasileiras e é obtido a partir do polimento do grão integral, através de máquinas que provocam o atrito dos grãos, removendo proporções variáveis das suas camadas mais externas. Além da casca, resulta desse processo uma proporção variável de subprodutos em forma de grãos quebrados e farelo (SINDARROZ - SC, 2010).

## 2.2. Farelo de Arroz

O farelo, um dos subprodutos resultantes do beneficiamento do arroz, representa de 8% a 11% do peso total do grão, sendo obtido a partir do seu polimento (PARRADO et al., 2006). O maior problema no aproveitamento do farelo de arroz tem sido sua forma de conservação, devido à rápida oxidação que o mesmo sofre por possuir enzimas oxidativas livres (lipases) presentes na sua composição, sendo necessária a estabilização quase que imediata após sua produção (AZEREDO,

1992). Essa estabilização é feita submetendo o farelo a um tratamento térmico de alta temperatura por curto tempo. Imediatamente após o beneficiamento, a lipase é inativada e se obtém farelo de arroz estabilizado (JULIANO, 1994; RAMEZANZADEH et al., 2000).

Esse subproduto é altamente nutritivo, rico em lipídios, sais minerais e outros nutrientes (AGUILAR e GARCIA, 2007), além de ser uma fonte natural rica da vitamina E, contendo até 300 mg/kg. Os componentes principais da vitamina E no farelo de arroz são o  $\alpha$ -tocoperol,  $\alpha$ -tocotrienol,  $\gamma$ -tocoferol, e  $\gamma$ -tocotrienol, o farelo de arroz possui também 3000 mg/kg orizanol (XU et al., 2001).

Recentes trabalhos têm evidenciado que o óleo extraído do farelo de arroz possui propriedades hipocolesterolêmicas e, administrado na dieta, auxilia na redução significativa do colesterol LDL (mau colesterol) e dos triglicerídeos, e no aumento do colesterol HDL (bom colesterol), refletindo na inibição do acúmulo de plaquetas, na prevenção de doenças cardiovasculares e na redução do colesterol sem causar efeitos colaterais conhecidos na administração de drogas medicinais (GHOSH, 2007).

Estudos indicam que o farelo de arroz integral é uma excelente fonte de proteínas (14,6 %), minerais (7 %), gordura insaturada (17 %) e fibra dietética (27 % no total, sendo 2 % solúveis), enquanto que o farelo desengordurado contém cerca de 15% de proteínas e 15% fibras, tendo cromo e cobre como principais minerais que exercem importante papel na formação de insulina. Além disso, contém zinco e magnésio (importantes para o desenvolvimento) e alto conteúdo em vitamina A12. O farelo de arroz desengordurado pelletizado, por representar excelente fonte protéica, é amplamente utilizado como componente na formulação de rações para animais (MASSARO e PINTO, 2002; HAMADA, 2000; FARREL e HUTTON, 1990). Estes estudos confirmam que a fibra do farelo tem um bom potencial aplicativo na alimentação, especialmente no desenvolvimento de alimentos funcionais (ABDUL-HAMID e LUAN, 2000).

O farelo pode ser usado em misturas de cereais, multimisturas e vitaminas concentradas, por ser rico em niacina, tiamina, vitamina B<sub>6</sub>, ferro, fósforo, magnésio e potássio. Também é muito utilizado em ração animal (PERRETI et al., 2002).

A Tabela 1 apresenta a composição química e valor energético do farelo de arroz.

**Tabela 1:** Composição química do farelo de arroz.

COMPONENTE	Por 100 gramas
Calorias (kcal)	450
Proteína (g)	14
Carboidratos (g)	49,5
Gordura (g)	22
Fibra alimentar (g)	29
Sódio (mg)	10,6
Potássio (mg)	1645
Tiamina (mg)	3,1
Niacina (mg)	45
Ferro (mg)	18,4

Fonte: EMBRAPA

A utilização de aquecimento ôhmico para estabilizar o farelo de arroz e melhorar a extração de seu óleo foi comprovada ser mais eficiente do que os processos que utilizam o aquecimento no forno micro-ondas e outros processos não térmicos de estabilização (LAKKAKULA et al., 2004).

### 2.3. Óleo de farelo de arroz

Segundo a ANVISA (Brasil, Resolução nº 482, 1999), óleo de arroz é o óleo comestível obtido do farelo do arroz (*Oryza sativa L.*) através de processos tecnológicos adequados.

Devido à grande produção de arroz em muitos países, o óleo de farelo de arroz representa um grande potencial a ser explorado para produção de óleo comestível (MORETTO & FETT, 1998). O óleo de arroz constitui-se em cerca de 18 % do farelo e seus maiores constituintes são os ácidos oléico, linoléico e ésteres de ácido palmítico (IRGA, 2010).

O óleo comestível obtido do farelo de arroz é apreciado especialmente no leste da Ásia. No Japão, aproximadamente 80 mil toneladas desse óleo são consumidas anualmente. Esse óleo recebeu atenção por apresentar grande quantidade de fitoquímicos como o orizanol, tocoferóis e tocotrienóis, sendo os dois últimos componentes da família da vitamina E (DANIELSKI et al., 2005). Esses fitoquímicos se encontram na fração da matéria-insaponificável, desempenhando um fator importante na estabilidade oxidativa (RODRIGUES et al, 2006), assim o óleo de arroz é considerado superior a outros óleos vegetais, e possui a propriedade de reduzir os níveis de colesterol sanguíneo devido a sua composição (GOPALA et al, 2004).

A matéria insaponificável do óleo de farelo de arroz é rica em esteróis, tocoferóis e tocotrienóis (ORTHOEFER, 1996), sendo que o principal componente presente é o  $\gamma$ - orizanol. Estudos têm

evidenciado que os tocotrienóis inibem a síntese do colesterol LDL, os orizanóis auxiliam na formação do HDL e promovem a redução e inibição da síntese do LDL, e os fitosteróis auxiliam a reduzir a absorção do colesterol (CHANDRA, 2005). Esses efeitos são associados também à composição em ácidos graxos do óleo, atuando de diferentes formas para a redução do colesterol (QURESHI et al., 1997; RONG et al., 1997; VISSERS et al., 2000, GHOSH, 2007).

O orizanol é o principal componente presente no óleo de farelo de arroz, cerca de 3.000 mg/kg de óleo, o que lhe confere alto valor comercial (GONG-YUANSSHENG e YAO-HUIYUAN, 2001; XU, et al, 2001), relatado como uma substância com atividade antioxidante e hipocolesterolêmica, utilizado industrialmente em alimentos, cosméticos e como agente farmacêutico (SCARAVIELLO, 2002). A presença de orizanol na matéria insaponificável do óleo de arroz é uma característica única deste óleo (GOPALA et al, 2004).

O óleo de arroz possui importantes micronutrientes que permanecem praticamente inalterados no óleo até sua purificação final. Além disso, pode possuir baixa taxa de peróxidos, resiste à oxidação ao cozinhar e possui ótimas propriedades nutricionais, sendo considerado um produto Premium (IRGA, 2010).

O conteúdo de orizanol no óleo de farelo de arroz depende do método de refino usado. No refino químico, podem-se ter perdas ao redor de 90% deste composto (GOPALA et al, 2001). Orthoefer (1996) verificou redução do conteúdo de orizanol de 2,0 para 0,1% ao usar o refino químico e redução para a faixa de 1,0-1,5%, ao se usar o refino físico. O refino físico contempla uma etapa de superdegomagem com ácido fosfórico, clarificação e desodorização. O teor de orizanol encontrado nos óleos refinados de farelo de arroz e comercializados por diferentes processadores varia entre 0,0144 e 0,0787% (ROGERS et al. 1993). No refino químico é usado álcali para desacidificação, enquanto que no refino físico esta desacidificação é realizada por destilação. As etapas do processo de refino químico constituem-se basicamente por: degomagem, neutralização, branqueamento, desceragem e desodorização (LUH, 1991; SCAVARELLO e BARRERA-ARELLANO, 2004). Na etapa de neutralização, ocorre a conversão dos ácidos graxos livres em sabões através da reação com hidróxido de sódio, os quais devem ser separados por centrifugação, dando origem à borra. Devido ao seu alto teor de ácidos graxos livres, esta é a etapa de maior dificuldade no processamento de óleo de farelo de arroz (KAO e LUH, 1991), já que a formação da borra leva à maior perda do orizanol. O teor de orizanol na borra pode oscilar de 1,19 a 3,6% em base seca (GOPALA, 2001; SCAVARELLO e BARRERA-ARELLANO, 2004).

O refino também tem o objetivo de remover outros produtos indesejáveis presentes no óleo bruto, como: fosfolipídios, produtos de oxidação, metais, pigmentos, umidade, etc. Porém deseja-se que algumas substâncias, como carotenos, tocoferóis, tocotrienóis e orizanol permaneçam no óleo refinado, devido a suas características antioxidantes e vitamínicas (KIM et al., 1985).

## **2.4. Borra de neutralização do óleo de farelo de arroz (RBOS)**

A borra é o principal sub-produto da indústria de refino de óleos vegetais, e é formada durante a etapa de neutralização do refino químico de óleos brutos. Durante o refino químico do óleo de farelo de arroz, o orizanol, presente originalmente na matéria insaponificável do óleo bruto e que tem sido comercializado industrialmente devido as suas atividades como agente antioxidante e hipocolesterolêmico, transfere-se principalmente para a borra. Esta borra devido ao seu alto conteúdo de orizanol, reduzido valor econômico e grande disponibilidade, é uma excelente matéria-prima para obtenção de um concentrado de orizanol (SCAVARIELLO, e BARRERA-ARELLANO, 2004).

O refino químico do óleo de farelo de arroz produz a RBOS. A borra típica contém cerca de 60 % a 70 % (p/p) de umidade, 20 % a 22 % (p/p) de parte saponificável, 2 % a 2,5 % de glicérides e 7 % a 7,5 % de material insaponificável. A fração insaponificável contém aproximadamente 42 % de esteróis, 24 % de álcoois graxos superiores, 20 % de orizanol, 10 % de hidrocarbonetos e 2 % de outros compostos.

Atualmente, o principal uso da borra é para fabricação de sabão, em indústrias de detergentes e produtos de limpeza, sendo que pode ser usado para o isolamento de componentes terapeuticamente ativos como o orizanol e os tocoferóis. Devido à grande quantidade de orizanol presente na RBOS existe uma oportunidade comercial de produção de orizanol a partir desse subproduto, dado o grande interesse mundial no orizanol devido seus efeitos benéficos à saúde humana (NARAYAN et al., 2006).

## **2.5. Antioxidantes**

A deterioração do alimento com o tempo, em razão da sua natureza biológica, é inevitável. Durante a produção, o processamento, a distribuição e o armazenamento ocorrem várias reações de deterioração envolvendo microrganismos e processos químicos. Estes últimos são representados pela oxidação enzimática e não-enzimática de lipídios e de substâncias fenólicas, promovendo alterações indesejáveis de odor, na aparência, nas características físicas, no valor nutritivo e na formação de compostos tóxicos (ARAÚJO, 2001).

As células são continuamente expostas a oxidantes, de fontes endógenas e exógenas, e a produção de radicais livres é parte do metabolismo. Entretanto, o organismo também possui compostos antioxidantes, de fontes endógenas e exógenas, participando na manutenção do balanço entre oxidantes e antioxidantes (BENZIE e SZETO, 1999; FOGLIANO et al., 1999; HEIM et al., 2002). O desequilíbrio nesse balanço devido à alteração na concentração desses compostos é chamado estresse oxidativo, e resulta em dano a células e tecidos de várias formas: danificando biomoléculas, ativando vias sinalizadoras específicas, originando produtos tóxicos, alterando a expressão gênica e a atividade de enzimas, e interrompendo mecanismos normais de reparo celular. Por essas razões, o

estresse oxidativo tem sido relacionado a diversas doenças crônicas, incluindo problemas cardiovasculares, diabetes e câncer (STANNER et al., 2004).

Os antioxidantes são substâncias que impedem ou minimizam a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, produtos formados por termo-oxidação de óleos e gorduras, impedindo a etapa inicial da auto-oxidação, a formação de radicais livres. Com isso, preservam os alimentos, prevenindo a alteração do sabor e retardando a rancificação. Isto se deve à propriedade dos antioxidantes especialmente os derivados fenólicos, de estabilizar o radical livre e assim impedir a propagação de reações oxidativas no meio (REDA, 2004).

Um bom antioxidante deve ser seguro, não conferir cor, odor ou “flavor” ao produto, ser eficaz em pequena concentração e de fácil incorporação, resistir ao processamento, ser estável no produto acabado e disponível a um baixo custo (SHAHIDI e WANASUNDARA, 1992).

Com o uso de antioxidantes se expandindo para preservação de alimentos e para prevenção de doenças, tornou-se necessária uma definição clara para o termo, assim como uma regulamentação para seu uso. De acordo com a “Food and Drugs Administration (FDA)” antioxidantes são definidos como substâncias utilizadas para preservar alimentos, retardar a deterioração, rancidez ou a descoloração, devido ao processo de oxidação (ADEGOKE et al., 1998).

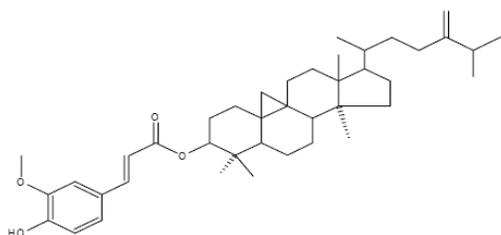
O arroz, sendo um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, apresenta papel importante na relação entre dieta e saúde. Vários compostos com atividade antioxidante já foram identificados nesse cereal, incluindo compostos fenólicos, tocoferóis, tocotrienóis e orizanol (IQBAL et al., 2010). No arroz, os compostos fenólicos estão associados principalmente ao pericarpo, portanto, o processo de polimento reduz sua concentração no grão (TIAN et al., 2004; ZHOU et al., 2004).

## **2.6. Orizanol**

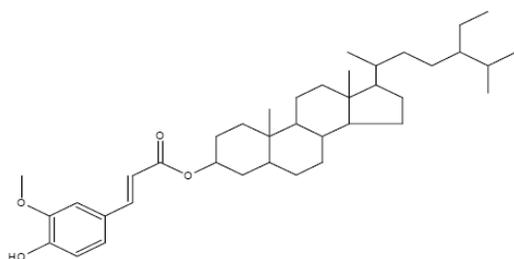
O orizanol está presente na porção insaponificável do óleo do farelo de arroz, numa concentração de 1,0 - 2,0% (SCARAVIELLO, 2002), este composto foi encontrado inicialmente no óleo de arroz, em 1954, devido ao fato de ter sido isolado desse óleo obtido a partir do arroz (*Oryza sativa*) e por conter um grupo hidroxila em sua estrutura, foi chamado de orizanol (GRAF, 1992).

Caracteriza-se como um pó branco ou levemente amarelo, cristalino, insípido, com pouco ou nenhum odor, o qual consiste numa complexa mistura de ésteres do ácido ferúlico com alcóois triterpenos e esteróis, presentes no farelo e no óleo de arroz. Embora a composição do orizanol possa variar com o tipo do arroz, já foram identificados mais de 23 ésteres dos ácidos ferúlico e caféico, sendo os principais componentes (mais de 80% da fração do orizanol) o 24-metileno cicloartenil ferulato, cicloartenilferulato ou cicloartenol,  $\beta$ -sistoterilferulato e campesterilferulato ou campesterol, as quais estão representadas na Figura 2 (KIM et al., 2001; FANG, YU e BADGER, 2003), mas inclui também outros componentes menores como estigmastenil ferulato, estigmasteril

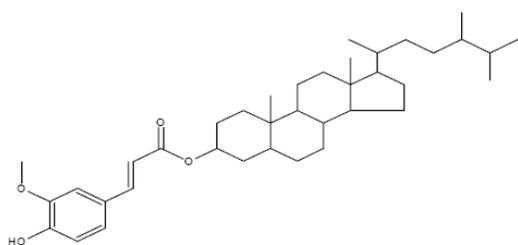
ferulato, campestenil ferulato e sitostanil ferulato (XU e GODBER, 1999), pois dependendo da técnica cromatográfica utilizada, diferentes componentes têm sido identificados. Classificado como antioxidante e sendo mais resistente ao calor torna-se mais efetivo que os tocoferóis, apresenta ponto de fusão na faixa de 135 - 137°C (THE MERCK INDEX, 1996).



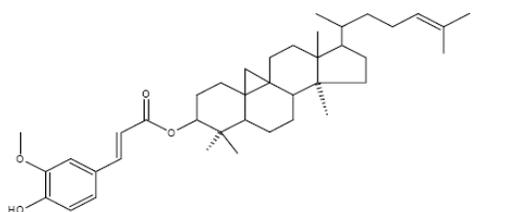
$\beta$ -Sitosteril ferulato



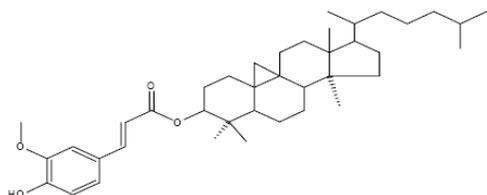
Campesteril ferulato



24 metileno cicloartanil



Cicloartenil ferulato



Cicloartanil ferulato

Fonte: EVERSLED et al.,1998

**Figura 2:** Principais compostos constituintes do orizanol.

Estudos têm demonstrado que a capacidade do orizanol para inibir a oxidação lipídica depende de sua concentração. Na dose de 10 mmol kg<sup>-1</sup> o orizanol tem atividade comparável a do antioxidante sintético butil hidroxi tolueno (GERTZ et al, 2000; HUANG et al., 2002; JULIANO et al., 2005; NYSTRÖM et al., 2005). Sua atividade antioxidante pode ser atribuída principalmente ao ácido ferúlico (ZAMBIAZI, 2006), que se apresenta esterificado com esteróis de plantas. A esterificação aumenta o potencial antioxidante, provendo acesso molecular aos componentes hidrofóbicos. Esses são mais susceptíveis à destruição celular oxidativa, pois o potencial antioxidante aumenta com a extensão da hidroxilação dos anéis aromáticos (TSUNO, 1995; ZHIMIN, et al., 2001).

A comprovação da ação antioxidante das frações de orizanol permitiria seu uso em alimentos, visando reduzir a adição de antioxidantes artificiais como butilhidroxianisol (BHA) e butilhidroxitolueno (BHT). Tais substâncias, devido aos seus efeitos cancerígenos, representam fatores de preocupação para a indústria de alimentos (IQBAL et al., 2010).

A redução dos níveis de colesterol pela ingestão de orizanol parece ser devido à semelhança estrutural de seus componentes com a do colesterol, reduzindo a sua síntese e prevenindo o acúmulo de gorduras nas artérias (SCARAVIELLO, 2002).

Os teores de orizanol detectados em arroz integral parecem ser definidos pela constituição, mas influenciados por fatores ambientais e de manejo do cultivo (BERGMAN e XU, 2003). No entanto, poucos estudos foram documentados sobre o efeito do cozimento do arroz sobre a estabilidade deste composto. Em farelo de arroz foi observado que o conteúdo de orizanol decresce cerca de 26% com o processo de aquecimento a 120°C utilizado para a sua estabilização (LLOYD, et al., 2000).

Componentes do orizanol também foram isolados de grãos de milho, trigo e cevada (SEITZ, 1989, MOUREAU et al., 1996), porém o óleo de farelo de arroz é a fonte natural mais acessível para recuperação deste composto (DAS et al., 1998).

A Tabela 2 apresenta a solubilidade do orizanol em diversos solventes, onde a água é a que apresenta menor solubilidade, e a metil-etil-cetona a maior solubilidade a 20°C.

**Tabela 2:** Solubilidade do orizanol.

Solvente	Solubilidade (20 °C) (g/L)
Água	0,1
Etanol	1,3
Metanol	1,4
n-Hexano	2,8
n-Heptano	4
Benzeno	40
Acetona	67
Clorofórmio	100
Metil-etil-cetona	200

Fonte: TSUNO, 1995.

## 2.7. Equilíbrio de Fases

O equilíbrio de fases pode revelar a composição das fases no equilíbrio, incluindo a solubilidade dos compostos extraídos no solvente supercrítico e a solubilidade do solvente supercrítico na fase pesada; as quantidades das fases em equilíbrio; a distribuição dos componentes individuais entre as fases em equilíbrio e a variação dessas quantidades com a temperatura (T) e pressão (P) e a concentração dos vários componentes (BRUNNER, 1994). É nesta diferença na composição das fases em equilíbrio (dado de solubilidade) ou na taxa de transferência de massa dos constituintes da mistura que se baseiam muitas operações unitárias como destilação, adsorção, separação por membranas e também os processos de extração envolvendo fluidos supercríticos (SANT'ANA, 1996 *apud* CARVALHO Jr, 2000). Este equilíbrio pode ser afetado significativamente por uma pequena quantidade de co-solvente, especialmente em casos em que existem interações específicas entre o soluto e o co-solvente. As interações dipolo-dipolo, dipolo induzido por dipolo, forças de dispersão, e ligações de hidrogênio entre soluto e co-solvente são fatores importantes para o aumento da solubilidade. O efeito de co-solventes no equilíbrio de fases tem importância tanto para as ciências pura e aplicada e precisa ser estudado mais profundamente (ZHONG et al., 1997).

O levantamento de dados experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões e de pressão de vapor podem ser obtidos empregando-se diferentes metodologias experimentais, sendo que a seleção da técnica mais adequada depende basicamente de três fatores: custo envolvido, propriedades físico-químicas dos componentes e condições de operação dos experimentos. Vieira de Melo (1997) apresenta a classificação dos métodos experimentais de equilíbrio de fases a alta

pressão de acordo com os seguintes critérios: Métodos Dinâmicos (Extrativo – Saturação e Contínuo), Métodos Estáticos (Sintéticos e Analíticos) e Métodos com Recirculação. A Tabela 3 apresenta as considerações gerais sobre esses métodos. Neste trabalho será utilizado o Método Estático Sintético.

O conhecimento sobre o comportamento de fases de misturas binárias ou multicomponentes é de suma importância em aplicações de técnicas de separação ou desenvolvimento de novos produtos e materiais. Especialmente, em se tratando de altas pressões, o conhecimento do equilíbrio multifásico é importante para o entendimento e projeto de processos de separação e/ou produção nos setores alimentício, farmacêutico e químico (DIEFENBACHER e TÜRK, 2002; FUKNÉ-KOKOT et al., 2000).

Para que duas ou mais fases estejam em equilíbrio, algumas condições devem ser satisfeitas: as pressões das fases devem ser iguais (equilíbrio mecânico), assim como as temperaturas (equilíbrio térmico) e os potenciais químicos (equilíbrio composicional). O potencial químico de uma espécie  $i$  em uma mistura é definido pela relação matemática 2.7.1. (VAN *et al.*, 2000):

$$\mu_i \equiv \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.7.1)$$

Onde  $G$  é energia de Gibbs e  $n$  é o número de moles. O subscrito fora do colchete especifica as propriedades mantidas constantes, nesse caso, a temperatura, a pressão, e o número de moles de todas as espécies exceto a espécie  $i$ .

Porém, é difícil trabalhar com os potenciais químicos para solução de problemas práticos. Como explicitado pela equação 2.7.1, o potencial químico é função da energia de Gibbs, que por sua vez é definida em relação à energia interna e à entropia, duas grandezas fundamentais para as quais valores mensuráveis experimentalmente são desconhecidos. Logo, não há valores concretos evidentes para o potencial químico. Além disso, o potencial químico é de difícil manipulação matemática. Por essas razões, é preferível expressar o equilíbrio termodinâmico em função da fugacidade, uma grandeza que toma o lugar do potencial químico, e que pode ser considerada uma pseudo-pressão (PRAUSNITZ et al., 1986).

A origem do conceito de fugacidade vem da equação 2.7.2, válida somente para espécies puras no estado de gás ideal ( $gi$ ):

$$G_i^{gi} = \Gamma_i(T) + RT \ln P \quad (2.7.2)$$

Para um fluido real, pode-se escrever a equação análoga 2.7.3:

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (2.7.3)$$

Na qual a pressão é substituída pela fugacidade, termo corretivo para pressão devido a não idealidade do sistema, que possui unidades de pressão. A fugacidade no estado de gás ideal da espécie pura  $i$  é igual à sua pressão, conforme equação 2.7.4:

$$f_i^{gi} = P \quad (2.7.4)$$

As fugacidades podem ser expressas através de coeficientes de fugacidade ( $\phi$ ), preferencialmente para a fase vapor, ou de coeficientes de atividade ( $\gamma$ ), somente usado para a fase líquida. Então, em uma abordagem gamaphi, a equação de isofugacidade para o Equilíbrio Líquido-Vapor, pode ser escrita como equação 2.7.5:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2.7.5)$$

Onde  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase vapor,  $\hat{\phi}_i^V$  é o coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente  $i$ ,  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase líquida,  $P_i^{sat}$  é a pressão de vapor do componente  $i$  puro,  $\phi_i^{sat}$  é o coeficiente de fugacidade do vapor do componente  $i$  puro,  $V_i^L$  é o volume do líquido saturado do componente  $i$  puro, e  $R$  é a constante universal dos gases. O termo exponencial é chamado fator de Poynting, e expressa os desvios da fase líquida devido ao efeito da pressão. Para pressões baixas ou próximas à pressão de vapor, esse termo pode ser desprezado.

O coeficiente de fugacidade do componente puro, ou de misturas, pode ser calculado por equações de estado.

Quanto ao coeficiente de atividade da fase líquida, a prática usualmente empregada para o seu cálculo faz uso de modelos derivados de expressões dadas para a energia livre de Gibbs de excesso  $GE$ , que se relacionam com a composição e a temperatura através da equação 2.7.6:

$$\ln \gamma_i \equiv \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.7.6)$$

Existem vários modelos para a energia livre de Gibbs excedente na literatura. A uma certa temperatura, a energia livre de Gibbs de excesso é função da composição do sistema, e em menor grau, da pressão, sendo que para pressões baixas e moderadas, a dependência da pressão pode ser desprezada. Assim, os modelos adotados para a representação do coeficiente de atividade da fase líquida ficam em função da temperatura e composição do sistema. Esses modelos levam em conta a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros binários. Alguns exemplos de modelos são Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC (SANDLER, 2006).

Para o entendimento dos vários tipos de diagramas de equilíbrio, alguns conceitos são empregados na literatura. Por exemplo, uma transição do tipo Temperatura Crítica Superior de Solubilidade, mais conhecida como transição do tipo UCST (Upper Critical Solution Temperature), ocorre quando um sistema líquido bifásico torna-se monofásico com o incremento da temperatura a pressão constante, ou seja, a região imiscibilidade líquido - líquido diminui com o aumento da temperatura. As transições do tipo Temperatura Crítica Inferior de Solubilidade também conhecidas como transição do tipo Lower Critical Solution Temperatures (LCST) ocorrem quando uma mistura monofásica líquida se separa em duas fases líquidas com o incremento da temperatura a pressão constante. Neste caso, um aumento de temperatura provoca um aumento da região de imiscibilidade líquido - líquido. As transições do tipo UCST e LCST são delimitadas por pontos críticos terminais.

A existência de transições de fases do tipo UCST e do tipo LCST pode ser diretamente interpretada pela assimetria molecular. Em baixas temperaturas e altas pressões, as interações entre moléculas semelhantes (solvente - solvente e soluto - soluto) são mais fortes que as interações soluto - solvente (FOLIE e RADOSZ, 1995). Como resultado, o sistema se divide em duas fases líquidas distintas. À medida que aumenta a temperatura as interações solvente - soluto ficam mais fortes e a temperatura limite em que as duas fases líquidas podem coexistir é chamada de Ponto Crítico Terminal Superior mais conhecido como Upper Critical End Point (UCEP). Em temperaturas próximas a temperatura Crítica do Solvente, existe o efeito do volume livre do solvente. Este efeito tem como consequência uma movimentação mais rápida das moléculas de solvente que tendem a se separar da solução e constituir uma segunda fase líquida. A menor temperatura que corresponde ao surgimento desta segunda fase é chamada de Ponto Crítico Terminal Inferior (LCEP).

**Tabela 3:** Considerações gerais sobre os métodos experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão.

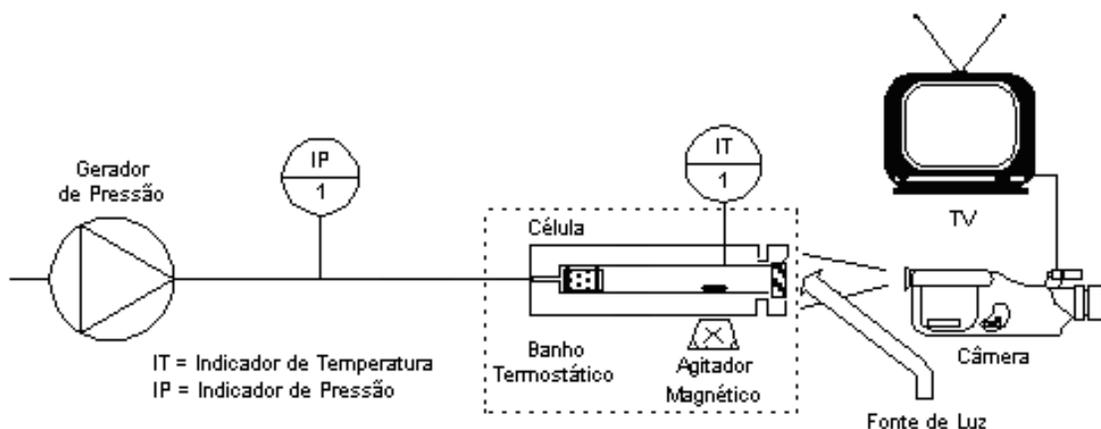
Método	Aplicações Indicadas	Vantagens	Desvantagens
Dinâmico Extrativo	Determinação de solubilidade de sólidos e líquidos muito viscosos em solventes pressurizados; Extração ou fracionamento de componentes de fases pesadas.	Simplicidade de construção e operação; Detecção de baixos valores de solubilidade; Baixo custo.	Aplicação restrita a sistemas bifásicos; Apenas a fase leve é analisada.
Dinâmico Contínuo	Em sistemas envolvendo compostos termolábeis.	Baixo tempo de residência na zona de temperatura elevada; Analisa ambas as fases.	Aplicável somente a equilíbrio fluido-fluido; Flutuação na pressão; Não indicado a regiões próximas ao ponto crítico da mistura; Alto custo de construção; Alto consumo das espécies químicas.
Estático Sintético	Qualquer sistema envolvendo equilíbrio de fases fluido-fluido ou sólido-fluido.	Dispensa amostragem; Não há perturbação do sistema; Custo de construção relativamente baixo; Operação simples; Identificação do tipo de equilíbrio e transição.	Difícil aplicação a sistemas multifásicos.
Estático Analítico	Qualquer sistema envolvendo equilíbrio de fases fluido-fluido ou sólido-fluido.	Aplicado tanto a sistemas bifásicos quanto a sistemas multifásicos.	Prevê amostragem, o que pode ocasionar perturbações ao sistema; Não recomendado a regiões próximas ao ponto crítico da mistura; Custo de operação elevado.
Com recirculação	Sistema envolvendo equilíbrio de fases fluido-fluido.	Redução no tempo de equilíbrio; Amostragem mais fácil e segura reduzindo a possibilidade de perturbação.	Alto custo total do equipamento; Alta complexidade de operação.

Fonte: Lanza (2004).

### 2.7.1. Método Estático Sintético

A principal característica do método estático está no fato da célula de equilíbrio, uma vez carregada, permanecer fechada até o equilíbrio ser atingido. No caso do método estático sintético, a composição das fases em equilíbrio é determinada indiretamente, sem necessidade de amostragem.

Inicialmente, são introduzidas quantidades pré-determinadas na célula, de tal forma que a composição global da mistura no início do experimento seja conhecida. As condições de pressão e temperatura são previamente ajustadas, fazendo com que uma solução homogênea se forme. A célula de equilíbrio deve ser provida de uma janela, para propiciar a visualização em seu interior, e de um pistão, para permitir a variação gradual das condições de pressão. A Figura 3 apresenta um esboço deste tipo de aparato.



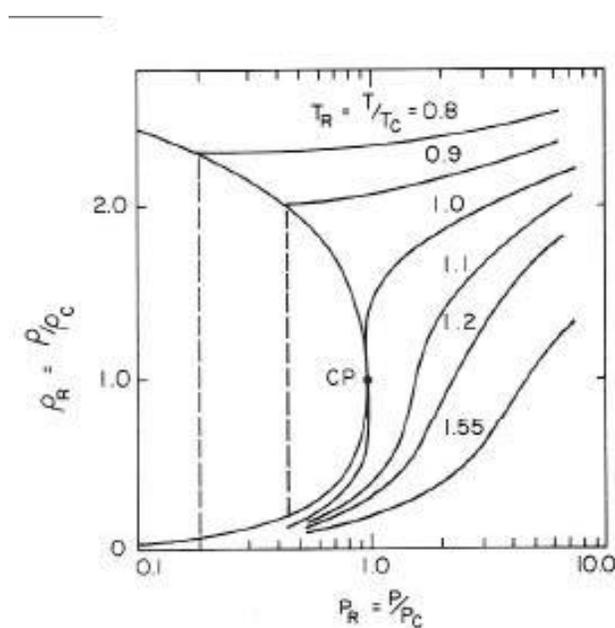
**Figura 3:** Diagrama esquemático do método sintético estático.

Normalmente todo o sistema é imerso num banho termostático, de forma que a temperatura possa ser mantida constante. A idéia do método é aumentar a pressão do sistema, levando-se a uma única fase e posteriormente manipular a pressão até o surgimento de uma segunda fase, detectada visualmente através da formação de bolhas ou turvamento da solução. Assim, é possível localizar a região de transição de fases e traçar as curvas de bolha e/ou orvalho para sistemas líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-fluido. Desta forma, o valor da pressão no instante em que ocorre ponto de orvalho ou de bolha para uma certa temperatura corresponde à condição em que a composição global do sistema é igual à composição da fase vapor ou líquida, respectivamente.

A principal vantagem do método sintético é dispensar a retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise, além de preservar o sistema de distúrbios na pressão, fazendo com que o procedimento experimental seja mais simplificado. Outra vantagem importante é que quantidades mínimas de solvente e soluto podem ser utilizadas em cada experimento, o que permite reduzir os custos da investigação experimental. Porém, para sistemas multifásicos não é possível fixar a composição de uma das fases antes da transição e os dados ficam, de certa forma, incompletos.

## 2.8. Fluidos Supercríticos

Os fluidos supercríticos (FSC) apresentam como característica uma combinação das propriedades das fases líquida e gasosa. FSC apresenta densidade próxima à do líquido enquanto a viscosidade, a difusividade e a tensão superficial apresentam valores próximos aos do estado gasoso. A aplicação de solventes em estados supercríticos é baseada na observação experimental de que muitos gases apresentam um aumento significativo em seu poder de solvatação quando submetidos a altas pressões (MCHUGH e KRUKONIS, 1994; HOYER, 1985; SCHULTZ et al., 1974). Segundo MCHUGH e KRUKONIS (1994) este poder está relacionado principalmente com a densidade. Observando a Figura 4 verifica-se que pequenas variações na temperatura e/ou pressão, na região próxima ao ponto crítico, causam grandes variações na densidade e conseqüentemente no poder de solvatação do fluido. Desta forma, é possível alterar características de solubilidade de um determinado soluto em um FSC controlando-se a pressão e a temperatura do sistema, fato este que torna também FSC interessante nas mais diversas aplicações químicas.



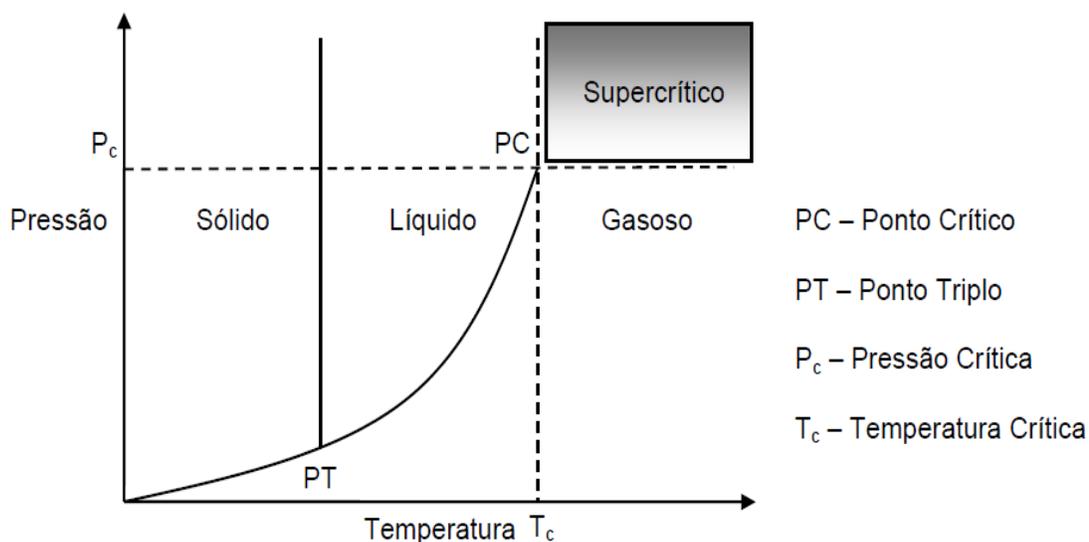
**Figura 4:** Diagrama característico da densidade reduzida em função da pressão reduzida de um componente puro.

Dependendo da temperatura e pressão em que uma substância se encontra, esta pode estar em três estados diferentes: gasoso, líquido ou sólido. Porém, quando essa substância se encontra

com a pressão e temperatura acima do seu ponto crítico ( $P_c$  e  $T_c$ ), ela se apresenta no estado supercrítico.

A concepção de um fluido supercrítico faz referência a um estado de matéria em que o composto se comporta como fluido, pois apresenta propriedades intermediárias entre a de um gás e de um líquido e também se refere ao fato de uma substância se encontrar em uma condição de temperatura e pressão acima dos valores críticos. No ponto crítico, as fases gasosa e líquida tornam-se idênticas, isto é, só uma fase existe (ALMEIDA FILHO, 2003).

Um fluido supercrítico (FSC) pode ser definido como uma substância na qual sua temperatura e pressão estão acima dos seus valores críticos (Figura 5). Para cada substância existe uma pressão crítica ( $P_c$ ) e uma temperatura crítica ( $T_c$ ) onde coexistem líquido e vapor. Esse ponto de coexistência é denominado ponto crítico ( $P_c$ ) com um volume crítico correspondente ( $V_c$ ). Acima deste ponto crítico existe a região supercrítica. As variações das propriedades de estado acima do ponto crítico podem ser intensas, causando diferentes efeitos em solutos e reagentes (SANDLER, 1989).



**Figura 5:** Diagrama de fases P-T para um fluido puro (Roca, 2009).

Darr e Poliakoff (1999) propuseram uma definição mais prática, segundo a qual um fluido supercrítico é descrito como qualquer substância que se encontra na temperatura, pressão e densidade acima de seus valores críticos. Próximo da densidade crítica, fluidos supercríticos apresentam propriedades que estão muitas vezes entre aquelas de um líquido e um gás. Por exemplo, um fluido supercrítico pode ser relativamente denso e dissolver certos sólidos, exibindo alta

difusidade e baixa viscosidade. Ainda, fluidos supercríticos são altamente compressíveis e a densidade pode ser alterada sobre uma vasta faixa de pressão e temperatura.

A aplicação de fluidos supercríticos baseia-se, essencialmente, na habilidade da variação da densidade do solvente na proximidade do ponto crítico, permitindo que pequenas variações da pressão e/ou temperatura tenham grande influência sobre seu poder de solvatação. Assim, essas variáveis apresentam-se com os dois parâmetros mais importantes na extração de uma dada substância (BRUNNER, 1994).

## **2.9. Micronização supercrítica**

O papel dos fluidos supercríticos no processo de micronização pode ser de solvente ou anti-solvente. Dentro destas duas possibilidades, existem quatro técnicas principais de micronização que envolvem este tipo de fluidos:

- Expansão rápida de uma solução supercrítica (*“Rapid expansion of supercritical solutions”*) – “RESS”;
- Precipitação a partir de soluções saturadas em gás (*“Precipitation from gás-saturated solutions”*) – “PGSS”;
- Anti-solvente supercrítico (*“Supercritical antisolvent”*) – “SAS”;
- Atomização assistida por fluidos supercríticos (*“Supercritical assisted atomization”*) – “SAA”.

### **2.9.1 Micronização com anti-solvente supercrítico (“SAS”)**

Os anti-solventes líquidos são amplamente conhecidos e aplicados na indústria. São baseados no uso de dois solventes, completamente miscíveis entre si, sendo o soluto a precipitar apenas solúvel num daqueles (o primeiro). A mistura do solvente com o anti-solvente provoca a sobressaturação da solução e a consequente precipitação do soluto. No entanto, o uso de solventes líquidos tem a grande desvantagem do complexo pós-processamento, necessário para a completa eliminação dos resíduos de solvente.

Devido às características de transporte dos fluidos supercríticos e à possibilidade da sua recuperação (e do solvente orgânico) sem processamento posterior, este tipo de fluidos tem sido proposto, nas últimas décadas, como alternativa aos anti-solventes líquidos (REVERCHON, 1999). A micronização baseada neste conceito foi apresentada, pela primeira vez, numa proposta de patente, em 1988 (JUNG e PERRUT, 2001).

Do ponto de vista termodinâmico, o processo de micronização com anti-solvente supercrítico (“SAS”) tem de obedecer às seguintes especificações (REVERCHON et al., 2003):

- O soluto tem de ser solúvel no solvente orgânico à temperatura de trabalho e insolúvel no fluido supercrítico;

- O solvente e o fluido supercrítico têm de ser miscíveis. A completa remoção do anti-solvente é conseguida com uma simples redução de pressão, que provoca a sua passagem ao estado gasoso. Por outro, o anti-solvente supercrítico é caracterizado pela sua elevada difusibilidade, até duas ordens de grandeza superior à dos líquidos. Assim, a sua rápida difusão e mistura no solvente líquido produz a rápida sobressaturação da solução e a precipitação do soluto em micropartículas.

Na técnica de micronização “SAS”, a precipitação ocorre de acordo com a seleção adequada das substâncias e das condições operatórias, de forma que o solvente e o anti-solvente sejam parcial ou totalmente miscíveis e o soluto tenha baixa solubilidade no anti-solvente (DUKHIN et al., 2005).

A micronização “SAS” é um processo complexo que envolve a interação de vários mecanismos de transferência de massa, hidrodinâmica, equilíbrio de fases, nucleação e/ou crescimento dos cristais.

Em condições supercríticas da mistura, o solvente orgânico difunde-se rapidamente no fluido supercrítico e este no solvente, formando uma única fase. Ambas as taxas de difusão são mais rápidas do que em anti-solventes líquidos convencionais. Assim, as elevadas taxas de transferência de massa resultam numa nucleação muito mais rápida e uniforme, permitindo atingir tamanhos de partícula menor e distribuições de tamanho mais estreitas (ROGERS et al., 2001).

## **2.10. Propano como solvente**

O solvente consiste em moléculas pequenas e simples, que na temperatura e pressão ambiente são gasosas, enquanto os solutos são moléculas mais complexas e menos voláteis. As condições de temperatura e pressão de misturas de fluidos pressurizados utilizados em aplicações industriais são geralmente bem próximas do ponto crítico do solvente. Este fato resulta em um complexo comportamento de fases destas misturas (KIRAN et al., 1994).

Uma breve investigação na literatura revela que, existe uma quantidade de dados relevante relacionada à extração do orizanol com dióxido de carbono pressurizado, e nenhuma informação experimental da utilização de outros solventes comprimidos, tais como o propano, o qual seria uma alternativa aos métodos já estudados.

O propano é um hidrocarboneto leve, o qual pode conduzir as condições de coexistência das fases LV, LL, e o LLV, sob a influência da temperatura e pressão, num sistema de equilíbrio de fases (ZHAO et al., 2006), tem características hidrofóbicas, suas propriedades críticas (massa molar

44,09g/gmol) são: pressão crítica 72,5 bar; temperatura crítica 96,7°C e densidade crítica 0,22g/cm<sup>3</sup> (REID et al., 1987).

A solubilidade de um composto no solvente pressurizado é dependente da densidade do solvente, bem como da afinidade físico-química do soluto pelo solvente. Os compostos dissolvidos podem ser recuperados simplesmente pela diminuição da temperatura e/ou pressão, as quais reduzem a densidade do fluido. A densidade do fluido pressurizado é muito sensível a pequenas alterações de temperatura e/ou pressão na região do seu ponto crítico (ARAÚJO, 2001).

Até o momento não foram identificados trabalhos que investigaram o comportamento de fases entre propano e orizanol, este parece solubilizar melhor o composto quando comparado ao dióxido de carbono.

O propano está ganhando popularidade, seja por suas propriedades, seja por razões econômicas. Um exemplo citado por Espinosa (2001) é o uso do propano para a extração de etanol em misturas de etanol-água; um outro exemplo é a recuperação de solventes utilizados no refino de óleos vegetais. Em uma comparação de custos de ambos os exemplos, (custos operacionais) observou-se que a operação com propano líquido envolve um gasto de aproximadamente 25% menor que a operação com CO<sub>2</sub> (ESPINOSA, 2001).

### **2.11. Emprego de co-solventes**

Os antioxidantes podem ser extraídos com sucesso com diferentes solventes orgânicos, como etanol, metanol, acetato de etila e clorofórmio, pois estes solventes apresentam características polares o que os torna capazes de solubilizar compostos polares como os antioxidantes. Os compostos antioxidantes possuem característica polar devido à presença de grupos carboxílicos e hidroxilas em suas moléculas as quais possuem o grupo funcional –OH capaz de realizar ligações de hidrogênio entre as moléculas do soluto e as moléculas do solvente polar facilitando a solubilização dos antioxidantes e sua conseqüente extração (MORRISON E BOYD, 1996).

A solubilidade de certos compostos orgânicos pode ser aumentada adicionando co-solventes ao solvente pressurizado propriamente dito. Um co-solvente é um componente que é adicionado em pequenas quantidades (1-10%*m/m*), com uma volatilidade intermediária entre a do solvente e a do soluto, e que não modifica nem as propriedades críticas nem a densidade do solvente (ESQUIVEL, 1994).

Um co-solvente é uma substância orgânica que tem volatilidade intermediária entre o solvente pressurizado e o soluto e é adicionado para alterar as características da mistura co-solvente/solvente, tais como polaridade e interações específicas, sem mudar significativamente a densidade e compressibilidade do solvente pressurizado original. Um co-solvente pode melhorar a seletividade da

separação por preferencialmente interagir com um ou mais componentes da mistura de solutos (MUKHOPADHYAY, 2000).

A adição de um co-solvente pode modificar o poder de solvência em relação ao solvente puro, sendo seu efeito uma manifestação macroscópica de uma série de interações moleculares tais como as pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e quadripolo-dipolo ou, ainda, formação de complexo por transferência de carga (EKART et al, 1993).

A utilização do clorofórmio para a solubilização do orizanol em propano é viável, conforme descrito na Tabela 2, pois a solubilidade desse composto em clorofórmio a 20°C é de 100g/l.

## **2.12. Análises Térmicas**

Análises térmicas envolvem um grupo de técnicas onde as propriedades térmicas da amostra são investigadas em função da temperatura ou tempo. O programa de temperatura aplicado consiste de uma seqüência de segmentos onde a amostra é aquecida ou resfriada em uma razão constante ou mantida em uma temperatura constante (HATAKEYAMA e QUINN, 1994).

As vantagens do uso de análises térmicas em relação aos demais métodos analíticos são: i) a amostra pode ser estudada em uma larga faixa de temperatura; ii) diversos tipos de amostra (sólidos, líquidos ou na forma gel) podem ser acondicionados usando uma variedade de recipientes; iii) são requeridos pequenas quantias de amostra (0,1 µg – 10 mg); iv) a atmosfera na vizinhança da amostra pode ser padronizada; v) o tempo requerido para completar uma análise pode ser estipulado para alguns minutos ou algumas horas (HATAKEYAMA e QUINN, 1994).

As principais técnicas de análise térmica são a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Termomecânica (TMA) e Análise Dinâmico-mecânica (DMA).

### **2.12.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

A calorimetria diferencial de varredura (ou calorimetria diferencial exploratória) é uma técnica que envolve a análise da variação de entalpia de uma amostra em função da temperatura ou tempo. Nessa modalidade, de análise térmica, uma cápsula (que não sofra reação com o material de análise) com a amostra é colocada em uma posição determinada sobre uma plataforma de aquecimento, ao lado de outra cápsula vazia. Esta é chamada de cápsula de referência (o material do qual é feita a cápsula, não deve sofrer transição térmica na faixa de temperatura estipulada para estudar a amostra). Os materiais do qual estes recipientes são fabricados, geralmente são o ouro, a prata, o cobre e o alumínio (HATAKEYAMA e QUINN, 1994). Ambos os recipientes são submetidos a taxas de aquecimento programados, juntamente com o conjunto de termopares fixados.

O conjunto de termopares são acoplados da seguinte forma: i) na base da cápsula com a amostra e na base da cápsula da referência; ii) na placa e sob a cápsula da amostra. Através deste conjunto de termopares, é possível controlar as variações de temperaturas na placa. Sempre que a amostra passar por uma transição de fase exotérmica ou endotérmica, energia será emitida ou absorvida pela amostra, alterando a temperatura através da placa sob a amostra. Desta forma, curvas de  $dH/dt$  em função do tempo são registradas pelo aparelho e transições de fase como transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização, fusão, perda de solvente, entre outras, podem ser observadas. A transição vítrea ( $T_g$ ) corresponde à uma transição de segunda ordem caracterizada pelo início do aumento na mobilidade das cadeias de polímeros amorfos ou semi-cristalinos. Esta transição provoca mudanças em algumas propriedades físicas do material, tais como: densidade, calor específico, módulos mecânicos, etc (HATAKEYAMA e QUINN, 1994).

### **2.12.2. Análises Termogravimétricas (TGA)**

É uma técnica utilizada para determinar a estabilidade térmica do material, obtendo-se a temperatura na qual este perde um determinado percentual de massa. As curvas de TGA são registradas através de uma termobalança composta por uma microbalança eletrônica, um forno, um programador de temperatura e um instrumento para registrar simultaneamente esses dados.

Dentre as técnicas de análise térmica, a termogravimetria (TGA), provavelmente é a que apresenta maior número de variáveis, devido à natureza dinâmica da variação de massa da amostra. Basicamente, os parâmetros que influenciam esses resultados são atribuídos a fatores instrumentais e relacionados com as características da amostra (CAVALHEIRO et al., 1995)

Dos fatores acima, o efeito da razão de aquecimento nas curvas TGA é o mais amplamente estudado. Geralmente, à medida que se aumenta a razão de aquecimento, há um deslocamento da temperatura de decomposição para valores mais elevados. A detecção de compostos intermediários a partir das curvas TGA também depende da razão de aquecimento, bem como a natureza da amostra (MATOS et al., 2000).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

---

#### 3.1. Materiais

Neste trabalho foi utilizado o orizanol para obtenção dos dados de equilíbrio de fases a alta pressão. O orizanol foi adquirido da Alemanha (HENRY LAMOTTE Gmbh Type/Sampre: 14.09.2006 Lot: 3870101 - 100 gramas). Esse composto foi armazenado em local apropriado dentro de um pote de polímero fechado, a temperatura ambiente. Os solventes utilizados foram: propano (White Martins S.A., com pureza mínima de 99%) e clorofórmio (Merk S.A., com pureza mínima de 99,5%).

Na Tabela 4 são apresentados os valores das propriedades críticas e fatores acêntricos ( $\omega$ ) dos componentes utilizados.

**Tabela 4:** Valores das propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes puros

Componente	PM (g/gmol)	Tc (K)	Pc (bar)	$\omega$
Propano	44,094	369,8	42,50	0,153
Clorofórmio	119,378	536,4	53,70	0,218
Dióxido de Carbono	44,098	304,1	73,8	0,224

Reid et al. 1987

#### 3.2. Caracterização do Orizanol

##### 3.2.1. Cromatografia Líquida

O método mais utilizado para a identificação do orizanol é a cromatografia. Existem diversos tipos de cromatografia, sendo a cromatografia líquida a mais utilizada, pois possui alto desempenho e não necessita de altas temperaturas.

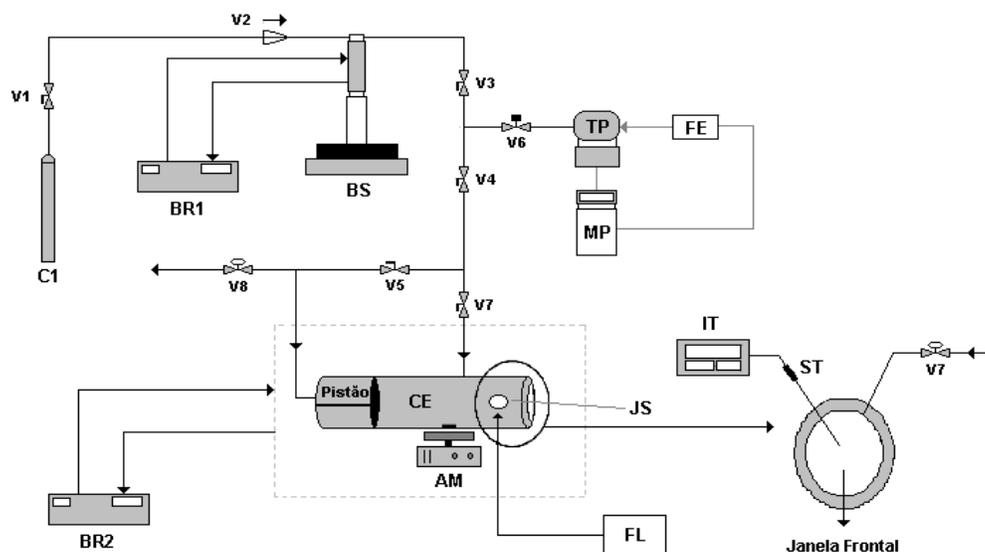
As análises foram realizadas em um cromatógrafo a líquido HPLC com DAD ajustado em 315 nm equipado com uma coluna Lichrosorb 5 $\mu$ mol RP C18, 4,6X250mm, TERMO. Como eluente, foi usada acetonitrila/metanol/isopropanol (50:45:5), com uma vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.2.2. Análises Termogravimétricas (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas termogravimétricas da amostra de orizanol foram obtidas em um TGA Shimadzu TGA-50 (Shimadzu, Japan), o intervalo de temperatura foi de 10 a 600°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob um fluxo de 80% N<sub>2</sub> ( $\pm 0.5$ ) / 20% O<sub>2</sub> ( $\pm 0.5$ ). A quantidade de amostra utilizada foi de 7,7656mg. As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram obtidas em um equipamento da marca Shimadzu DSC-50 (Shimadzu, Japão), a temperatura foi até 200° C, com taxa de aquecimento de 10 ° C / min em 80% N<sub>2</sub> (0,5) / 20% de O<sub>2</sub> (0,5) e uma vazão de 50,00 ml/min. A quantidade de amostra utilizada foi de 7,600 mg.

### 3.3. Aparato Experimental

Para realização das medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões foi utilizada uma célula de volume variável com visualização, baseada no método estático sintético onde a unidade utilizada é similar àquelas utilizadas por Corazza (2002), Dariva (2000). O diagrama esquemático do aparato experimental, disponível no laboratório de Termodinâmica Aplicada da URI – Campus de Erechim, está apresentado na Figura 6 e a vista geral na Figura 7.



**Figura 6:** Diagrama esquemático do aparato experimental de equilíbrio de fases.

**C1** cilindro de solvente; **V1** válvula de esfera; **BR1** banho de recirculação; **BS** bomba de alta pressão; **CE** célula de equilíbrio de volume variável; **JS** janela de safira; **V2** Válvula de uma via; **V3, V4 e V5** válvulas de esferas; **V6** válvula de alívio; **V7** válvula de alimentação; **V8** válvula de descarga; **BR2** sistema de aquecimento da célula; **IT**, indicador de temperatura; **TP** transdutor de pressão; **MP** monitor de pressão; **FE** fonte de alimentação de energia; **AM** sistema de agitação; **FL** fonte de luz; **ST** termopar.



**Figura 7:** Vista geral da unidade experimental de equilíbrio de fases.

A Figura 8 apresenta o detalhe da posição do termopar no interior da célula onde era tomada a medida da temperatura.



**Figura 8:** Detalhe da célula (janela de safira), com posicionamento do termopar e barra magnética.

As válvulas, conexões e tubos foram utilizados seguindo as instruções do Manual Hip e Swagelok. A operação da unidade bem como a montagem do aparato experimental foram baseados no trabalho de DARIVA (2000) e Lanza (2004). Para maiores detalhes sobre a construção e operação da célula de equilíbrio e seus componentes recomenda-se à leitura de tais trabalhos.

### 3.3. Procedimento Experimental

O procedimento experimental adotado para medidas de equilíbrio de fases a altas pressões inicia com o carregamento do cilindro da bomba com o solvente (Propano) proveniente do cilindro de estocagem. Essa carga de solvente envolve algumas etapas, sendo a primeira a transferência do solvente do cilindro (C1) para a câmara interna da bomba (BS). Deve-se ter uma quantidade de solvente relativamente grande dentro da câmara da bomba já que o próprio solvente era utilizado como fluido pressurizador. É importante notar que, quanto maior a quantidade de solvente transferida para dentro da câmara da bomba, menos vezes será necessário repetir o procedimento de carga na bomba.

Posteriormente, ajustava-se a temperatura, em torno de 5°C no banho de recirculação (BR1), para manter a temperatura no cilindro da bomba constante e a pressão era mantida em torno de 50 bar. As válvulas V3 e V4 eram então abertas e a pressão elevada através da bomba, pressurizando toda a linha.

Enquanto a pressão estabilizava, procedia-se a montagem da célula de equilíbrio, eram seguidos passos precisos para a montagem e fechamento da mesma. Primeiramente, realizava-se a montagem do pistão, o fechamento das extremidades desse pistão era efetuado de forma que o pistão pudesse deslizar pelo interior da célula e não permitisse a passagem de fluido do fundo para frente e vice-versa. Após, manipulava-se as roscas de fechamento da célula. Assim, a célula era conectada na cuba e fechada com roscas para evitar o vazamento de água e colocada na posição adequada na unidade experimental sem ser conectada ainda a esta.

Para a utilização da metodologia sintética estática, deve-se conhecer a composição global do sistema em estudo. Assim, dependendo do sistema a ser analisado e a composição desejada, uma quantidade de orizanol e clorofórmio era pesada em uma balança de precisão (Marca GIBERTINI, Modelo E154, com precisão de 0,0001 g). Para o sistema ternário aqui utilizado: Orizanol+Clorofórmio+Propano, uma quantidade de orizanol era pesado e carregado dentro da célula. Feito isso, a célula era conectada à unidade de equilíbrio e então era adicionada uma quantidade de clorofórmio, carregada à célula através da injeção deste usando uma seringa com agulha colocada através do orifício onde após o carregamento era conectado o sensor de temperatura. Após essa etapa, as linhas que contêm as válvulas V5 e V7 eram conectadas na célula e preenchidas com o solvente a baixa pressão e depois evacuadas, para remover o ar remanescente.

A bomba de seringa possui um reservatório interno encamisado (cilindro da bomba) de forma que se pode conhecer o volume de solvente dentro do reservatório a uma determinada pressão e temperatura. A medida do volume deslocado, a fim de formar uma mistura de composição desejada, era computada baseada no decréscimo do volume interno do cilindro da bomba pela abertura da

válvula V7. Para tal, era necessário conhecer a densidade do solvente como líquido comprimido na pressão e temperatura do cilindro da bomba.

A pressão (250bar) e temperatura (353, 343, 333, 323, 313 e 303K) do solvente na bomba eram mantidas constantes durante a carga e a massa de solvente adicionada era computada com base em sua densidade. Uma vez que, na temperatura e pressão de trabalho, dados de densidade do solvente (no caso o propano) não são disponíveis na literatura, os valores de densidade são obtidos usando a equação proposta por Hankinson et. al. (1979) (HBT) e estendido para líquidos comprimidos por Thomson et al. (1982) e (Reid et. al., 1987). A versão original da equação HBT, baseou-se nos trabalhos de Hankinson e Thomson (1979), Murrieta-Guevara e Rodriguez (1984) e também de Spencer e Danner (1972) e tem por objetivo estimar densidades de líquidos saturados.

O conhecimento da densidade do propano, nas condições de temperatura e pressão pré-estabelecidas, permite a exatidão na quantidade alimentada. Desta forma, a célula era carregada com composição global conhecida. Uma vez que o sistema encontra-se estabilizado (fluxo da bomba estável em  $\pm 0,01$  ml/min – em torno de 30 minutos), a válvula V7 era aberta lentamente, permitindo a entrada de solvente na célula, até que o volume da câmara da bomba atingisse o valor pré-estabelecido para fornecer a composição desejada dentro da célula de equilíbrio. Durante o processo de carga do solvente, nenhuma pressão era aplicada no fundo do pistão, para permitir que o experimento comece com a célula em seu volume máximo. Após a alimentação, a pressão do sistema era então reduzida (definindo-se um valor baixo na bomba de 50 bar) e, com a válvula V7 fechada, a válvula de esfera V5 era aberta para permitir que o solvente entrasse em contato com o fundo do pistão. Neste instante iniciava-se a agitação da mistura por meio do agitador magnético. O sistema de aquecimento era então acionado.

Mantendo-se a temperatura constante e a solução sob agitação, inicia-se a despressurização lenta do sistema através da diminuição gradativa da pressão pela bomba. A despressurização era mantida até o surgimento incipiente de uma segunda fase, sendo que ao menor sinal da transição de fases a ação da bomba era interrompida e aguardava-se alguns minutos para a estabilização do sistema para identificação do tipo de transição e da interface entre as fases segregadas. Após estabilizar a oscilação da pressão neste ponto, anota-se o valor desta e em seguida pressuriza-se novamente o sistema para repetir o procedimento. Como a bomba de seringa possui uma opção para programar gradientes de pressão, eram selecionados os valores inicial e final de pressão e o tempo para emprego do programa era fixado de forma que resultasse em gradientes de pressão.

Este procedimento foi repetido (aumento de pressão até que se formasse uma fase e posterior redução da pressão até o surgimento da transição de fases), no mínimo três vezes, para avaliar a repetibilidade da metodologia experimental e obter um valor médio da pressão de transição à temperatura e composição global constantes.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Até o presente momento há uma inexistência de dados de equilíbrio de fases envolvendo o orizanol a altas pressões, o que é de fundamental importância para processos de extração supercrítica desse antioxidante, seja do óleo de arroz ou até mesmo da borra de neutralização desse óleo. Sendo um fator importante, com relação à vantagem da utilização de fluidos comprimidos a partir de uma visão de engenharia, pois possibilita a combinação dos processos de reação e separação dentro de um mesmo processo.

Foram realizados testes preliminares do comportamento de fases para o sistema orizanol em dióxido de carbono e propano puros, porém o orizanol não solubilizou em nenhum dos dois componentes nas condições de pressão até 250 bar e temperatura de 353K, então foi utilizado o clorofórmio como co-solvente, pois segundo Tsuno (1995), a solubilidade do orizanol a 20°C nesse composto é de 100g/l, além de estar disponível no laboratório, poder ser retirado do sistema por evaporação ou destilação, assim como, Chim et al. (2006) estudaram solventes orgânicos (clorofórmio, acetona, hexano) na extração de orizanol, utilizando a metodologia adaptada de Wan (1995), os quais demonstraram-se eficazes no processo de extração de frações ricas em compostos antioxidantes. As frações obtidas com clorofórmio apresentaram maior capacidade antioxidativa nas duas condições estudadas.

Para o sistema dióxido de carbono e clorofórmio, nas pressões e temperaturas estudadas, não houve a solubilização do orizanol, isso pode ter acontecido pois a concentração utilizada de orizanol foi relativamente alta, porém, mesmo a solubilidade sendo baixa, uma quantidade de orizanol pode ser extraída em um processo contínuo, como estudado por Calheiros (2007), na extração supercrítica desse composto com CO<sub>2</sub>, além desse sistema ter maior quantidade desse solvente.

Assim, neste trabalho foi estudado o comportamento de fases para o sistema ternário: orizanol-propano-clorofórmio. Nos sistemas estudados o clorofórmio foi utilizado como co-solvente nas proporções 5, 10, 15, 20, 25 e 30% (m/m) em fração mássica em relação ao solvente (base livre de soluto), exemplo: sistema propano+clorofórmio (5%)/orizanol (2%), isto significa que o sistema apresenta 2% de orizanol em 98% de uma mistura propano+clorofórmio dos quais 5% são de clorofórmio, em termos mássicos.

Os dados destes sistemas foram medidos como transições de fases líquido-líquido (LL); líquido-vapor (LV), líquido-líquido-vapor (LLV); sólido-líquido-vapor (SLV); sólido-líquido-líquido (SLL); sólido-líquido-líquido-vapor (SLLV).

## 4.1. Caracterização do Orizanol

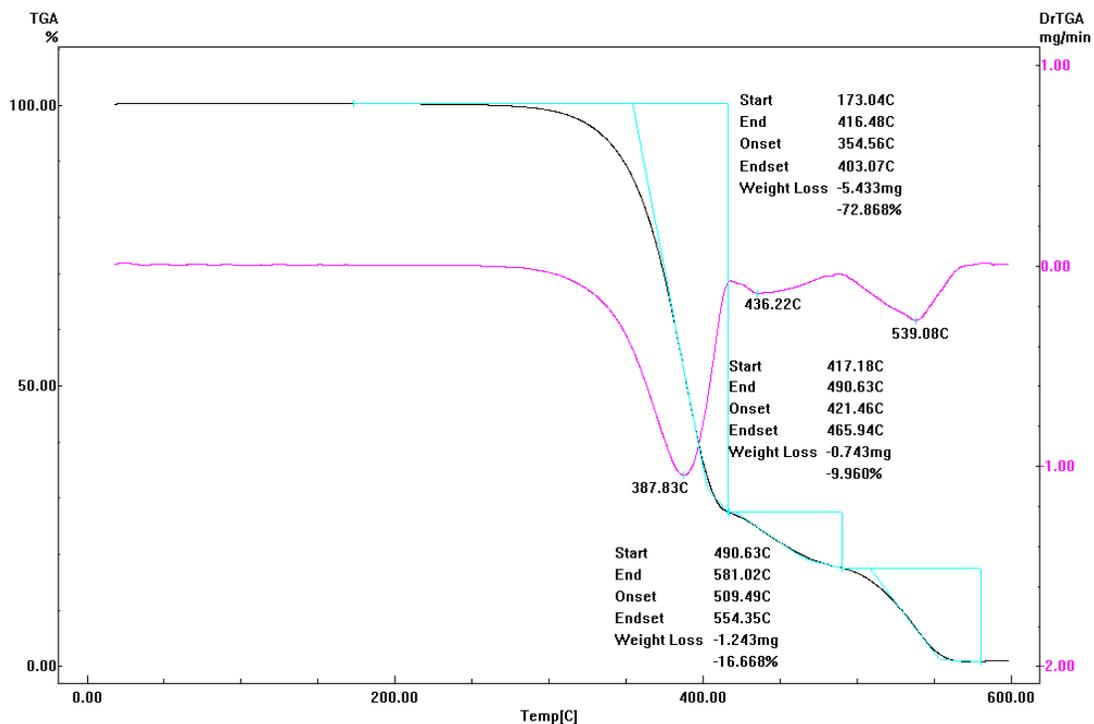
### 4.1.1. Cromatografia Líquida

A metodologia utilizada para os resultados dessa análise foi a mesma utilizada por SCAVARIELLO e BARRERA-ARELLANO (1998), a qual apresentou um resultado de 77, 15% de orizanol na amostra.

### 4.1.2. Análises Termogravimétricas de (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise termogravimétrica é definida como um processo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura da temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico).

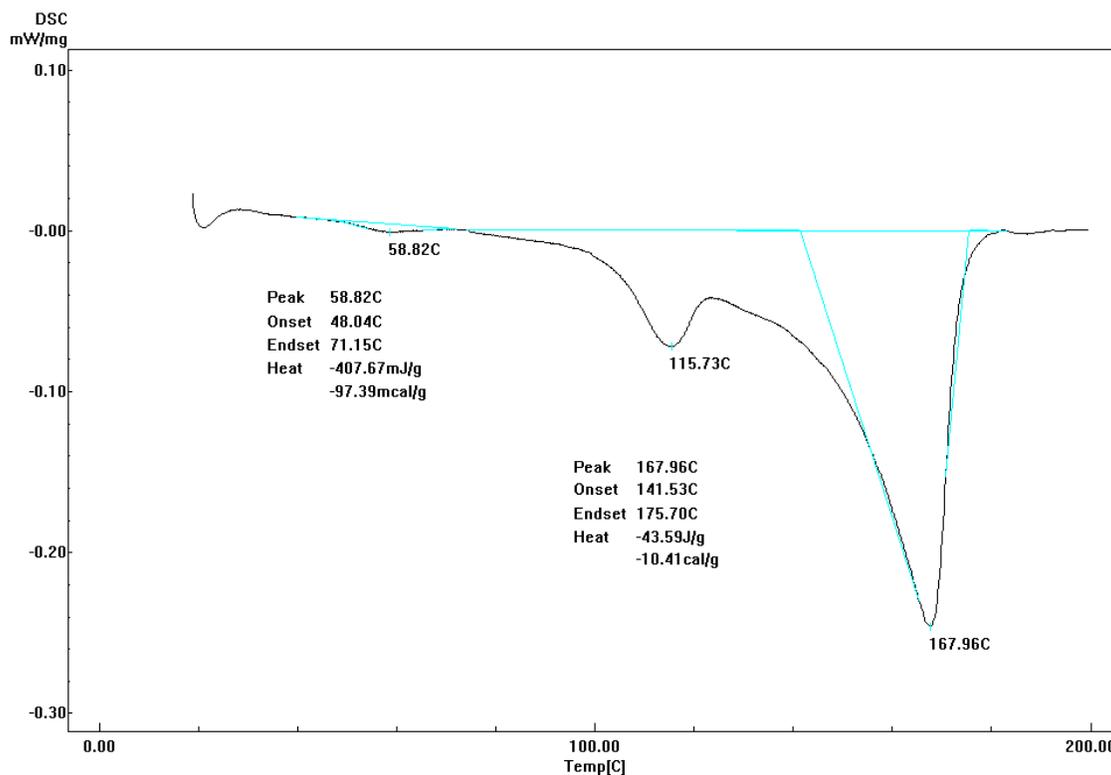
As curvas da análise termogravimétrica para a amostra de orizanol estão apresentadas na Figura 9.



**Figura 9:** Curva de TGA para amostra de orizanol.

A curva de TGA (Figura 9) em atmosfera de nitrogênio indica que a decomposição térmica ocorre em três estágios, a 307°C, 436°C e 539°C, observando a Figura 10, a curva DSC também

apresentou três picos distintos, como a cromatografia indicou 77% de orizanol na amostra, acredita-se que existam mais dois compostos, não identificados. Não foi encontrado na literatura dados referentes ao orizanol quanto a essa análise.



**Figura 10:** Curva de DSC com diferentes taxas de aquecimento.

Através do gráfico obtido por DSC (Figura 10) observaram-se três picos distintos: em torno de 58°C, 115°C e 167,96°C, sendo os três processos endotérmicos. O terceiro pico, a 167,96°C, provavelmente representa a temperatura de fusão do orizanol, uma vez que a curva de cromatografia líquida apontou a presença do orizanol na amostra. Segundo The Merck Index, 1996, o ponto de fusão do orizanol é na faixa de 135 - 137°C, isso, dependendo da composição exata dos seus alcoóis.

#### **4.2. Sistema Propano (1) + Clorofórmio (2) + Orizanol 2% (3)**

As medidas experimentais deste sistema foram realizadas variando as frações mássicas de propano e clorofórmio, mantendo fixa a composição de orizanol em 2% (m/m) na faixa de temperatura de 303 a 353K. Na Tabela 5 são apresentados os valores médios de triplicatas de medidas, o desvio

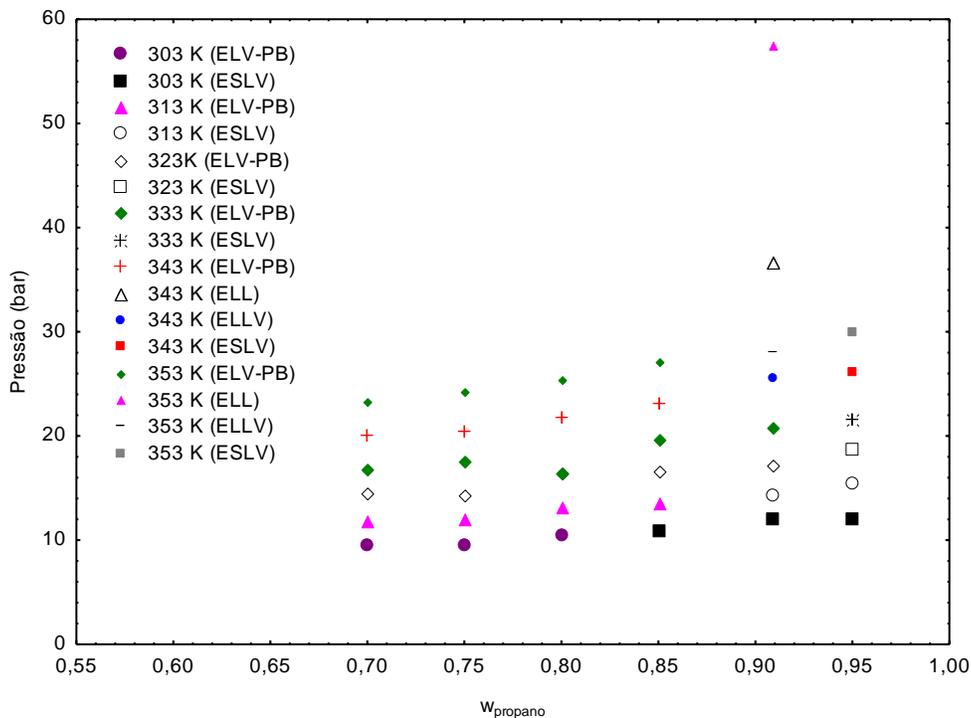
padrão ( $\sigma$ ) das pressões de transição e o tipo de transição para cada temperatura e composição estudada.

**Tabela 5:** Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema Propano (1) + Clorofórmio (2) + Orizanol (2%) (3).

$T(K)$	$P (bar)$	$\sigma/bar^{\dagger}$	Tipo de Transição	$T(K)$	$P (bar)$	$\sigma/bar^{\dagger}$	Tipo de Transição
$w_1 = 0,6999$				$w_1 = 0,8501$			
303	9,60	0	ELV – PB	303	10,8	0,14	ESLV
313	11,85	0,07	ELV – PB	313	13,55	0,21	ELV - PB
323	14,55	0,21	ELV – PB	323	16,55	0,07	ELV - PB
333	16,80	0,14	ELV – PB	333	19,60	0,42	ELV - PB
343	20,15	0,35	ELV – PB	343	23,05	0,07	ELV - PB
353	23,40	0,28	ELV – PB	353	27,20	0,28	ELV - PB
$w_1 = 0,7499$				$w_1 = 0,9090$			
303	9,60	0	ELV – PB	303	11,95	0,21	ESLV
313	12,00	0	ELV – PB	313	14,30	0,14	ESLV
323	14,25	0,35	ELV – PB	323	17,20	0,14	ELV - PB
333	17,60	0,14	ELV – PB	333	20,90	0,14	ELV-PB
343	20,50	0,14	ELV – PB	343	36,70	0,14	ELL
353	24,30	0,14	ELV – PB	343	25,55	0,49	ELLV
				353	57,47	1,25	ELL
				353	28,15	0,35	ELLV
$w_1 = 0,7999$				$w_1 = 0,9499$			
303	10,60	0,28	ELV – PB	303	12,05	0,07	ESLV
313	13,15	0,07	ELV – PB	313	15,45	0,07	ESLV
323	16,35	0,21	ELV – PB	323	18,70	0,42	ESLV
333	18,70	0,42	ELV – PB	333	21,50	0,14	ESLV
343	21,80	0,28	ELV – PB	343	26,10	0,14	ESLV
353	25,4	0	ELV – PB	353	29,96	0,21	ESLV

Observa-se a partir da Tabela 5 que na razão Propano/clorofórmio igual a 0,9499, ocorreu o aparecimento de uma fase sólida em todas as temperaturas estudadas.

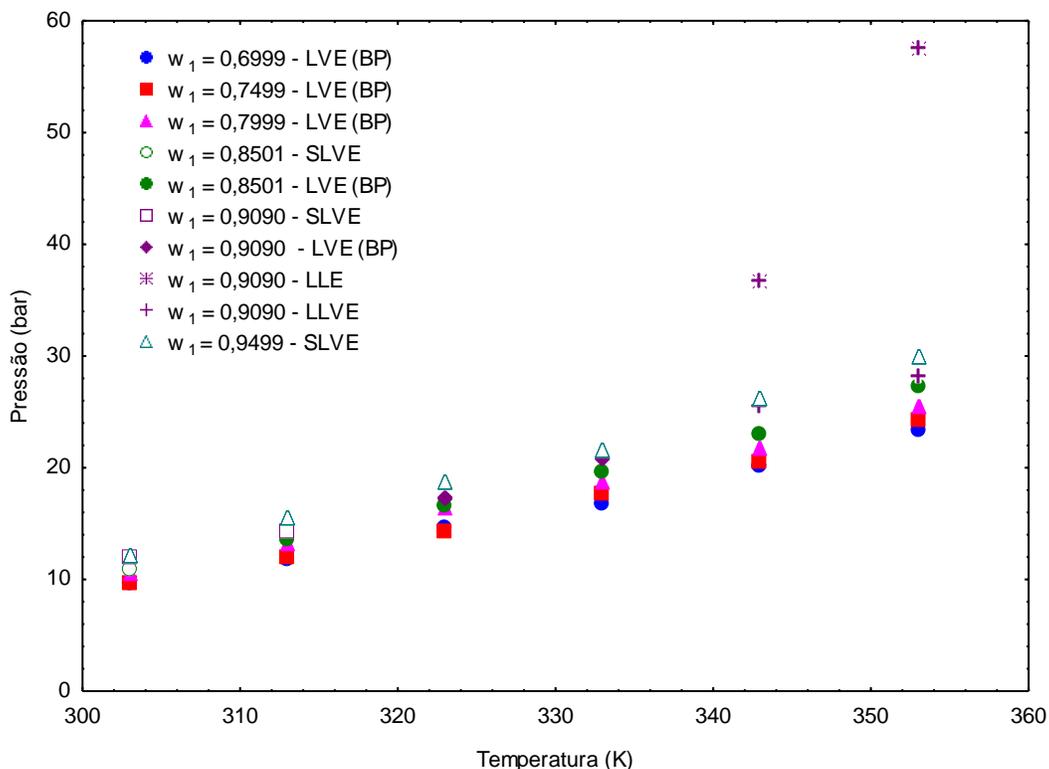
Com o intuito de melhorar a análise dos resultados, os dados obtidos foram plotados inicialmente em um gráfico P-w (pressão versus fração mássica de solvente), conforme apresentado na Figura 11.



**Figura 11:** Diagrama P-w para o sistema propano + clorofórmio+orizanol (2% m/m).

Através da Figura 11, pode-se observar que com o aumento da fração mássica do co-solvente (clorofórmio) diminui a pressão de transição de fases. Com relação à temperatura a 303K, foi observado o equilíbrio SLV, para as razões de propano/clorofórmio 0,8501, 0,9090 e 0,9499, enquanto na temperatura de 353K, esse equilíbrio aparece só na razão de 0,9499. Para todos os outros pontos observados, o equilíbrio que aparece é o LV. Assim, nota-se que com o aumento de temperatura a quantidade de solvente necessária para o desaparecimento da fase sólida diminui. O efeito da temperatura sobre a solubilização pode ser explicado pelo aumento da pressão de vapor do solvente, que promove um aumento no poder de solvatação, como observado por Rosso (2009) para a extração supercrítica de óleo de casca de banana.

A Figura 12 apresenta o diagrama P-T observado experimentalmente para uma composição fixa de 2% de orizanol, variando a razão entre propano e clorofórmio.



**Figura 12:** Diagrama P-T para o sistema ternário propano + clorofórmio + orizanol, mantendo a composição de orizanol constante em 2% (m/m).

Através da Figura 12 observa-se a ocorrência de transições de fases do tipo SLV e LV em temperaturas baixas e pressões relativamente baixas (até cerca de 333K), sendo que para o equilíbrio LV forma-se um ponto de bolha na mistura durante a despressurização do sistema. Para a razão propano/clorofórmio 0,9090 nas temperaturas de 343K e 353K, surge as transições do tipo LL, a qual caracteriza-se pela formação de uma nuvem (*cloud*).

Pode ser observado também, que o binário temperatura e razão propano/clorofórmio têm um papel importante no comportamento da mistura pseudoternária. Para a mesma razão propano/clorofórmio a fase sólida aparece para baixas temperaturas. Por outro lado, para uma mesma temperatura, a fase sólida está presente para sistemas com baixa concentração de solvente polar clorofórmio. Tal comportamento é um bom indicador de que nesse sistema o clorofórmio está agindo como solvente enquanto o propano tem papel de anti-solvente. Esse conhecimento é de grande importância para a obtenção de micro ou nano partículas através do método GAS/SAS, onde emprega-se um solvente orgânico polar como solvente e o gás pressurizado como o propano como anti-solvente. Esse mesmo princípio foi aplicado por Jung e Perrut (2001), para o  $\beta$ -caroteno, utilizando  $\text{CO}_2$  como anti-solvente e o acetato de metila como solvente.

Observa-se também, que para os sistemas com a menor concentração de clorofórmio ( $w_1=0,9499$  e  $w_2=0,0501$ ), a fase sólida aparece em todas as temperaturas. Devido à menor quantidade

de solvente na mistura são necessárias pressões mais elevadas, para que o sistema permaneça em uma fase homogênea.

Esse sistema tem a característica do comportamento de fases LCST (Lower Critical Solution Temperature), pois com o aumento da temperatura, bem como da razão propano/clorofórmio leva ao ocorre um aumento das pressões de transição. Segundo van Konynenburg e Scott (1980) *Upper Critical Solution Temperatures* (UCSTs) ocorrem quando um sistema heterogêneo (duas fases) se torna um sistema homogêneo (uma fase) quando a temperatura é aumentada enquanto *Lower Critical Solution Temperatures* (LCSTs) ocorrem quando o sistema se torna bifásico quando a temperatura é aumentada.

Ainda através da Figura 12, observa-se que o sistema pode atingir um determinado ponto no diagrama onde a solubilização do orizanol no solvente é tão baixa ( $w_1=0,9499$ ,  $w_2=0,0501$ ), que não é suficiente para o orizanol presente, na fase líquida, promover uma lacuna de miscibilidade para as condições analisadas, possivelmente, devido à baixa fração de clorofórmio no sistema.

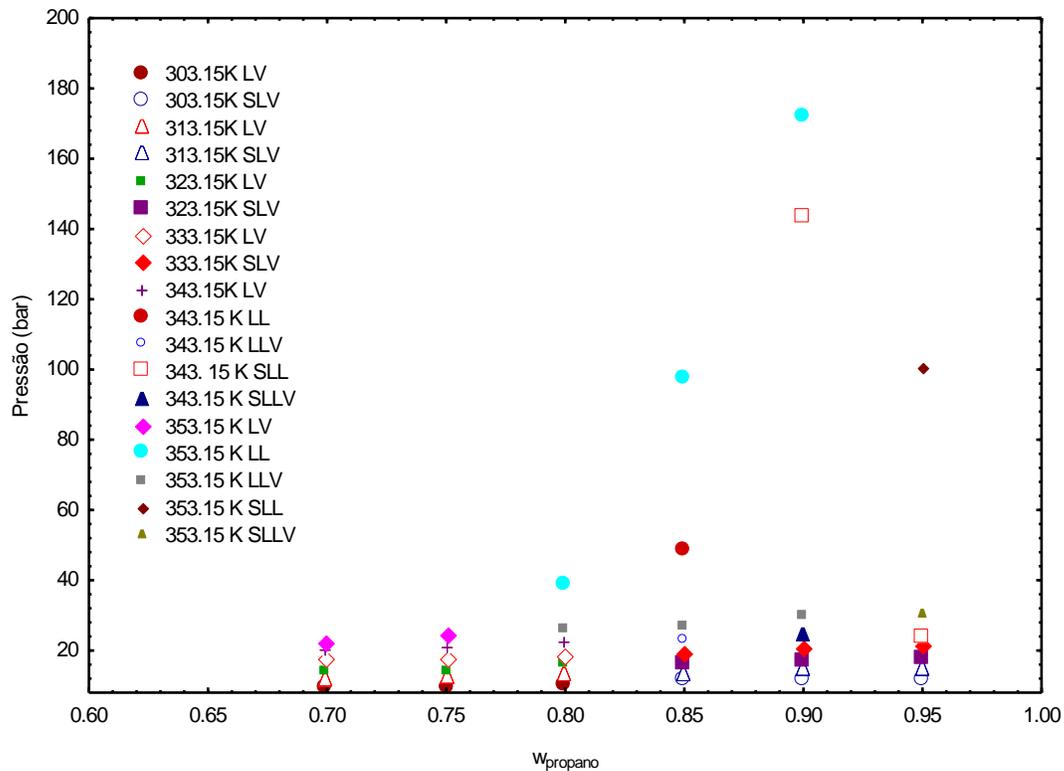
#### **4.2. Sistema Propano (1) + Clorofórmio (2) + Orizanol 5% (3)**

As medidas experimentais desse sistema foram realizadas variando as frações mássicas de propano e clorofórmio, mantendo constante a concentração de orizanol em 5%, e em temperaturas variando de 303 a 353K. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos experimentalmente para este sistema.

**Tabela 6:** Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema Propano (1) + Clorofórmio (2) + Orizanol (5%) (3).

$T(K)$	$P (bar)$	$\sigma/bar^{\dagger}$	Tipo de Transição	$T(K)$	$P (bar)$	$\sigma/bar^{\dagger}$	Tipo de Transição
$w_1 = 0,6997$				$w_1 = 0,8499$			
303	9,55	0,21	ELV – PB	303	11,85	0,07	ESLV
313	11,7	0,42	ELV – PB	313	13,15	0,07	ESLV
323	14,3	0,28	ELV – PB	323	16,5	0,14	ESLV
333	17,75	0,35	ELV – PB	333	19,55	0,64	ESLV
343	20,1	0,14	ELV – PB	343	48,75	0,35	ELL
353	22,65	0,21	ELV – PB	343	22,9	0,14	ELLV
				353	97,7	0,28	ELL
				353	26,7	0,42	ELLV
$w_1 = 0,7499$				$w_1 = 0,9000$			
303	9,5	0,14	ELV – PB	303	12,05	0,21	ESLV
313	12,7	0,14	ELV – PB	313	14,8	0,28	ESLV
323	14,4	0,00	ELV – PB	323	17,15	0,49	ESLV
333	17,75	0,21	ELV – PB	333	20,85	0,35	ESLV
343	20,55	0,49	ELV – PB	343	143,9	0,28	ESLL
353	24,55	0,07	ELV – PB	343	24,6	0,14	ESLLV
				353	172,25	0,21	ELL
				353	29,95	0,07	ELLV
$w_1 = 0,7999$				$w_1 = 0,9499$			
303	10,1	0,28	ELV – PB	303	12,1	0,14	ESLV
313	13	0	ELV – PB	313	14,95	0,07	ESLV
323	16,35	0,35	ELV – PB	323	17,85	0,07	ESLV
333	18,71	0,43	ELV – PB	333	21,9	0,00	ESLV
343	22,3	0,42	ELV – PB	343	26,3	0,28	ESLL
353	39,05	0,21	ELL	353	100,75	0,21	ESLL
353	26,45	0,64	ELLV	353	30,45	0,35	ESLLV

Os dados apresentados na Tabela 6 são apresentados num diagrama P-w (pressão versus fração mássica de solvente), conforme a Figura 13.

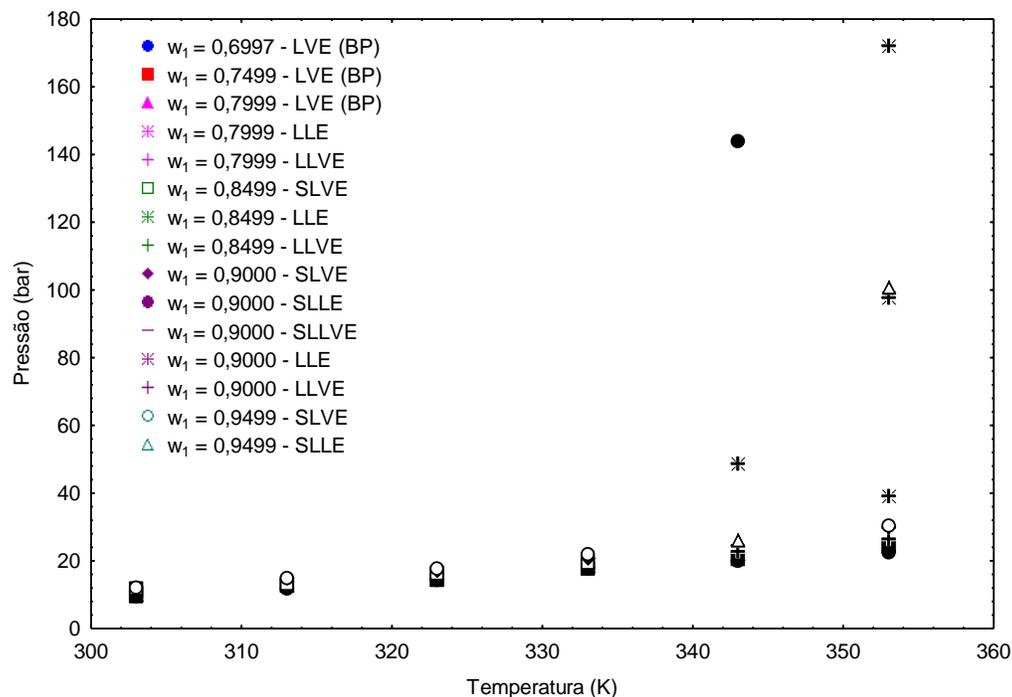


**Figura 13:** Diagrama P-w para o sistema propano + clorofórmio + orizanol (5% m/m).

Através da Figura 13 observa-se o equilíbrio LL nas temperaturas de 343 e 353K, em frações mássicas acima de 0,80, verifica-se também que a pressão de transição aumenta até 0,90 e diminui na fração mássica de 0,95.

Nota-se também que para frações mássicas menores de clorofórmio, como para,  $w_1= 0,8499$  e  $w_2= 0,1501$ , em temperaturas de 303 a 333K (baixas) ocorre a presença de sólido, sendo que para a menor fração mássica de clorofórmio (ponto com frações  $w_1= 0,9499$  e  $w_2= 0,0501$ ), ocorre a presença de sólido em todas as temperaturas observadas (303K a 353K), portanto, com o aumento da temperatura e da fração mássica de clorofórmio, o sólido é totalmente solubilizado, sendo que para as frações mássicas de  $w_1= 0,6997$ ;  $w_2= 0,3003$  e  $w_1= 0,7499$ ;  $w_2= 0,2501$ , ocorre o ELLV-PB para todas  $w_1$  e  $w_2$  e temperaturas estudadas (303K a 353K).

A Figura 14 apresenta o diagrama P-T observado experimentalmente para uma composição fixa de 5% de orizanol, variando a razão entre propano e clorofórmio.



**Figura 14:** Diagrama P-T para o sistema ternário propano + clorofórmio + orizanol, mantendo a composição de orizanol constante em 5% (m/m).

Observando a Figura 14 pode-se verificar que o comportamento desse sistema tem a característica do comportamento de fases LCST, assim, como mostrado na Figura 12, assim, a região acima das curvas apresenta-se como um sistema homogêneo, enquanto a região abaixo das curvas apresenta-se como um sistema heterogêneo.

Para esse sistema os equilíbrios SLL e SLLV aparecem devido a maior concentração de orizanol na mistura acontecem nas frações mássicas de 0,9000% e 0,9499% de propano.

Na Figura 14 e na Figura 12 pode ser observado que o aumento de temperatura aumenta as pressões de transição levando ao surgimento de um lacuna de miscibilidade, representada pela região delimitada pelas transições líquido-líquido ou sólido-líquido-líquido e o correspondente líquido-líquido-vapor ou sólido-líquido-líquido-vapor. O efeito na mudança de temperatura sobre as transições líquido-líquido ou sólido-líquido-líquido é maior que sobre outros tipos de transição, aumentando consideravelmente as pressões de transição. É importante lembrar que como o propano age como um anti-solvente ele irá diminuir o poder de solvatação do clorofórmio. Como explicado por BENDER et al. (2008) para o sistema ternário poli ( $\epsilon$ -caprolactona) - dióxido de carbono – diclorometano, que também exibiu comportamento LCST, um aumento na concentração de propano ou temperatura irá resultar na expansão do sistema. O anti-solvente do orizanol (nesse caso o propano) tende a inchar e dissolver o solvente orgânico, reduzindo o seu poder solvente. Como consequência, maiores pressões são necessárias para alcançar a região de única fase.

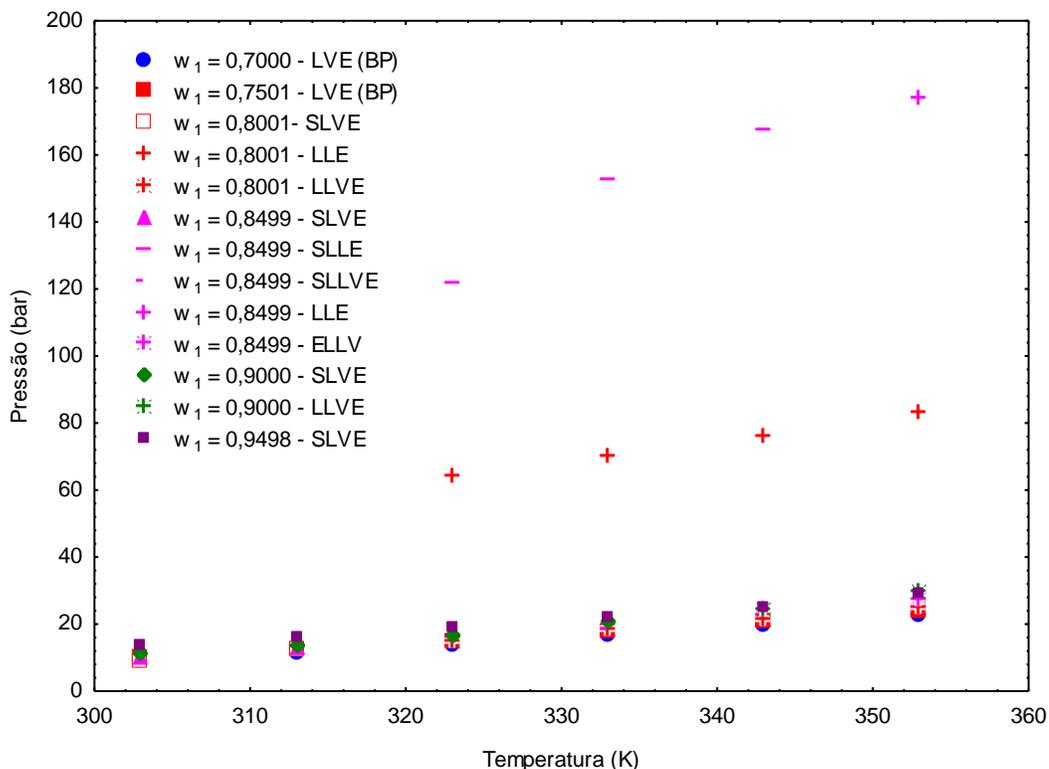
### 4.3. Sistema Propano (1) + Clorofórmio (2) + Orizanol 10% (3)

As medidas experimentais para este sistema ternário manteve-se constante a concentração de orizanol em 10%, e as frações mássicas de propano e clorofórmio foram variadas entre 0,9498 a 0,70%, e em temperaturas de 303 a 353K, conforme Tabela 7.

**Tabela 7:** Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema Propano (1) + Clorofórmio (2) + Orizanol (10%) (3).

$T(K)$	$P (bar)$	$\sigma/bar^{\dagger}$	Tipo de Transição	$T(K)$	$P (bar)$	$\sigma/bar^{\dagger}$	Tipo de Transição
$w_1 = 0,7000$				$w_1 = 0,8499$			
303	8,85	0,07	ELV-PB	303	10,15	0,49	ESLV
313	11	0	ELV-PB	313	12,95	0,21	ESLV
323	13,7	0	ELV-PB	323	121,4	0,07	ESLL
333	16,9	0,14	ELV-PB	323	15,85	0,42	ESLLV
343	19,3	0,14	ELV-PB	333	152,85	0,21	ESLL
353	22,65	0,07	ELV-PB	333	18,65	0,07	ESLLV
				343	167,55	0,07	ESLL
				343	22,3	0,14	ESLLV
				353	177,1	0,28	ELL
				353	27,1	0,28	ELLV
$w_1 = 0,7501$				$w_1 = 0,9000$			
303	9,85	0,07	ELV-PB	303	11,1	0,14	ESLV
313	12,45	0,64	ELV-PB	313	13,7	0	ESLV
323	15	0	ELV-PB	323	16,9	0,14	ESLV
333	17,75	0,49	ELV-PB	333	20,65	0,21	ESLV
343	20,55	0,07	ELV-PB	343	24,1	0,14	ELLV
353	23,65	0,21	ELV-PB	353	29,4	0,14	ELLV
$w_1 = 0,8001$				$w_1 = 0,9498$			
303	8,8	0,28	ESLV	303	13,7	0,14	ESLV
313	12,35	0,21	ESLV	313	16,2	0,28	ESLV
323	64,30	0,28	ELL	323	18,8	0,28	ESLV
323	14,85	0,21	ELLV	333	22,15	0,07	ESLV
333	70,15	0,21	ELL	343	25,15	0,21	ESLV
333	18,4	0,57	ELLV	353	29,15	0,21	ESLV
343	76,15	0,07	ELL				
343	21,6	0,28	ELLV				
353	82,9	0,14	ELL				
353	25,15	0,49	ELLV				





**Figura 16:** Diagrama P-T para o sistema ternário propano + clorofórmio + orizanol, mantendo a composição de orizanol constante em 10% (m/m).

Através da Figura 16 observa-se o equilíbrio SLV já aparece para a fração mássica de clorofórmio de 0,1999% nas temperaturas de 303K e 313K. Quando compara-se estes resultados com os obtidos para uma concentração de 2% de orizanol (Figura 10) na qual esse equilíbrio aparece somente para a fração mássica de 0,1499% na temperatura de 303K observa-se novamente que o clorofórmio atua como solvente neste equilíbrio ternário.

Assim como os outros dois sistemas estudados, esse sistema é característico do comportamento LCST. Semelhantemente ao sistema 5% de orizanol visualiza-se os equilíbrios SLL e SLLV, porém na fração mássica de 0,8499% de propano. Isso se deve à maior concentração de orizanol no sistema que faz com que para um valor de pressão constante, considerando-se uma composição fixa (representada por cada um das retas), o sistema deixe de ser unifásico e torna-se bifásico com o aumento da temperatura.

O sistema pode atingir um determinado ponto no diagrama onde a solubilização do orizanol no solvente é tão baixa ( $w_1 = 0,9498$ ,  $w_2 = 0,0502$ ), que não é suficiente para que a quantidade de orizanol, na fase líquida, proporcione uma lacuna de miscibilidade para as condições analisadas. Isso ocorre devido à baixa fração de clorofórmio no sistema

Comparando as Figuras 12, 14 e 16, pode-se observar a influência da fração mássica de orizanol em relação ao comportamento do equilíbrio de fases, sendo que com o aumento dessa fração, aumentam as pressões de transição.

## 5. CONCLUSÃO

---

Os resultados de equilíbrio de fases apresentados neste trabalho são importantes para a separação/recuperação do orizanol, presente no óleo de arroz ou na borra de neutralização desse óleo. Este parece ser o primeiro trabalho a reportar dados de equilíbrio de fases de tal composto em propano supercrítico utilizando um co-solvente (clorofórmio).

Os dados de transição de fases foram medidos utilizando o método estático sintético empregando uma célula de equilíbrio de volume variável. A unidade experimental apresentou-se segura, versátil e com bom funcionamento ressaltando-se a simplicidade de operação da unidade e seu custo de construção relativamente baixo.

Quanto à metodologia empregada e ao procedimento experimental adotado, conclui-se que estes apresentaram boa aplicação para a obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases com orizanol, clorofórmio e propano, principalmente por apresentarem pequenas perturbações e pela praticidade na identificação do ponto de transição de fases pelo controle da pressão e da temperatura.

A análise de cromatografia líquida detectou 77, 15% de orizanol na amostra utilizada.

O comportamento de fases de orizanol em propano e clorofórmio foi investigado para a faixa de temperatura de 303-353K, pressões de até 17,2 MPa e frações mássicas de propano de 0,7 a 0,95 livre de soluto e teores de orizanol de 2, 5 e 10% em peso. Para esses sistemas houve o aparecimento de um comportamento do tipo LCST. Transições de fases do tipo líquido-vapor, líquido-líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido, sólido-líquido-líquido, sólido-líquido-líquido-vapor foram observadas em função da temperatura, proporção de propano / clorofórmio e a fração de massa orizanol global. Foi observado que o aumento da temperatura levou ao aumento das pressões de transições, principalmente equilíbrios líquido-líquido. O aumento das frações de massa orizanol, a diminuição da fração de massa de clorofórmio, bem como temperaturas baixas levou a presença de uma fase sólida.

O sistema propano-clorofórmio-orizanol apresentou comportamento apropriado para utilização da micronização supercrítica através da metodologia SAS.

De modo geral, os resultados reportados neste trabalho demonstraram a existência de um comportamento de fases complexo para os sistemas estudados. Desta forma, estes resultados possuem grande valor no que diz respeito à aplicação destes solventes em processos que envolvam a extração ou purificação do orizanol.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

- Realizar a modelagem termodinâmica, utilizando os dados levantados neste trabalho para gerar alguns parâmetros termodinâmicos. Estes parâmetros podem enriquecer o conhecimento sobre os sistemas investigados.

- Realizar novos experimentos para melhor análise dos equilíbrios envolvendo sólidos.

- Testar outros co-solventes para obtenção de mais dados de equilíbrios de fases.

- Utilizar o propano em uma extração supercrítica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ADEGOKE, G. O.; KUMAR, M. V.; KRISHNA, A. G. G.; VARADARJ, M. C.; SAMBAIAH, K.; LOKESH, B. R. Antioxidant and lipid oxidation in foods – A critical appraisal. **Journal Food Science Technology**. v. 35, n. 4, 1998.

AGUILAR-GARCIA, C. et al. Correlation of tocopherol, tocotrienol,  $\gamma$ -oryzanol and total polyphenol content in rice bran with different antioxidant capacity assays. **Food Chemistry**, v.102, n.4, p.1228-1232, 2007.

ALMEIDA FILHO, C. **Estudo experimental e teórico de coeficiente de difusão binários envolvendo componentes de óleos essenciais em dióxido de carbono supercrítico**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis- SC, Brasil 124p, 2003.

AMATO, G.W. **Farelo do Arroz: uma nova visão**. Porto Alegre: Centro de Excelência do arroz - IRGA, 2006. Disponível em: [http://www.irga.rs.gov.br/index.php?action=artigo\\_detalhe&id=28](http://www.irga.rs.gov.br/index.php?action=artigo_detalhe&id=28). Acesso em: 15 de janeiro de 2010.

ARAÚJO, J.M.A.; **Química de Alimentos**. 2ª ed., Viçosa, Editora UFV, 2001.

AZEREDO, M. S. L.; **Análise dos Custos de Extração e Refino do Óleo de Arroz em Função dos Teores de Óleo e de Acidez do Farelo**. Santa Maria: UFSM, 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Maria, 1992.

BENDER, J. P. **Equilíbrio de Fases de Polímeros Biocompatíveis e Monômeros: Dados Experimentais e Modelagem**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos) - Departamento de Ciências Agrárias, URI- Campus de Erechim, 2008.

BENZIE, I. F. F.; SZETO, Y. T. Total antioxidant capacity of teas by the ferric reducing/antioxidant power assay. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 47, n. 2, p. 633-636, Feb.1999.

BERGMAN, C.J., XU, Z. Genotype and environment effects on tocopherol, tocotrienol, and  $\gamma$ -oryzanol contents of southern U.S. rice, **Cereal Chemistry**, v.80, 446 – 449p, 2003.

BRUNNER, G. **Gás Extration – An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes**. 1 ed. Nova Iorque: Steinkopff Damstadt Springer, 1994.

CALHEIROS, M.N.; **Extração de Orizanol da Borra de Neutralização do Óleo de Farelo de Arroz.** Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia de Alimentos ) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis –SC, 2007

CARVALHO JÚNIOR, R. **Obtenção de extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo.** Tese de doutorado em Engenharia de Alimentos. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2000.

CAVALHEIRO, E. T.G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O.. A influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. **Química Nova**, v.18, n.3, p. 305-308, 1995.

CHANDRA , P. **Cholesterol lowering effect of rice bran oil.** 8th National Seminar on Rice Bran Oil, New Delhi, p. 55-63, 2005.

CHEN, C.; CHANG, C.J; YANG, P. Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with linoleic acid,  $\alpha$ -tocoferol, and triolein at elevated pressures. **Fluid Phase Equilibria**. v. 175, p. 107-115, 2000.

CHIM, J. F.; ZAMBIAZI, R. C.; LEITÃO, A. M., Farelo de Arroz: Capacidade Antioxidante de Frações Ricas em Orizanol, **B.CEPPA**, v. 24, n. 2, p. 279-288, jul./dez. 2006

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em : <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 22.fevereiro de 2010.

CORAZZA, M. L., **Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional para a Oxidação do Limoneno em CO<sub>2</sub>-SC.** Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM), Maringá - PR, 2002.

DANIELSKI, L.; ZETZL, C.; HENSE, H.; BRUNNER, G. A process line for the production of raffinated rice oil from Rice bran. **J. of Supercritical Fluids**, v.34, p. 133–141, 2005.

DARIVA, C., **Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Prolipilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT.** Tese de Doutorado (Doutor em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química PEQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro - RJ, 2000.

DARR, J. A.; POLIAKOFF, M. **New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids.** Chemical Review, v. 99, p. 495 – 541, 1999.

DAS, P.K.; CHAUDHURI, A.; KAIMAL, T.N.B.; BHALERAO, U.T. Isolation of  $\gamma$ -oryzanol through calcium ion induced precipitation of anionic micellar aggregates. **Journal Agriculture food Chemistry**. v. 46, n. 8, p. 3073-3080, 1998.

DIEFENBACHER, A. & TÜRK, M. "Phase Equilibria of Organic Solid Solutes and Supercritical Fluids with Respect to the RESS Process", **Journal of Supercritical Fluids**, v.22, p. 175-184, 2002.

DORSA, R. **Tecnologia de Óleos Vegetais**. 1º edição. Westafflia Separator do Brasil Ltda. Campinas, 2004.

DUKHIN, S. S., SHEN, Y., DAVE, R., PFEFFER, R. Droplet mass transfer, intradroplet nucleation and submicron particle production in two-phase flow of solvent-supercritical antisolvent emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.261, p.163-176, 2005.

EKART, M.P.; BENNETT, K.L.; EKART, S.M.; GURDIAL, G.S.; LIOTTA, C.L.; ECKERT, C.A. Cosolvent Interactions Ion Supercritical Fluid Solutions, **AIChE Journal**, v. 39, n. 2, p. 235-248,1993.

ESPINOSA, S. N.. Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización. **Tese de Doutorado em Engenharia Química** apresentada a Universidad Nacional Del Sur, 2001.

ESQUIVEL, M.; RIBEIRO, M.A.; BERNARDO – GIL, M.G. Supercritical extraction of savory oil: study of antioxidant activity and extract characterization. **Journal of Supercritical Fluids**, v.14, p.129- 138, 1999.

EVERSHED, R.P.; SPOONER, N.; PRESCOTT, M.C.; GOALD, L.J.; Isolation and characterization of intact steryl ferulates from seeds. **Journal of Chromatography**. Amsterdam, v. 440, p. 23-35, 1998.

FANG, N.; YU, S.; BADGER, T.M. Characterization of triterpene alcohol and sterol ferulates in rice bran using LC-MS/ MS. **Journal Agric. Food Chemistry**, v.51, p. 3260-3267, 2003.

FAO, **Food and Agriculture Organization of the United Nation** , United Kingdon, 4-8 nov 1996. Report of 15o Session of Codex Committee on Fats and Oils. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso 14 de janeiro de 2010.

FARREL, D.J.; HUTTON. K. Rice and rice milling by-products. In: THACKER, P.A.; KIRKWOOD, R.N. (eds.). **Nontraditional feed sources for use in swine production**. Boston: Butterworths, p. 512, 1990.

FOGLIANO, V. et al. Method for measuring antioxidant activity and its application to monitoring the antioxidant capacity of wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 47, n. 3, p. 1035-1040, Mar. 1999.

FOLIE, B.; RADOSZ, M.; **Phase equilibria in high-pressure polyethylene technology**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 34, p. 1501-1516, 1995.

FUKNÉ-KOKOT, K.; KÖNIG, A.; KNEZ, Z.; SKERGET, M. "Comparison of Different Methods for Determination of S-L-G Equilibrium Curve of a Solid Component in the Presence of a Compressed Gas", **Fluid Phase Equilibria**, v. 173, pp. 297-310, 2000.

GERTZ, C.; KLOSTERMANN, S.; KOCHHAR, S. P. Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. European. **Journal of Lipid Science and Technology**, v.102, n.8-9, p.543–551, 2000.

GHOSH, M. Review on Recent Trends in Rice Bran Oil Processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.84, n. 4, p. 315-322, 2007.

GONG-YUANSSENG, Y.; YAO-HUIYUAN, H. Purification and identification of gamma-oryzanol from rice bran. **Journal of the Chinese Cereals and Oils Association**, v.16, p.30-34, 2001.

GOPALA KRISHNA, A. G.; KHATOON, S.; SHIELA, P. M.; SARMANDAL, C. V.; INDIRA, T. N.; MISHRA, A. Effect of refining of crude rice bran oil on the retention of oryzanol in the refined oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 78, n. 2, p. 127-131, 2001.

GORDILLO, D.; PEREYRA, C.; MARTINEZ DE LA OSSA, H.J. Supercritical Fluid-Solid Phase Equilibria Calculations by Cubic Equations of State and Empirical Equations: Application to the Palmitic Acid + Carbon Dioxide System. **Journal of Chemical Engineering Data**. v. 49, p. 435-438, 2004.

GRAF, E.; Antioxidant Potential of ferulic acid. **Free Radical Biology e Medicine**. v. 13, p. 345-448, 1992.

HAMADA, J. S. Characterization and functional properties of rice bran proteins modified by commercial exoproteases and endoproteases. **Journal of Food Science**, v.65, n.2, p.305–310, 2000.

HANKINSON, R. W.; THOMSON, G. H. A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures. **AIChE Journal**, v. 25, p. 653-663, 1979.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X.. Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science. **Copyright © by John Wiley & Sons, Ltd.**, 1994.

HEIM, K. E.; TAGLIAFERRO, A. R.; BOBILYA, D. J. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. **Journal of Nutritional Biochemistry**, Oxford, v. 13, n. 9, p. 527-584, Sept. 2002.

HEINEMANN, R.J.B., FAGUNDES, P.L., PINTO, E.A., PENTEADO, M.V.C., LANFERMARQUEZ, U.M. Comparative study of nutrient composition of commercial brown, parboiled and milled rice from Brazil, **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, p. 287 – 296, 2005.

HOYER, G.G. "Extraction with Supercritical Fluids: Why, How and so What", **Chemtech**, v. 1, n. 7, p. 440-448, 1985.

HUANG, D. J.; OU, B. X.; HAMPSCH-WOODILL, M.; FLANAGAN, J. A.; DEEMER, E. K. Development and validation of oxygen radical absorbance capacity assay for lipophilic antioxidants using randomly methylated beta-cyclodextrin as the solubility enhancer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n.7, p.1815–1821, 2002.

IQBAL, S.; BHANGER, M.I.; ANWAR, F. Antioxidant properties and components of some commercially available varieties of Rice bran in Pakistan. **Food Chemistry** On- line. Disponível: [www.elsevier.com/locate/foodchemistry](http://www.elsevier.com/locate/foodchemistry). Acesso: 23 março de 2010.

IRGA – Instituto Rio Grandense do Arroz. Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br>. Acesso em: 04 abril de2010.

JAHM, G.B. **Extração supercrítica do óleo de farelo de arroz e obtenção de frações enriquecidas em  $\gamma$ - orizanol**. 67f. Dissertação (Mestrado Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004

JULIANO, C.; COSSU, M.; ALAMANNI, M. C.; PIU, L. Antioxidant activity of gamma-oryzanol: Mechanism of action and its effect on oxidative stability of pharmaceutical oils. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 299, p. 146 – 154, 2005

JULIANO, O.B. **Rice: Chemistry and technology**. 2 ed., St. Paul, EUA: American Association of Cereal Chemists, p.17-160, 647-680, 1994.

JUNG J., PERRUT M., Particle design using supercritical fluids: literature and patent. survey, J. **Supercrit. Fluids** p. 179 – 219, 2001.

KAO, C.; LUH, B. S. Rice oil. In: LUH, B. S. **Rice: utilization**. 2<sup>o</sup> ed. New York: Van Nostrand Reinhold, cap. 13, p. 295-311, 1991.

KENNEDY, G. Nutrient impact assessment of rice in major rice-consuming countries. **International Rice Commission Newsletter**, Rome, v. 51, n. 1, p. 33-42, Jan. 2002.

KIM, J.S.; GODBER, J.S. Oxidative stability and vitamin E levels increased in restructured beef roast with added Rice bran oil. **Journal Food Qual.**, n. 24, p.17-26, 2001.

KIM, J.S.; GODBER, J.S.; KING, J.; PRIYAWIWATKUL, W. Inhibition of cholesterol autoxidation by the nonsaponifiable fraction in rice bran in an aqueous model system. **Journal of American Oil Chemists' Society**, n.78, p. 685-689, 2001.

KIM, S.K., KIM, C.J., CHEIGH, H.S. Effect of caustic refining, Solvent refining and steam refining on the deacidification and color of rice bran oil **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.62, n.10, p.1492-1495, 1985.

KIRAN, E.; DEBENEDETTI, P. G.; PETERS, C. J. **Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1994.

KUMAR, A.; KALRA, B.; DEKHTERMAN, A.; GROSS, R. A. **Efficient ring-opening polymerization and copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and  $\omega$ -pentadecalactone catalyzed by *Candida antarctica***. *Macromolecules*, v. 33, p. 6303 – 6309, 2000.

LAKKAKULA, N. R.; LIMA, M.H; WALKER, T. Rice bran stabilization and rice bran oil extraction using ohmic heating. **Bioresource Technology**, v.92, p.157–161, 2004.

LANZA, M., **Comportamento de Fases dos Óleos de Oliva, Soja e Mamona em N-Butano e Propano a Alta Pressão**. Dissertação de Mestrado. Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos. URI-Campus de Erechim, Erechim – RS, 2004.

LANZA, M.; PRIAMO, W.L.; OLIVEIRA, J.V.; DARIVA, C. E OLIVEIRA, D. "The effect of temperature, pressure, exposure time and depressurization rate on lipase activity in SCCO<sub>2</sub>". **Applied Biochemistry and Biotechnology**. p.113-116;181, 2005.

LLOYD, B.J.; SIEBENMORGAN, T.J.; BEERS, K.W. Effects of commercial processing on antioxidants in rice bran. **Cereal Chemistry**, v.77, n.5, p.551-555, 2000.

LUH, B.; BARBERS, S.; BARBER, C. B. **Rice bran: chemistry and technology**. In: LUH, B.S. Rice: utilization. 2 ed. New York: Van Nostrand Reinhold, cap. 14, p. 313-363, 1991.

MASSARO, A. F.; PINTO, L. A. de A. Enriquecimento protéico de farelo de arroz desengordurado com sangue bovino, utilizando a técnica de leite de jorro. **Rev. Inst. Adolf Lutz**, v.67, n.2, p.77-84, 2002.

MATOS, J. R.; MIYANO, M. H.; SIQUEIRA, L.; MOURA, M. F. V.; LUIZ, J.M.. Ilustração da Influência da Razão de Aquecimento nos Resultados de Termogravimetria. **Química Nova**, v. 23, n.1, p. 113-115, 2000.

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical Fluid Extraction**. Butterworth-Heinemann, Stoneban, MA, 2 ed., 1994.

MEZZOMO, N. **Óleo de Amêndoa de Pêssego: Avaliação da Técnica de Extração, da Qualidade dos Extratos e de Parâmetros para Ampliação de Escala**. Dissertação (Mestrado em Engenharia

de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p.151, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R.; **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos.** Livraria Varela, 1998.

MORRISON, R.; BOYD, R. Química orgânica. 13.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p.1510, 1996.

MOUREAU, R. A.; POWELL, M. J.; HICKS, K. B. Extraction and quantitative analysis of oil from commercial corn fiber. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 44, n. 8, 1996.

MUKHOPADHYAY, M. **Natural extracts using supercritical carbon dioxide.** Washington, D.D, 2000.

MURRIETA-GUEVARA, F.; RODRIGUEZ, A.T. **Liquid density as a function of temperature of five organic solvents.** Journal of Chemical Engineering Data, v. 29, p. 204–206, 1984.

NARAYAN, A. V.; BARHATE, R. S.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Extraction and purification of orizanol from rice bran oil and rice bran oil soapstock. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 83, n. 8, p. 663-670, 2006.

NDIAYE, P. M.; TAVARES, F. W.; DALMOLIN, I., DARIVA, C., OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. **Vapor Pressure Data of Soybean Oil, Castor Oil and their Fatty Acid Ethyl Ester Derivatives.** J. Chem. Eng. Data, v. 19, p. 330-333, 2005

NYSTRÖM, L.; MÄKINEN, M.; LAMPI, A.; PIIRONEN, V. Antioxidant activity of steryl ferulate extracts from rye and wheat bran. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n.7, p.2503–2510, 2005.

ORTHOEFER, F. T. Rice bran oil: Healthy lipid source. **Food Technology**, v. 50, n.12, p. 62-64, 1996.

PARRADO, J.; MIRAMONTES, E.; JOVER, M.; GUTIERREZ, J. F.; TERÁN, L. C. DE; BAUTISTA, J. Preparation of a Rice bran enzymatic extract with potential use as functional food. **Food Chemistry**, v.98, p.742–748, 2006.

PERRETTI, G.; MINIATI, E.; MONTANARI, L. FANTOZZI, P. Improving the value of rice by-products by SFE. **Journal of Supercritical Fluids.** v. 26, p. 63-7, 2002.

PRIAMO, W.L.; **Métodos experimentais para obtenção de micro partículas empregando fluidos pressurizados.** (Estudo dirigido) - Departamento de Engenharia Química e de Alimentos - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

- 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* – **Nutritional Biochemistry**, v.8, p.290-298, 1997.
- RAMEZANZADEH, F. M.; RAO, R. M.; PRINYAWIWATKUL, W.; MARSHALL, W. E.; WINDHAUSER, M. Effects of microwave heat, packaging, and storage temperature 72 on fatty acid and proximate compositions in rice bran. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, n.2, p.464-467, 2000.
- REDA, S. W. **Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico**. Dissertação apresentada a Universidade de Ponta Grossa, p.111, 2004.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**, 4ed., McGraw-Hill., Singapura, 1987.
- REVERCHON, E., Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nano-particles. **Journal of Supercritical Fluids**, v.15, p. 1-21, 1999
- REVERCHON, E., CAPUTO, G., DE MARCO, I., **Role of phase behavior and atomization in supercritical antisolvent precipitation**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 6406-6414, 2003.
- RODRIGUES, C. E. C.; ONOYAMA M. M.; MEIRELLES, A.J.A. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction. **Journal of Food Engineering**, v.73, n. 4, p. 370-378, 2006.
- ROGERS, E. J.; RICE, S. S. M.; NICOLOSI, R. J.; CARPENTER, D. R.; McCLELLAND, C. A.;
- RONG, N., AUSMAN, L.M., NICOLOSI, R.J. Oryzanol decreases cholesterol absorption and aortic fatty acids streaks in hamsters, **Lipids**, v.32, p.303 – 309, 1997.
- ROGERS, T. L., JOHNSTON, K. P., WILLIAMS, R. O. Solution-based particle formation of pharmaceutical powders by supercritical or compressed fluid CO<sub>2</sub> and cryogenic spray-freezing technologies. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 27 n.10, p.1003-1015, 2001.
- ROSSO, S.R.; **Aproveitamento do Resíduo da Agroindústria da Banana: Caracterização Química e Levantamento de Parâmetros Termodinâmicos** Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia de Alimentos ) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis –SC, 2009.
- SANDLER, I. S. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. New York: John Wiley & Sons, p.662, 1989.
- SCARAVARIELLO, E. M. S. **Modificação Química e Enzimática da Borra de Neutralização do Óleo de Farelo de Arroz**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

SCAVARIELLO, E. M. S, BARRERA-ARELLANO, D. Optimización del proceso de acidulación de la borra de neutralización de aceite de salvado de arroz. **Grasas y Aceites**, v. 55, n. 2, p. 155-159, 2004.

SCAVARIELLO, E.M.S.; BARRERA-ARELLANO , D. G-orizanol: um importante componente del aceite de salvado de arroz, **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.48, n.1, p.7 – 12, 1998.

SCHULTZ, W.Z.; SCHULTZ, T.H.; CARLSON, R.A.; HUDSON, J.S. “Pilot Plant Extration with Liquid CO<sub>2</sub>”, **Food Technology**, p. 32-36, 1974.

SEITZ, L. M. Stanol and sterol esters of ferulic and p – coumaric acids in wheat, corn, rye and triticale. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 37, p. 662 – 667, 1989.

SHAHIDI, F.; WANASUNDARA, P. Phenolic antioxidants. **Crítical Rewiews in Food Science and Nutrion**. Mysore, v. 23, n. 5, p. 270-273,1986.

SINDARROZ. Disponível em: <http://www.sindarroz-sc.com.br/> > Acesso em 11 de fevereiro de 2010.

SPENCER, C. F.; DANNER, R. P. **Improved equation for prediction of saturated liquid density**. Journal of Chemical Engineering Data, v. 17, p. 236-241, 1972.

STANNER, S. A. et al. A review of the epidemiological evidence for the ‘antioxidant hypothesis’. **Public Health Nutrition**, New York, v. 7, n. 3, p. 407-422, May. 2004.

THE MERCK INDEX. Merck Research Laboratories, twelfth edition, p. 1181, 1996

TIAN, S.; NAKAMURA, K.; KAYAHARA, H. Analysis of phenolic compounds in White rice, brown rice, and germinated brown rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 15, p. 4808-4813, Jul. 2004.

TSUJI, E., TAKAHASHI, M., KINOSHITA, S., TANAKA, M., TSUJI, K. Effects of different contents of gamma-oryzanol in rice bran oil on serum cholesterol levels, **Atherosclerosis Supplements**, v.4, p.278 – 278, 2003.

TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., **Gama-oryzanol, a naturally derived food antioxidant**. Wakayama, Japan, 1995.

Van KONYNENBURG, P. H.; SCOTT, R. L. **Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures**. Phil. Trans. Royal Soc., v. 298, p. 495-540, 1980.

VIEIRA DE MELO, S.A.B, **Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja Usando CO<sub>2</sub> Supercrítico**. Tese de Doutorado, (Doutor em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química PEQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro - RJ, 1997.

- VISSERS, M. N. et al. Effect of plant sterols from rice bran oil and triterpene alcohols from sheanut oil on serum lipoprotein concentrations in humans. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 72, n. 6, p. 1510-1515, Dec. 2000.
- WAN, P. J. Accelerated stability methods. In: WARNER, K.; ESKIN, N. A. (eds). **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**, Champaign, FL: AOCS Press, p. 179-189, 1995.
- WILSON, T.A.; NICOLOSIA, R.J.; WOOLFREYA, B.; KRITCHEVSKYB, D. Rice bran oil and oryzanol reduce plasma lipid and lipoprotein cholesterol concentrations and aortic cholesterol ester accumulation to a greater extent than ferulic acid in hypercholesterolemic hamsters. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v.18, p.105-112, 2007.
- XU, Z., GODBER, S. Antioxidant activities of major components of gamma-oryzanol from rice bran using a linoleic acid model, **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.78, n. 6, p.645-649, 2001.
- XU, Z., HUA,N., GODBER, S. Antioxidant Activity of Tocopherols, Tocotrienols, and  $\gamma$ -Oryzanol Components from Rice Bran against Cholesterol Oxidation Accelerated by 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) Dihydrochloride, **Journal Agriculture Food Chemistry**, v.49, p. 2077-2081, 2001.
- XU, Z.; GODBER, J. S. Purification and identification of components of gama-oryzanol in rice bran oil. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 47, p. 2724 – 2728, 1999.
- ZAMBIAZI, R. C.; CHIM, J. F.; LEITÃO, A. M.. Farelo de arroz: capacidade antioxidante de frações ricas em orizanóis. **Boletim CEPPA**, Curitiba v. 24, n. 2, p. 279-288, jul./dez.2006.
- ZHAO SQ, WANG RA, LIN SX; Title: High-pressure phase behavior and equilibria for Chinese petroleum residua and light hydrocarbon systems. **Petroleum Science and Technology**, v. 24 n.3-4, p. 285- 295, 2006.
- ZHIMIN, X.; HUA, N.; GODBER, J. S. Antioxidant activity of tocopherols, tocotrienols, and g-oryzanol components from Rice bran against cholesterol oxidation accelerated by 2,2'-azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloide. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 2077 – 2081, 2001.
- ZHONG, M. BUXING HAN A. B. , YAN, H.; PENG, D. Effect of ethanol and n-octane on the solubility of stearic acid in the supercritical CO<sub>2</sub>.**Fluid Phase Equilibria**. v. 134, p175 - 183, 1997.
- ZHOU, Z. et al. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food Science and Technology**, Chester, v. 37, n. 8, p. 849-868, Dec. 2004.

