



Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
de Recursos Naturais da Amazônia

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO SUPERCRÍTICA DE CAROTENOS E  
ANTIOXIDANTES DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritiaflexuosa*, Mart)  
EM LEITO DE  $\gamma$ -ALUMINA**

**Marcos Augusto Eger da Cunha**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará, PRODERNA/ITEC, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Nélio Teixeira Machado  
Luiz Ferreira de França

Belém

Março de 2012

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE VITAMINAS EM MEIO SUPERCRÍTICO  
UTILIZANDO ÓLEO DE BURITI (*Mauritiaflexuosa*, Mart) EM LEITO DE  $\gamma$ -  
ALUMINA**

Marcos Augusto Eger da Cunha

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

*Nélio Teixeira Machado*

Prof. Nélio Teixeira Machado, D.-Ing.  
(FEQ/UFPA-Orientador)

*Luiz Ferreira de França*

Prof. Luiz Ferreira de França, D.Sc.  
(FEA/UEPA-Co-Orientador)

*Marilena Emmi Araújo*

Prof<sup>ª</sup>. Marilena Emmi Araújo, D.Sc.  
(FEQ/UFPA-Membro)

*Emanuel Negrão Macêdo*

Prof. Emanuel Negrão Macêdo, D.Sc.  
(FEQ/UFPA-Membro)

*Jesus Nazareno Silva de Souza*

Prof. Jesus Nazareno Silva de Souza, D.Sc.  
(FEA/UFPA-Membro)

*Lúcio Cardoso Filho*

Prof. Lúcio Cardoso Filho, D.Sc.  
(DEQ/UEM-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

MARÇO DE 2012

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Instituto de Tecnologia/Programa de Pós-graduação em**  
**Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia**

---

Cunha, Marcos Augusto Eger da Cunha

Adsorção e dessorção supercrítica de carotenos e antioxidantes do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart) em leito de  $\gamma$ - Alumina / Marcos Augusto Eger da Cunha; orientadores, Nélio Teixeira Machado e Luiz Ferreira de França.\_ Belém - 2012

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais, 2012

1 Adsorção 2 . Carotenóides 3 Antioxidantes 4 Buriti 5. Óleos vegetais I. Título

CDD 22.ed. 660.284235

---

“A criação não se realiza se não for estimulada. Para isso trabalhamos todos os dias, para descobrir verdades em um minuto.”

(GABRIEL GARCIA MÁRQUEZ, 1997)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado força e autoconfiança para conseguir superar todas as dificuldades que enfrentei durante esta TESE.

A minha esposa, pela paciência, colaboração e incentivo.

Aos meus orientadores, Prof. Dr.-Ing Nélio Teixeira Machado e Prof. Dr. Luiz Ferreira de França, pelo apoio, amizade e orientações, indispensáveis para a realização deste trabalho.

Ao Meu Pai João e Minha Mãe Traude, que sempre lutaram muito para me dar estudo, comida, conforto, e tudo mais o que eles puderam fazer, apesar de todas as dificuldades que a vida lhes proporcionou. Sempre darei o meu melhor para poder corresponder o seu esforço, pai, mãe.

A todos os meus amigos e familiares, por não terem me esquecido apesar de toda minha ausência neste período.

Ao Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa – Museu de Geociências – UFPA – pelos frutos de buriti.

Ao Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves por todo apoio dado ao meu trabalho e a minha pessoa sempre que foi preciso.

Ao Prof Dr. Claudio Lamarão pelas análises no MEV(Microscópio Eletrônico de Varredura).

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Suely Pereira Freitas, Escola de Química – UFRJ, pelas análises realizadas.

Ao laboratório de materiais na Pessoa do Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues.

Aos funcionários do Laboratório de Engenharia Química da UFPA, Wilson Nazaré de Castro e ao Técnico de laboratório Mario de Souza Carneiro pelo seu auxílio sempre que necessário.

Ao funcionário contratado para nos auxiliar na primeira fase de nosso trabalho José Ribamar de Moraes Souza.

Ao laboratório de ensaios da Engenharia Civil.

A todas as demais pessoas que contribuíram, direta e indiretamente, para que o presente trabalho pudesse ser desenvolvido.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

## **ADSORÇÃO E DESSORÇÃO SUPERCRÍTICA DE CAROTENOS E ANTIOXIDANTES DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa*, Mart) EM LEITO DE $\gamma$ -ALUMINA**

Marcos Augusto Eger da Cunha

Março/2012

Orientadores: Nélio Teixeira Machado

Luiz Ferreira de França

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Neste trabalho foi investigado o enriquecimento de antioxidantes do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart.) pelo processo de adsorção supercrítica. A adsorção foi realizada experimentalmente pelo método da análise frontal em colunas empacotada com  $\gamma$ -alumina a 15, 20 e 25 MPa, 333 K, e vazão de solvente de  $Q_{CO_2} = 10,6$  L/min, utilizando uma montagem de colunas duplas de  $81\text{ cm}^3$ , testado e aprovado para ser usado como uma célula de adsorção. O óleo de buriti foi físico-quimicamente caracterizado de acordo com métodos oficiais da AOCS e mostrou-se compatível com os dados relatados na literatura. A composição em termos de ésteres metílicos foi determinada por cromatografia gasosa (GC) e a atividade anti-oxidante segundo o método de captura de radicais livres (DPPH). O adsorvente foi caracterizado por fluorescência e difração de raios X, determinando a distribuição de tamanho de partículas, porosidade e área específica por BET. A cada experimento, um balanço material era realizada na coluna de adsorção para calcular a massa das espécies adsorvidas em  $\gamma$ -alumina no processo de adsorção supercrítico. A influência da pressão sobre a adsorção supercrítica foi investigada através da análise do comportamento das isotermas. A isoterma de Langmuir foi usada para modelar os dados experimentais de adsorção. Os resultados experimentais mostram um aumento da capacidade adsorvente com pressões mais elevadas, mostrando um máximo de  $90,9 \pm 8,6$  mg de óleo/g  $\gamma$ -alumina, a 25 MPa. A adsorção supercrítica de óleo de buriti em  $\gamma$ -alumina utilizando

dióxido de carbono como solvente parece é método alternativo para extração de antioxidantes incluindo os carotenos.

Palavras-chave: 1. Adsorção 2 . Carotenóides 3 Antioxidantes 4 Buriti 5. Óleos vegetais

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFGA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

**ADSORPTION AND DESORPTION SUPERCRITICAL CAROTENES  
ANTIOXIDANTS AND OIL BURITI (*Mauritiaflexuosa*, Mart)  
IN BED OF  $\gamma$ -ALUMINA**

Marcos Augusto Eger da Cunha

March/2012

Advisors: Nélio Teixeira Machado

Luiz Ferreira de França

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

In this work we investigated the enrichment of antioxidants buriti oil (*Mauritiaflexuosa* Mart) adsorption process by supercritical. The adsorption was carried out experimentally by the method of frontal analysis in columns packed with  $\gamma$ -alumina and 15, 20 e 25 MPa, 333 K, and flow of solvent  $Q_{CO_2} = 10,6$  L/min, using an assembly of double columns of  $81\text{ cm}^3$ , tested and approved for use as a cell adsorption. The oil was buriti physic-chemically characterized according to the AOCS official methods and found to comply with the data reported in the literature. The composition of methyl esters was determined by gas chromatography (CG) and antioxidant activity by the method of capture of free radicals (DPPH). The adsorbent was characterized by fluorescence and x-ray diffraction, determining the particle size distribution, porosity and surface area by BET in each experiment, a material balance was performed in the adsorption column to calculate the mass of the adsorbed species in  $\gamma$ -alumina in the process of supercritical adsorption. The influence of pressure on supercritical adsorption was investigated by examining the behavior of the isotherms. The Langmuir isotherm was used to model the experimental data of adsorption. The experimental results show an increased capacity adsorbent with higher pressures, showing a maximum of  $90,9 \pm 8,6$  mg oil/g  $\gamma$ -alumina, at 25 MPa. The adsorption supercritical buriti oil on  $\gamma$ -alumina using carbon dioxide as solvent appears to be an alternative method for extracting antioxidants from the includ carotenes.

Keyword: 1. Adsorption 2. Carotenoids 3. Antioxidants 4. Buriti 5. vegetable oils

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1.INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. OBJETIVOS GERAIS.....	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>CAPÍTULO 2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
2.1. BURITI.....	5
2.1.1. Classificação botânica.....	5
2.1.2. Aspectos botânicos.....	6
2.1.3. Origem e distribuição geográfica.....	8
2.1.4 Aspectos físico-químicos e nutricionais.....	8
2.2. ÓLEO DE BURITI.....	8
2.2.1. Antioxidantes.....	9
2.2.2. Carotenóides.....	9
2.2.2.1. Fontes de carotenóides.....	10
2.2.2.2. Carotenóides e a saúde.....	10
2.3. O FLUIDO SUPERCRÍTICO .....	10
2.3.1. Diagrama P-T de Substâncias Puras.....	14
2.4. EXTRAÇÃO COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS (SFC).....	19
2.4.1. O Processo.....	19
2.4.2 Adsorção supercrítica e enriquecimento de anti-oxidante.....	20
2.5. MODELO MATEMÁTICO.....	21
2.5.1 Cinética de Adsorção: Transferência de Massa.....	21
2.5.1.1 Adsorção Cinética Modelo I.....	21
2.5.1.2 Adsorção Cinética Modelo II.....	24
2.5.1.2 Equilíbrio de Adsorção.....	25
2.6. ADSORÇÃO.....	26
2.6.1. Tipos de adsorção.....	26
2.6.1.1. Adsorção ativada ou quimissorção.....	26
2.6.1.2. Adsorção física ou físissorção.....	28
2.6.2. Tipos de adsorventes.....	29
2.6.3. Medidas de equilíbrio na adsorção.....	30
2.6.4. Isotermas de adsorção.....	30
2.7. GIBBSITA.....	32

<b>CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
3.1 COLETA DOS FRUTOS DE BURITI <i>IN NATURA</i> .....	34
3.2 IDENTIFICAÇÃO BOTÂNICA DA PALMEIRA DO BURITI.....	34
3.3 PRÉ-PROCESSAMENTO PRIMÁRIOS DOS FRUTOS DE BURITI.....	35
3.3.1 Separação de Frutos dos Cachos de Buriti.....	35
3.3.2 Biometria dos Frutos de Buriti.....	36
3.3.3 Seleção e Desinfecção dos Frutos de Buriti.....	36
3.3.4 Pré-Tratamento Térmico dos Frutos de Buriti.....	36
3.3.5 Despolpamento dos Frutos de Buriti <i>in Natura</i> .....	38
3.3.6 Secagem da Casca, Polpa, e Mesocarpo/Caroço dos Frutos de Buriti <i>in Natura</i> .....	39
3.3.7 Moagem do Caroço Seco dos Frutos de Buriti <i>in Natura</i> .....	40
3.3.8 Distribuição Granulométrica da Casca Escamosa e da Polpa Seca dos Frutos de Buriti <i>in Natura</i> .....	40
3.4 CARACTERIZAÇÃO CENTESIMAL E FÍSICO-QUÍMICA DAS CASCAS, POLPA, MESOCARPO E CAROÇO DOS FRUTOS DE BURITI <i>IN NATURA</i> .....	40
3.4.1 Teor de Lipídeos.....	40
3.4.2 Teor de Cinzas.....	41
3.4.3 Teor de Umidade.....	41
3.4.4 Teor de Proteínas.....	41
3.4.5 Teor de Fibras.....	42
3.4.6 Metais.....	42
3.4.7 Teor de Carboidratos.....	42
3.4.8 Porosidade Aparente do Leito Fixo de Polpa Desidratada.....	43
3.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS CAROÇOS DOS FRUTOS DE BURITI <i>IN NATURA</i> .....	44
3.5.1 Tensão de Ruptura dos Caroços dos Frutos de Buriti <i>in Natura</i> .....	44
3.6 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE ( $\gamma$ -ALUMINA).....	44
3.6.1 Aquisição do Hidróxido de Alumínio.....	44
3.6.2 Pré-Processamento do Hidróxido de Alumínio.....	45
3.6.2.1 Lavagem do Hidróxido de Alumínio.....	45
3.6.2.2 Desidratação do Hidróxido de Alumínio.....	45
3.6.3 Transformação Térmica/Calcinação do Hidróxido de Alumínio.....	45

3.6.3.1 Aparato Experimental.....	45
3.6.3.2 Procedimento Experimental.....	45
3.6.3.3 Perda da Massa por Desidroxilação.....	46
3.6.4 Caracterização Morfológica do Adsorvente ( $\gamma$ -Alumina).....	46
3.6.4.1 Raios-X.....	46
3.6.4.2 Análise Mineralógica por Difração de Raios-X (DRX).....	47
3.6.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
3.6.4.3 Análise da Área Especifica (BET), Distribuição do Tamanho de Partícula, Densidade.....	48
3.6.4.4 Análise da Área Especifica (BET).....	49
3.6.4.5 Distribuição do Tamanho de Partícula.....	49
3.6.4.5 Densidade.....	50
3.7 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DESIDRATADA DE BURITI <i>IN NATURA</i> .....	51
3.7.1 Extração por Solvente (Soxhlet).....	51
3.7.2 Extração por Prensagem Mecânica.....	51
3.7.3 Extração Supercrítica.....	52
3.7.3.1 Cinética de extração.....	53
3.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE BURITI.....	53
3.8.1 Índice de acidez.....	53
3.8.2 Índice de Iodo (Método de Wijs).....	54
3.8.3 Índice de Saponificação.....	54
3.8.4 Índice de Peróxido.....	54
3.8.5 Índice de Refração.....	54
3.8.6 Densidade.....	54
3.8.7 Viscosidade.....	55
3.8.8 Ácidos Carboxílicos Livres.....	55
3.8.9 Teor de Umidade.....	55
3.8.10 Composição Química em Ésteres Metílicos (Cromatografia Gasosa).....	55
3.8.10.1 Esterificação dos Ácidos Graxos.....	55
3.8.10.2 Procedimento Experimental da Esterificação.....	56
3.8.10.3 Análise dos Ésteres por Cromatografia Gasosa.....	56
3.8.11 Determinação da Atividade Antioxidante Total do Óleo da Polpa de Buriti pelo Método da Captura do Radical Livre (DPPH).....	56

3.8.12 Determinação da Atividade Antioxidante Total do Óleo da Polpa de Buriti pelo Método ORAC.....	57
3.8.13 Determinação de Carotenos por UV-VIS.....	58
3.9 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI <i>IN NATURA</i> .....	59
3.9.1 Aparato Experimental.....	59
3.9.2 Procedimento Experimental.....	60
3.9.2.1 Procedimento Experimental de Extração.....	62
3.10 SOLUBILIDADE DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI <i>IN NATURA</i> EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.....	62
3.10.1 Aparato Experimental.....	63
3.10.2 Procedimento Experimental.....	63
3.11 ADSORÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI <i>IN NATURA</i> EM $\gamma$ -ALUMINA.....	64
3.11.1 Aparato Experimental.....	64
3.11.2 Procedimento Experimental.....	64
3.12 ADSORÇÃO CONVENCIONAL DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI <i>IN NATURA</i> EM $\gamma$ -ALUMINA.....	65
3.12.1 Aparato Experimental.....	65
3.12.2 Procedimento Experimental.....	65
3.13 DESSORÇÃO DO ÓLEO DE BURITI ADSORVIDO NA $\gamma$ -ALUMINA COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.....	66
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>67</b>
4.1 ADSORÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO DE BURITI ( <i>MauritiaFlexousa, MART.</i> )EM $\gamma$ -ALUMINA: UMA METODOLOGIA PARA O ENRIQUECIMENTO DE ANTIOXIDANTES.....	67
4.2 SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE BURITI ( <i>MauritiaFlexousa, MART.</i> ) EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO: MÉTODOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM EOS.....	71
4.3 ENRIQUECIMENTO DE CAROTENOS DE ÓLEO DE PALMA POR MEIO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO.....	73
4.4 ADSORÇÃO DE ÓLEO DE BURITI ( <i>MauritiaFlexousa, MART.</i> )EM $\gamma$ -ALUMINA COMO ADSORVENTES EM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO.....	76

4.5 SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE BURITI ÓLEO ( <i>MauritiaFlexousa</i> , MART.) EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.....	77
4.6 DESSORÇÃO DE ÓLEO DE BURITI ( <i>MauritiaFlexousa</i> , MART.) EM $\gamma$ -ALUMINA UTILIZANDO CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO.....	78
4.7 ADSORÇÃO DE ÓLEO DE BURITI ( <i>MauritiaFlexousa</i> , MART.)) EM $\gamma$ -ALUMINA USANDO CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO.....	79
4.8 SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE BURITI ( <i>MauritiaFlexousa</i> , MART.) EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.....	79
4.9 NOVA METODOLOGIA APLICADA PARA ADSORVENTES UTILIZANDO FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	80
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>82</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>84</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>97</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Floração do buriti ( <i>Mauritia flexuosa</i> , Mart.).....	22
Figura 2.2- Frutos do buriti ( <i>Mauritia flexuosa</i> , Mart.).....	23
Figura 2.3- Estrutura do $\beta$ -caroteno.....	26
Figura 2.2 - Diagrama P-T do dióxido de carbono.....	38
Figura 2.3 - Comportamento de densidade de gás carbônico como uma função de temperatura e pressão.....	41
Figura 2.4 - Esquema de extração supercrítica.....	42
Figura 2.5- Classificação de Brunauer para isothermas de adsorção, mostrando a quantidade em moles adsorvida contra a concentração final no fluido (P/Ps).....	55
Figura 3.1 - Frutos de buriti <i>in natura</i> da família <i>Mauritia flexuosa</i> , Mart.....	50
Figura 3.2 - Secagem natural dos frutos de buriti <i>in natura</i> ( <i>Mauritia flexuosa</i> , Mart).....	51
Figura 3.3 - Seleção dos frutos de buriti <i>in natura</i> ( <i>Mauritia flexuosa</i> , Mart).....	53
Figura 3.4 - Frutos de buriti <i>in natura</i> ( <i>Mauritia flexuosa</i> , Mart.) imersos em água quente.....	53
Figura 3.5 - Decorticação e despulpamento dos frutos de Buriti <i>in Natura</i> .....	54
Figura 3.6 - Processo de secagem dos materiais em estufa com recirculação de ar.....	55
Figura 3.7- Equipamento de espectrografia de emissão.....	59
Figura 3.8 - Extrator Soxhlet.....	67
Figura 3.9 - Sistema de prensagem mecânica.....	68
Figura 3.10 - Unidade piloto de extração supercrítica.....	69
Figura 3.11 - Fluxograma simplificado da unidade piloto de extração supercrítica.....	77
Figura 3.12 - Unidade de extratora em detalhe.....	79
Figura 3.13 - Estufaincubadora em detalhe.....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Distribuição do gênero <i>Mauritia</i> .....	21
Tabela 2.2 - Composição físico-química e valor energético de 100g da polpa de buriti .....	24
Tabela 2.3 - Propriedades de transporte de gases, líquidos e fluidos supercríticos.....	31
Tabela 2.4- Propriedades críticas de alguns gases e a principal restrição para seu uso com relação ao aspecto ambiental.....	32
Tabela 2.5-Vantagens e desvantagem de usar dióxido de carbono como fluido supercrítico.....	33
Tabela 2.6 - Classificação deisoterma, <i>RL</i> .....	48
Tabela 3.1 - Condições de operação dos equipamentos.....	74

## NOMENCLATURA

ALUNORTE	ALUMINA DO NORTE DO BRASIL S.A.
CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
CPO	óleo de palma cru
DPO	óleo de palma refinado
g	grama
K	grau Kelvin
Kcal	kilocalorias
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
mg	miligramas
MPa	mega Pascal
MTZ	zona de transferência de massa
°C	grau centígrado
P <sub>C</sub>	pressão crítica
%	por cento
SFE	fluido supercrítico
t.ha	tonelada por hectare
T <sub>C</sub>	temperatura crítica
UV	ultra violeta

## LETRAS GREGAS

$\beta$	Beta
$\gamma$	Gama
$\epsilon_p$	porosidade da partícula [-]
$\rho_{\gamma\text{-alumina}}$	massa específica da $\gamma$ -alumina[g/cm <sup>3</sup> ]
$\Psi$	fator esférico
$\Phi$	diâmetro do poro [A]
$\Phi_{\text{coluna}}$	diâmetro interno da coluna de adsorção [cm]

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

No ranking de produção mundial de frutas, o Brasil, com suas 43 milhões de toneladas produzidas, anualmente, cultiva frutas tropicais, subtropicais e temperadas ao longo de todo o ano, e com isso fica em terceiro lugar, atrás da China (175 milhões de toneladas) e da Índia (57 milhões de toneladas). Das 23 milhões de toneladas de frutas aplicadas no processamento, 12 milhões são exportadas, ou seja, 50% da produção têm como destino o mercado internacional e das 43 milhões de toneladas de frutas produzidas no país, cerca de 30% destinam-se ao mercado internacional. Desse volume 18 milhões de toneladas são de laranja, das quais 80% vão para as indústrias e geram mais de US\$ 1,2 bilhão de exportação (REVISTA BRASIL ALIMENTOS, 2011).

Embora a região Amazônica tenha enorme biodiversidade vegetal, muitas das espécies ali existentes ainda precisam ser estudadas, pois se acredita que são fontes potenciais de inúmeras propriedades funcionais. Neste aspecto destaca-se o fruto do buritizeiro, o buriti, uma excelente fonte de  $\beta$ -caroteno e ácido oléico.

Os frutos de palmáceas, como o buriti, prometem ser fonte abundante de óleos vegetais com alto valor nutricional, muito embora ainda sejam comercializados em pequena escala. A polpa do buriti, bem como o seu óleo, possui altos teores de pró-vitamina A. De cada 100 g de polpa fresca é possível obter-se de 30-300 mg de  $\beta$ -caroteno, o que equivale a 50.000-500.000 U.I. de pró-vitamina A. Isto é aproximadamente 3 ou 30 vezes mais que a quantidade equivalente de cenoura (*Daucus carota*). O óleo extraído do mesocarpo é amarelo como o de palma africana (dendê) e também se parece com este no sabor. O mesocarpo contém 29 % de óleo (peso seco), o qual em sua maioria é composto por ácido oléico (72,5%) e ácido palmítico (20,3%). A polpa de buriti também é rica em vitamina E (643,2 mg/g de  $\beta$ -tocoferol). O balanceamento de ômega-6 com ômega-3 está bem dentro das recomendações da Organização Mundial de Saúde, assegurando uma dieta rica em ácidos graxos essenciais, responsáveis pelo fornecimento de importantes precursores de metabólitos (OETTERER, REGITANO-D'ARCE & SPOTO, 2006).

O buritizeiro é considerada a palmeira mais abundante no Brasil e a segunda maior nas américas em termos de área coberta, sendo superada apenas pelo babaçu (*Orbignya*

*martiana*) (TATAGIBA, 2009). Estima-se que uma palmeira de buriti produza 200 kg de frutos por ano, fornecendo 24 kg de óleo da polpa. Com uma densidade de 150 plantas/ha, poderia produzir até 3600 litros de óleo durante a safra. Essas palmeiras podem produzir por algumas décadas, reduzindo sua produção só depois de 40 a 60 anos (SHANLEY, 1998).

A tecnologia de separação usando dióxido de carbono supercrítico como solvente torna possível não só o design do ambiente favorável dos processos, mas também o processamento de materiais biológicos (dióxido de carbono tem uma temperatura quase ambiente quando descomprimido), e fabricação de produtos livres de resíduos de solventes (BRUNNER, 1994; KRUKONIS 1994).

Com o início dos trabalhos de MODELL (1979), o qual estudou a dessorção com CO<sub>2</sub> supercrítico de produtos químicos sintéticos (ex: fenol, álcool etílico, acetato, benzeno, tolueno, naftaleno, fenantreno, o hexaclorobenzeno, pentaclorofenol e misturas dimetilnaftaleno, n-hexano, metil etil cetona, e furfural); os trabalhos de (E.REVERCHON, 1998; KANDER, 1983), que estudou a dessorção de óleos essenciais (por exemplo, limão, bergamota, mandarina e óleo de laranja amarga), e substâncias lipossolúveis (carotenos,  $\beta$ -catoteno, acetato de tocoferol,  $\alpha$ -tocoferol).

Apesar do desenvolvimento de vários processos para recuperar e concentrar carotenos a partir de óleos vegetais por métodos tradicionais, a partir de óleo de palma bruto (CPO), óleo de palma degomado (DPO), óleo de palma branqueado e desodorizado (RBD), incluindo transesterificação de óleo de palma bruto seguida de destilação molecular (C. K. OOI, 1994), adsorção de óleo de palma bruto seguido de extração por solventes (BAHARIN, 2001; LATIP 2001), hidrólise enzimática do óleo de palma bruto seguido por cromatografia de coluna de adsorção (YOU, 2002), degomagem de óleo de palma bruto seguido por cromatografia de coluna de adsorção (YOU, 2002), óleo de palma bruto em coluna de adsorção cromatográfica (BAHARIN, 1998), poucos trabalhos têm sido relatados sobre a aplicação do supercrítico na adsorção/dessorção em processos para recuperar e/ou enriquecer carotenos, a partir de óleos vegetais e corantes naturais, incluindo a adsorção de branqueado e desodorização de óleo de palma em tanques agitados, seguido de dessorção supercrítica.

A transesterificação de óleo de palma bruto seguido de purificação em colunas contra-corrente de extração supercrítica e adsorção em sílica-alumina utilizando dióxido de carbono (CUNHA et al, 2010; MENG-HAN e BRUNNER, 2006), bem como adsorção

supercrítica de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*, MART) em compostos relacionados com especial importância para fracionamento e enriquecimento das substâncias solúveis em gordura (ex.: carotenos, tocoferóis, etc) a partir de óleos vegetais por fluido supercrítico com adsorção/dessorção em processos de equilíbrio de fases, particularmente na fase gasosa conhecida como solubilidade. Conhecimento de solubilidade e adsorção de entrada celular é necessário para calcular a equação de balanço de massa para a curva de adsorção.

O uso da alumina empregando dióxido de carbono supercrítico na dessorção foi aplicado como um método alternativo para estudar a viabilidade de recuperação de óleo de buriti contendo compostos solúveis em gordura, particularmente os carotenos e anti-oxidantes (tocoferóis).

Neste trabalho apresentamos uma revisão bibliográfica, uma metodologia seguida de três (3) artigos cada um com uma temática deste trabalho, sendo: Supercritical Adsorption of Buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in  $\gamma$ -alumina: A Methodology for the enriching of antioxidants (Capítulo 1) (publicado), Solubility of Buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in Supercritical carbon dioxide: Experimental methods and eos modeling (Capítulo 2) (publicado) e Enriching of Carotenes from Palm Oil by Batch Adsorption and Supercritical CO<sub>2</sub> Desorption (Capítulo 3) (publicado) e 6 (seis) artigos publicados em congressos internacionais apresentando o restante dos resultados obtidos.

## 1.1 OBJETIVOS GERAIS

Investigar a viabilidade tecnológica de fracionamento e purificação de substâncias lipossolúveis anti-oxidantes (carotenos, tocoferóis) presentes no óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* Mart.), em adsorventes a base de  $\gamma$ -alumina em meio supercrítico.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.2.1- Adaptar, implantar e montar um sistema experimental para realizar os experimentos de adsorção e desorção supercrítica;

1.2.2- Investigar o processo de adsorção de substâncias lipossolúveis em adsorventes em meio supercrítico;

1.2.3- Investigar a influência das condições de estado (pressão e temperatura) na solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico;

1.2.4- Otimizar as variáveis de processo (pressão, temperatura, vazão volumétrica) e características do leito fixo (porosidade, altura) na adsorção e desorção em meio supercrítico.

1.2.5- Desenvolver tecnologias e processos de enriquecimento de anti-oxidantes presente no óleo de buriti com base na tecnologia de fluidos supercríticos.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. BURITI

##### 2.1.1. Classificação botânica

O buriti (*Mauritia Flexuosa*, **Mart.**) pertence à família Arecaceae e subfamília Lepidocaryceae. Em toda a Amazônia, a palmeira recebe várias denominações como descritas na Tabela 2.1. Na Venezuela o fruto é conhecido por moriche, no Peru, aguaje e achual e na Guiana Francesa é chamado de Palmier báche (CAVALCANTE, 1991; SHANLEY *et al.*, 1998).

**Tabela 2.1:** Distribuição do gênero *Mauritia*

<b>Classificação Botânica</b>	<b>Denominação Vulgar</b>	<b>Ocorrência</b>
<i>M. amazônica</i> <b>Barb. Rod.</b>	Caranaí, Caraná-i	Amazonas
<i>M. carana</i> <b>Wall</b>	Muhi tinamalú	Amazonas
<i>M. flexuosa</i> <b>Mart.</b>	Muriti, Miriti, Buriti, Murichi, Palmeira-ita	Amazonas, Pará, Acre
<i>M. limnophila</i> <b>Bar. Rod.</b>	Caraná-i	Amazonas (Rio Caraná-i)
<i>M. martiana</i> <b>Sprece</b>	Carina, Ripa, Buritizinho, Carandazinho, Caranaí.	Amazonas, Pará, Mato Grosso. Pará, Goiás, Mato
<i>M. vinifera</i> <b>Mart.</b>	Buriti, Carandaí-guassú, Bruti.	Grosso Bahia, Minas Gerais

Fonte: COSTA (2003)

Esta palmeira é encontrada em solos ácidos, pantanosos, inférteis e também em áreas alagadas ou brejosas, como em beira de rios, igapós, lagos e igarapés, porém

também pode ser encontrada em solos de bosque seco (GAZEL FILHO & LIMA, 2001; SHANLEY *et al*, 1998).

O buritizeiro floresce quase o ano todo, mas o período mais intenso de floração é de dezembro a abril e frutifica de junho a dezembro (ALMEIDA *et al*, 1998).

### **2.1.2. Aspectos botânicos**

O buritizeiro é uma palmeira robusta, uma das maiores da região amazônica, alcançando de 20 m a 25 m de altura; apresenta tronco ereto, cilíndrico de 30 a 60 cm de diâmetro, com leve engrossamento na região média, podendo chegar de 35 m a 50 m, nos indivíduos decrépitos, estes parecem não apresentar a região média do tronco espessa em função da diferença na altura (CAVALCANTE, 1991).

A inflorescência é axilar, as flores masculinas e femininas são semelhantes, volumosas de 2,5 cm a 3 cm de comprimento, o pedúnculo tem mais ou menos 1,0 m, com brácteas tubulares, raque com 2,0 m de comprimento com numerosos ramos providos de bractéolas tubulares, de onde partem pequenos eixos de 1 a 6 cm onde estão inseridas as flores, como mostra a fotografia 2.1 (CAVALCANTE, 1991).



**Figura 2.1** Inflorescência do Buriti.

O fruto, como mostrado na fotografia 2.2 é uma drupa oblongo-elipsóideia ou globulosa de 5 a 7 cm de comprimento, epicarpo formado de escamas rombóides, córneas, de cor castanho-avermelhadas e lustrosas; mesocarpo (parte comestível) representado por uma camada espessa de massa amarelada ou alaranjada; endocarpo esponjoso e semente muito dura (CAVALCANTE, 1991).



**Figura 2.2** Frutos do Buriti.

O número médio de cachos varia de 5 a 8 por palmeira, resultando em uma produção média por planta de 200 kg de fruto por ano. As palmeiras produzem por décadas reduzindo sua produção depois de 40 a 60 anos (SHANLEY, CYMERYYS; GALVÃO, 1998).

O buriti é uma espécie dióica, isto é, apresenta indivíduos masculinos e femininos. As plantas masculinas florescem no mesmo período que as femininas, porém nunca produzem frutos. Na área de Belém, o buritizeiro floresce de setembro a dezembro e frutifica de janeiro a julho e, por vezes, a partir de novembro ou dezembro. A maturação dos frutos pode ser bem heterogênea dentro de um mesmo buritizal, variando de 7 a 11 meses (SHANLEY e MEDINA, 2005).

As raízes atingem cerca de 60 cm de profundidade e logo em seguida crescem horizontalmente, algumas raízes secundárias com geotropismo negativo tem a função de absolver água e nutrientes, a parte da raiz que fica acima da água auxilia a respiração através do órgão chamado de neumatozona que absorve o ar e em seguida é transportado nos demais órgão da plantas (DONADIO et. al., 2002).

### 2.1.3. Origem e distribuição geográfica

O buriti parece ser originário da parte alta da Amazônia. Alguns pesquisadores apontam como o provável centro de origem do buriti uma ampla área dos Rios Marañon, Huayaga e Ucayali (Peru), de onde se estendeu ao resto da bacia amazônica e do Orenoco (GAZEL FILHO & LIMA, 2001).

No Brasil estende-se pelo Nordeste e Centro-Sul, sendo mais abundante nos Estados do Maranhão, Goiás, Mato Grosso, Tocantins e Pará (CAVALCANTE, 1996).

### 2.1.4. Aspectos físico-químicos e nutricionais

Existem poucas pesquisas realizadas no Brasil a respeito da composição nutricional do buriti. A maioria dos trabalhos desenvolvidos com este fruto está relacionada com seu alto índice de carotenóides, principalmente o  $\beta$ -caroteno que é de 6,6 mg/g de cenoura.

A Tabela 2.2 apresenta a caracterização físico-química e valor energético da polpa do fruto de buriti.

**Tabela 2.2** Composição físico-química e valor energético de 100 g da polpa de buriti.

<b>Parâmetros</b>	<b>Carneiro (2003)</b>	<b>Tavares (2003)</b>
Umidade	54,35	67
Proteínas	1,3g	1,4
Lipídeos	18,1g	8,1
Cinzas	0,66	1,4
carboidratos	25,53	12,1
Valor calórico (kcal)	270 kcal	119,86 kcal

Fonte: **Carneiro et al. (2003)**

## 2.2. ÓLEO DE BURITI

O óleo virgem extraído do mesocarpo dos frutos maduros é muito rico em pró-vitamina A, com índice de 300 mg/100 g, e em ácido oléico e outros ácidos insaturados, muito superior ao óleo de dendê e de pequi, sendo mais rico em  $\beta$ -caroteno que o óleo de dendê (VILLACHICA, 1996).

Faria e Costa (1998) encontraram valores de 76,76%, 2,84% e 1,17% para os ácidos oléico, linoleico e linolênico respectivamente.

O óleo também é fonte alimentar importante para o indígena amazônico, que emprega principalmente na fritura, mas também serve para produzir sabão. Como cosmético forma uma barreira de proteção natural na pele prolongando a hidratação e sedosidade, aumenta a elasticidade da pele e previne o ressecamento causado pela exposição solar. Pode ser usado em produtos de cremes, loção, sabonetes, óleos para banho, produtos para proteção solar, xampus e sabões (FERNANDES, 1999).

### **2.2.1. Antioxidantes**

Cada país de acordo com sua legislação dita as concentrações máximas de antioxidantes sintéticos. No Brasil, o seu uso é regulamentado pelo Ministério da Saúde e os níveis de adição não ultrapassam 0,22% (OETTERER, REGITANO – D'ARCE & ESPOTO, 2006).

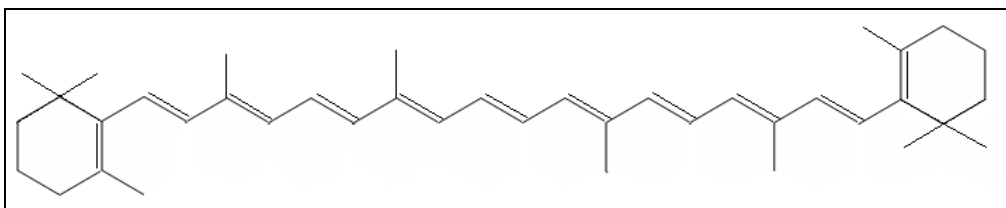
O efeito do antioxidante consiste na inativação dos radicais livres, na complexação de íons metálicos ou na redução dos hidroperóxidos para produtos incapazes de formarem radicais livres e produtos de decomposição rançosos (ARAÚJO, 2001).

### **2.2.2. Carotenóides**

Os carotenóides constituem-se num dos grupos de pigmentos mais abundantes na natureza, responsáveis por colorações que vão da amarela até o vermelho-alaranjado de grande número de frutas, folhas e algumas flores (BOBBIO, 1992).

Quimicamente os carotenóides são substâncias lipossolúveis, poliinsaturadas, tetraterpênicas, formado por oito unidades de isopreno. O  $\beta$ -caroteno (Figura 2.1) é o principal carotenóide encontrado no fruto de buriti (RODRIGUES-AMAYA, 1999).

Existem mais de 600 carotenóides na natureza, mas apenas 10% são precursores da vitamina A, ou seja, são efetivamente convertidos na parede intestinal ou no fígado. O  $\beta$ -caroteno (Figura 2.3) é considerado como o carotenóide que apresenta maior atividade de pró-vitamina A (DUTRA DE OLIVEIRA & MARCHINI, 1998).



**Figura 2.3** Estrutura do  $\beta$ -Caroteno ( $C_{43}H_{56}$ ).

#### 2.2.2.1. Fontes de carotenóides

Os carotenóides estão em abundância nos alimentos, mas ainda são consumidos em quantidades pequenas. A maioria dos carotenóides é originada de alimentos vegetais, embora também possam ser encontrados em alimentos de origem animal como ovos e leite (PIMENTEL, FRANCKI & GOLLÜCKE, 2005).

#### 2.2.2.2. Carotenóides e a saúde

Os carotenóides têm a capacidade de reduzir o risco de doenças cardiovasculares e cânceres, devido às suas propriedades antioxidantes, sendo capazes de interromper e proteger as reações de radicais livres que podem oxidar lipídeos insaturados (PIMENTEL, 2005).

### 2.3 O FLUIDO SUPERCRÍTICO

Em 1879, pesquisadores (HANNAY,1879) descobriram que gases comprimidos exibiam poder de solvatação semelhante ao dos líquidos. A partir do início do século XX o interesse em P&D na área de processos de separação/purificação utilizando-se fluidos no estado subcrítico e supercrítico elevou-se consideravelmente, particularmente nos países desenvolvidos (SOVOVÁ,1994), em virtude da introdução de políticas ambientais rigorosas que restringiam processos químicos industriais os quais utilizam ou produzem como rejeitos substâncias químicas que contribuam para a poluição do meio ambiente (solo, ar e água) (THOMASON,1984) ou representem perigo à saúde humana (solventes orgânicos tradicionais) (MACHADO,1998).

O crescente interesse no processamento de produtos naturais com elevado potencial de aplicação na indústria de alimentos, fármacos e cosméticos (REBER, 1997) e a produção de substâncias químicas com elevada pureza, associado a políticas

públicas de proteção ambiental, são elementos preponderante na pesquisa de novos processos de separação/purificação, visando à substituição de processos tradicionais os quais utilizam solventes orgânicos de elevada toxicidade. Em técnicas de separação convencionais como destilação, são necessárias temperaturas operacionais relativamente altas, que resultam na degradação parcial e ou total de substâncias termo sensíveis. As desvantagens do processo da extração por solvente, se solventes orgânicos com exceção da água são usados, incluem a alta inflamabilidade e o conteúdo de solvente residual nos produtos finais. Estas desvantagens resultam em alto risco de explosão no processo e efeitos adversos a saúde dos consumidores (MACHADO, 1998).

Os processos de separação que utilizam fluidos no estado subcrítico e supercrítico como solvente, em particular o CO<sub>2</sub>, o qual é abundante, inodoro, incolor, inerte, bacteriostático, não-tóxico, não-inflamável e, portanto possui impacto ambiental mínimo, constituem-se em uma alternativa no processamento de biomateriais (ex. lipídeos, esteróis, vitaminas, antioxidantes, etc.), isentos de solvente residual. (KRUKONIS, 1994; HOMASON, 1984). A extração com CO<sub>2</sub> supercrítico envolve altas taxas de transferência de massa a temperaturas relativamente baixas, fator fundamental na extração de produtos naturais que sofrem alterações quando processados sob ação do calor (pró-vitaminas, vitaminas, corantes, óleos essenciais, fármacos, etc.) (PILAT, 1940; ANDERKO, 1990; PEREIRA, 1991; DOHRN, 1995).

A extração com fluidos supercríticos (SFE), utilizando CO<sub>2</sub> como o solvente, tem sido investigado intensamente nos últimos anos como um processo alternativo em substituição a processos de separação tradicionais (ARAÚJO, 2000), no processamento de materiais biológicos e termo sensíveis, quando se deseja obter produtos de elevada pureza isentos de solvente residual. Esta tecnologia possibilita o projeto de processos de separação e purificação limpos, ou seja, processos de produção que não causam danos ao meio ambiente e a saúde humana (SHULTZ, 1984).

A partir do início dos anos setenta diversas aplicações foram desenvolvidas em vários ramos da indústria usando fluido supercrítico, exemplificados a seguir:

I. Alimentos: descafeinização de café e chá (ZOSEL, 1974; VITZTHUM, 1979), desodorização de óleos e gorduras (ROUILLARD, 1999), extração de óleos essenciais e aromas (KRUKONIS, 1994; RICHLET, 1984), extração e purificação de polifenóis, ácidos graxos, vitaminas e gorduras solúveis (PINTO, 1956; MAJEWSKI, 1994;

DUDROW, 1983; YOSHITERU, 1985; ST AGE, 1985; YU, 1994; NAGAHAMA, 1996; MEIER, 1994) e ácidos carboxílicos (CABRAL, 1990).

II. Produtos farmacêuticos: extração de droga (HANNAY, 1879; AMBROSE, 1987) e purificação de vitaminas sintéticas (MEIER, 1994; MCHUGH, 1994).

III. Meio ambiente tratamento e purificação de águas (GÃHRS, 1985; WILLIAMS, 1981).

IV. Química (LUYBEN, 1988), polimerização (BRUNNER, 1994), extração (MCKETTA, 1990), atomização (SCHWEITZER, 2010), espumas (DEBENEDETTI, 1986).

V. Química Fina, materiais novos (micro-partículas) (BRUNNER, 1984), processamento de semicondutores (LIONG, 1992), recobrimento de materiais (FEIST, 1982), aerogéis (FUNAZUKURI, 1992), microfibras (LIONG, 1991), cerâmica e fabricação de carbono (KESTIN, 1959), reações de hidrogenação (NOUREDDINI, 1992), fibras têxteis (HALVORSEN, 1993), biologia e medicamento, esterilização (FORSTER, 1983) e inativação de vírus (SHANTHA, 1992).

Especialmente de interesse para a indústria de alimentos, cosméticos e farmacêuticos é a extração de solutos a partir de matrizes sólidas com fluidos supercríticos. Este processo é idêntico, em conceito, a extração sólido-líquido, e é considerado como uma técnica de separação alternativa para a extração seletiva e fracionamento de biomateriais. Aplicações potenciais na indústria de alimentos, fármacos e cosméticos são a extração de lipídeos, vitaminas, aromas, óleos essenciais, corantes, compostos bioativos, a partir de produtos naturais (RICHLET, 1984; MAJEWSKI, 1994; FRANÇA, 1999).

A extração de óleos vegetais convencionais utiliza solvente orgânico (hexano) e consiste basicamente nas seguintes etapas: desintegração mecânica, prensagem e extração com solventes a altas temperaturas. Para se transformar estes óleos brutos em óleos comestíveis é necessário um conjunto de processos denominados de refinação que engloba remoção de ácidos livres, proteínas, fosfolipídios, substâncias coloidais, pigmentos, produtos de oxidação e substâncias voláteis.

O resíduo de solvente inerente à extração convencional tem se tornado cada vez mais inaceitáveis para produtos básicos usados para o consumo humano. Em virtude dessa demanda por produtos naturais, verifica-se um considerável interesse na

tecnologia do fluido supercrítico. A facilidade de separação soluto-solvente, a baixa toxicidade, e habilidade de variar o poder de solubilização, fazem o uso do fluido supercrítico ser extremamente atrativo para as indústrias de alimentos e farmacêutica (MACHADO, 1998).

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) no estado supercrítico é o gás mais investigado como solvente, por ser de baixo custo, atóxico, não inflamável, obtido com abundância e com alta pureza. Possui uma temperatura crítica de  $31.05^\circ\text{C}$ , sendo, portanto, o solvente ideal para a área de extração, refino e fracionamento de óleos e gorduras.

Nos anos 80 as pesquisas sobre extração com  $\text{CO}_2$  supercrítico de óleos e gorduras se concentravam em estudos sobre óleos vegetais quanto à composição do óleo, propriedades organolépticas e estabilidade oxidativa, principalmente de óleos de alto valor comercial (comestíveis). Basicamente estes estudos fazem comparação entre a extração de  $\text{CO}_2$  supercrítico e o processo convencional com hexano. Paralelamente alguns estudos apresentavam dados de solubilidade dos óleos em  $\text{CO}_2$  supercrítico (BRUNNER, 1984).

A complexidade na composição dos óleos vegetais dificulta a modelagem para obtenção de correlações que possam prever a sua solubilidade em fluidos supercríticos. Como esta informação é de fundamental importância nos processos de separação, como no caso da extração de produtos de matéria primas vegetais com FSC, o assunto vem sendo estudado intensamente. Isto porque o conhecimento da solubilidade dos constituintes a serem extraídos ou evitados na extração, permite uma seleção da faixa de pressão e temperatura de operação (FRANÇA, 1999; BARTLE, 1992).

Em se tratando de componentes isolados em uma matriz sólida, a solubilidade de um líquido num solvente supercrítico depende da volatilidade do soluto e das forças de interação, soluto/solvente e solvente/solvente na fase rica em solvente e, soluto/solvente e soluto/soluto, na fase sendo extraída, que são dependentes da densidade.

Na etapa de extração a solubilidade deve ser entendida como a quantidade de soluto que pode ser dissolvida (MAHESHWARI, 1992) nas condições de operação e, em geral, deve ser obtida experimentalmente. A metodologia experimental usada normalmente envolve processos dinâmicos, com o solvente passando através de um

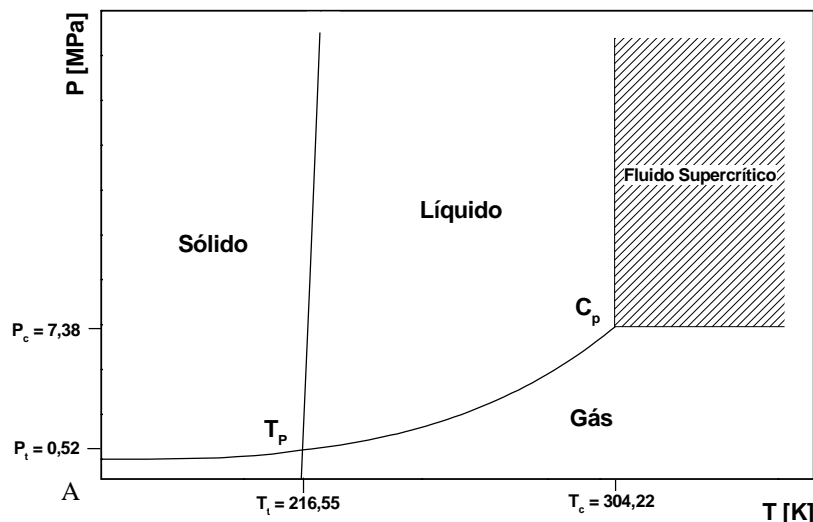
leito de sólido contendo o soluto, e estáticos, onde o solvente é posto em contato com o soluto durante um determinado tempo, até atingir o equilíbrio termodinâmico (FRANÇA, 1999).

### 2.3.1. Diagrama P-T de Substâncias Puras

O diagrama P-T de uma substância pura é ilustrado na Figura 2.2. Neste diagrama cada linha representa a interface entre as fases coexistentes em equilíbrio. As três fases diferentes são separadas pelas linhas A-T<sub>P</sub> (sólido-vapor, ou curva de sublimação), B-T<sub>P</sub> (sólido-líquido, ou curva de fusão), e T<sub>P</sub>-C<sub>P</sub> (líquido-vapor, ou curva de ebulição). A uma dada condição de estado (temperatura e pressão) ao longo das linhas A-T<sub>P</sub>, B-T<sub>P</sub> e C<sub>P</sub>-T<sub>P</sub>, duas fases coexistem em equilíbrio termodinâmico (líquido-vapor, sólido-líquido e sólido-vapor). No ponto crítico C<sub>P</sub>, todas as propriedades físicas das fases coexistentes são iguais. Além do ponto crítico, o estado de agregação da matéria é conhecido como fluido supercrítico.

A transição da fase líquida ou gasosa para a fase supercrítica é suave, assim todos os modelos e teorias aplicadas no processo de separação líquido-vapor e líquido-líquido (ex. destilação, retificação, stripping, absorção, extração por solvente) relativos a termodinâmica química, propriedades físico-químicas, transferência de calor e massa podem ser aplicados nos processos de extração utilizando-se fluidos supercríticos (YU, 1994).

Uma substância aquecida além da temperatura crítica T<sub>C</sub> e comprimida acima da densidade crítica  $\rho_C$  é conhecida como fluido supercrítico, o qual pode variar entre o estado de alta e baixa densidade (Figura 2.2), sem que haja transição de fase (ANDERKO, 1990). Considerando que um fluido supercrítico pode mudar de densidade facilmente, uma mudança de temperatura e ou pressão altera as propriedades termodinâmicas e de transporte de fluidos no estado supercrítico. Portanto, fluidos no estado supercrítico exibem propriedades de gases e líquidos (MORS, 1966). Fluidos no estado supercrítico exibem densidades comparadas as de líquidos, viscosidade da mesma ordem de grandeza de gases e difusividade intermediários entre gases e líquidos. Esta habilidade de poder de solvatação comparados ao de líquidos e propriedades de transporte da mesma ordem de grandeza dos gases é explorado na extração com fluidos supercríticos (SFE) (MAHESHWARI, 1992).



**Figura 2.4** Diagrama P-T do dióxido de carbono

A Tabela 2.4 ilustra a comparação entre as propriedades de transporte de gases, líquidos e fluidos supercrítico(SCF).

**Tabela 2.3** Propriedades de transporte de gases, líquidos e fluidos supercríticos (BRUNNER, 1987).

	P [MPa], T [K].	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\mu$ [g/cm.s]	$D_{ij}$ [cm <sup>2</sup> /s]
Gas	0.1 MPa, 298 K	0.6 a 2	(1 a 3)10 <sup>-4</sup>	0.1 a 0.4
SCF	$P_c, T_c$	200 a 500	(1 a 3)10 <sup>-4</sup>	0.7.10 <sup>-3</sup>
Líquidos	0.1 MPa; 298 K	600 a 1600	(0.2 a 3)10 <sup>-2</sup>	(0.2 a 2)10 <sup>-5</sup>

Fonte: (MACHADO, 1998).

A Tabela 2.4 apresenta as propriedades críticas de certos gases e a principal restrição para seu uso com relação ao aspecto ambiental. O fluido supercrítico ideal deve ser abundante, barato, inerte, muito puro, não-inflamável, não explosivo, não-tóxico, e operar a uma temperatura segura próximo-ambiente. Gás carbônico ( $T_c = 304.19$  K,  $P_c = 7.38$  MPa) é o que melhor se ajusta a estas exigências. Devido a isto o gás carbônico é o fluido supercrítico mais usado. Porém, gás carbônico nem sempre funciona bem para todas as substâncias químicas. O gás carbônico não pode dissolver moléculas polares incluindo as biomoléculas que não se dissolvem em água (por

exemplo, enzimas, proteínas), pois age como solvente não polar (MAHESHWARI, 1992).

**Tabela 2.4** Propriedades críticas de alguns gases e a principal restrição para seu uso com relação ao aspecto ambiental (MACHADO, 1998).

Gás	Fórmula	T <sub>C</sub> [K]	P <sub>C</sub> [MPa]	Toxidez	Inflamável	Explosivo
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	126.2	3.39			
Metano	CH <sub>4</sub>	190.4	4.60			x
Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	282.4	5.04			x
Trifluorometano	CHF <sub>3</sub>	229.3	4.86			
Clorotrifluorometano	CClF <sub>3</sub>	302.0	3.87			
Éter Dietílico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	400.0	5.24		x	
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	304.2	7.38			
Propileno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	364.9	4.60			x
Difluorclorometano	CHClF <sub>2</sub>	369.4	4.97			
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	369.8	4.25			x
Difluordiclorometano	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	385.0	4.14			
Amônia	NH <sub>3</sub>	405.5	1.35	x	x	
Dióxido de Enxofre	SO <sub>2</sub>	430.8	7.88			
n-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	425.2	3.80			x
Triclorofluorometano	CCl <sub>3</sub> F	471.2	4.41			

Uma descrição completa das vantagens e desvantagens de usar gás carbônico supercrítico como o solvente é apresentado na Tabela 2.5. Porém, este problema pode ser superado adicionando-se um modificador ou um co-solvente, os quais são usados para aumentar a polaridade do solvente. Modificadores são substâncias no estado líquido (por exemplo, álcool) enquanto co-solventes são substâncias no estado gasoso (por exemplo, propano, etano, e outros). Porém, a utilização de co-solventes para uso farmacêutico e indústrias alimentícias deve ser evitado por causa das restrições a saúde e ao meio ambiente (MACHADO, 1998).

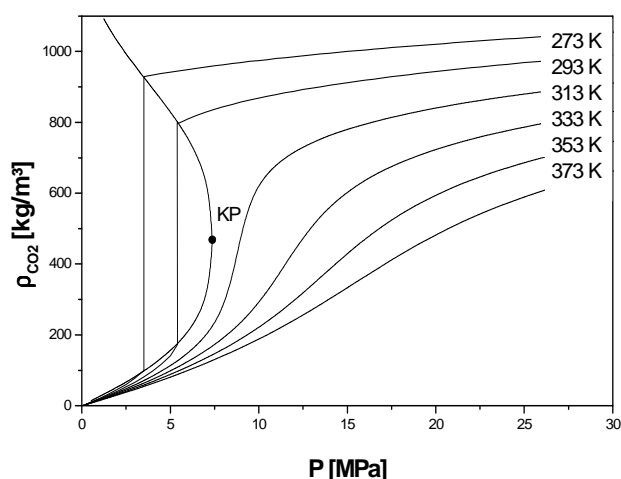
**Tabela 2.5** Vantagens e desvantagem de usar dióxido de carbono como fluido supercrítico (BRUNNER, 1984; BRUNNER, 1994).

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Subproduto de processos químicos	Não separa substâncias polares
Abundante	
Barato	
Não é inflamável	
Não tóxico	
Inodoro	
Estéril	
Incolor	
Não corrosivo	
Alta pureza 99.99%	
Alta seletividade	
Densidade controla o poder de solvatação	
Baixa temperatura e pressão	
Ideal para separar substancia não polar	
Separação completa do solvente no processo	
Produtos livres de resíduos	Número pequeno de processos industrial
Qualidade de produto alta	Pressão operacional alta
Processo limpo	Riscos de seguro altos
Baixa temperatura de operação	
Baixo consumo de energia térmica	Análise de custo, produto e estudos para a melhoria do processo ainda em estudo
Processo opera continuamente	Estudos comparativos com separação tradicional (por exemplo. destilação a vácuo, extração líquido-líquido) ainda são escassos

Em geral, a solubilidade de espécies químicas em fluidos supercrítico não polares, como o gás carbônico, diminui com o aumento do peso molecular, polaridade, ou número de grupos funcionais polares. Para espécie química de série homóloga; ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, a influência de estrutura molecular e polaridade

pode, em alguns casos, predominar sobre o peso molecular na solubilidade de espécie química na fase supercrítica. Em casos onde a espécie química é polar, uma substância modificadora pode ser usada para aumentar a polaridade do solvente, e conseqüentemente o poder de solvatação. A adição de uma porcentagem pequena de modificador para o solvente pode aumentar a eficiência da extração (capacidade solvente). O etanol é uma substância modificadora muito usada por ser o menos tóxico dos solventes polares comumente usados na indústria química (PILAT, 1940).

A densidade é outro fator decisivo no poder de solvatação de um fluido supercrítico. A Figura 2.5 ilustra a densidade do gás carbônico como uma função da temperatura e pressão. Nas proximidades do ponto crítico, uma mudança leve de temperatura ou pressão produz uma variação drástica na densidade, e conseqüentemente no seu poder de solvatação. Assim, baseado no comportamento fluido anômalo é então possível separar a espécie química que se dissolveu no fluido supercrítico reduzindo a pressão ou aumentando a temperatura. Em geral, os processos de separação baseados em processos termodinâmicos, envolvem operações onde duas fases (líquido-vapor, líquido-líquido ou gás-sólido) são postos em contato entre si e transferem espécies química de uma fase para outra, como por exemplos, destilação, adsorção, absorção e extração sólido-líquida e líquido-líquido (MACHADO, 1998).

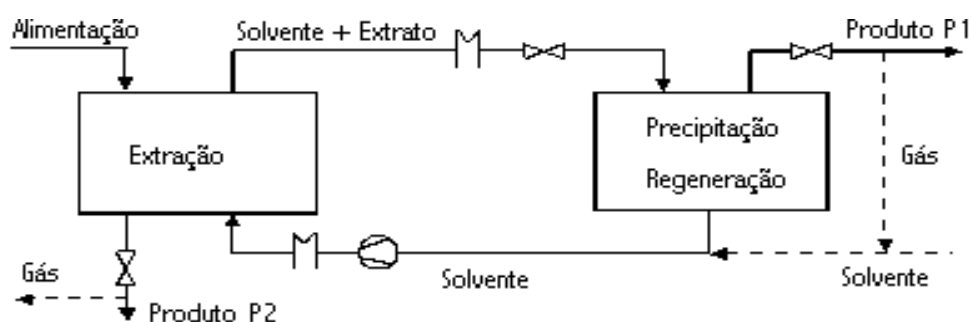


**Figura 2.5** Comportamento de densidade de gás carbônico como uma função de temperatura e pressão (MACHADO, 1998).

## 2.4. EXTRAÇÃO COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS (SFC)

### 2.4.1. O Processo

A extração com fluido supercrítico é um processo de separação moderno que explora o poder de solvatação dos líquidos com as propriedades de transporte dos gases. Os fluidos no estado supercrítico podem dissolver substâncias químicas como um líquido e podem penetrar em matrizes porosas como um gás. O esquema utilizado para este tipo de extração com fluido supercrítico (SFE) é apresentada na Figura 2.6.



**Figura 2.6** Esquema de extração supercrítica (MACHADO, 1998).

Neste processo de separação o fluido supercrítico é posto continuamente em contato com uma matriz sólida fixa, que se mistura sob forma líquida dentro do extrator. A espécie química dissolvida na fase supercrítica separa-se no separador por meio de um aumento em temperatura, ou uma redução de pressão, e então o solvente é regenerado e reciclado pelo sistema. No caso da extração de uma matriz sólida (processo de separação descontínuo), o componente mais seletivo na fase supercrítica é extraído da matriz sólida até o substrato ser esvaziado, e então se liquefaz no separador. No processo de extração com gás no estado supercrítico (processo de separação contínuo), o fluido supercrítico e o fluxo de mistura líquida circulam em contracorrente. O componente mais solúvel no fluido supercrítico é extraído na base do extrator e é enriquecido no produto de fundo. A regeneração do solvente é feita através do gás que recicla novamente à coluna de extração como mostra a figura 2.4 (MAHESHWARI, 1992).

#### 2.4.2 Adsorção supercrítica e enriquecimento de anti-oxidante

A questão fundamental do desenvolvimento das comunidades locais na região amazônica está na sua capacidade e habilidade de promover formas adequadas de gestão sócio-econômica frente à enorme biodiversidade, particularmente a seus biomateriais, incluindo espécies de palmeiras nativas (MAYA, 2009), através da aplicação de tecnologias apropriadas e ao desenvolvimento de processos. Entre estas, o buriti (*Mauritia Flexuosa*, Mart), uma palmeira nativa que cresce em pântanos e perto, de áreas sazonalmente inundadas ao longo dos rios e florestas na Amazônia (SERGIO, 2009), parece ser um dos mais atrativos comercialmente devido a sua alta concentração de carotenos (FRANCA, 1999; YANG, 2002), eficácia no tratamento e prevenção da xerofthalmia (JOSÉ, 1989), uso como plastificante natural de amido (DANIELA, 2007), a sua fotoluminescência como propriedades ópticas (DURÃES, 2006), baixa citotoxicidade em cremes e formulações de loções (CINTHIA, 2008), propriedades fotoprotetores contra os raios UV e UVIS na irradiação em células (ZANATTA, 2010), assim, mostrando uma grande variedade de aplicações nas indústrias alimentícia e farmacêutica.

Os frutos de buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart) têm uma casca dura, vermelha e escamosa, sobre uma macia e oleosa polpa amarela, que contém entre 20-30% (em peso) de um óleo avermelhado com a maior concentração de carotenos em óleos vegetais (FRANCA, 1999; SIMONE, 2009), e uma camada branca de celulose entre a polpa e semente (FRANCA, 1999), com uma estimativa de produção média anual específico de celulose e óleo de  $0,79 \pm 0,23$  t.ha<sup>-1</sup> e  $57,5 \pm 17,0$  kg.ha<sup>-1</sup>, respectivamente (REINALDO, 2009).

Apesar do desenvolvimento de vários processos para recuperar e concentrar substâncias lipossolúveis, como carotenóides a partir de óleos vegetais por métodos tradicionais, particularmente a partir de óleo de palma cru (CPO), óleo degomado e refinado de palma (DPO), óleo de palma branqueado e desodorizado (RBD), incluindo transesterificação de CPO seguida de destilação molecular (C.K.OOI, 1994), adsorção de CPO seguido de extração com solvente (B.S.BAHARIN, 2001; R.A.LATIP, 2001), hidrólise enzimática da CPO seguido por cromatografia de coluna de adsorção (L. L. YOU, 2002), degomagem de CPO seguido por cromatografia em coluna de adsorção (L. L. YOU, 2001), adsorção de CPO em coluna cromatográfica (BAHARIN, 1998),

transesterificação de RBD seguido por nanofiltração (D.Darnoko, 2006), poucos estudos foram publicados sobre a aplicação do fluido supercrítico em processos de adsorção/dessorção para recuperar e ou enriquecer substâncias lipossolúveis, particularmente carotenos e anti-oxidantes a partir de óleos vegetais e corantes naturais, incluindo adsorção de CPO em tanques agitados seguido de dessorção supercrítica (F. F. M. AZEVEDO, 2011), processo acoplado de extração supercrítica de corantes em pó (AMBROGI, 2003), transesterificação de CPO seguidos de purificação FAME em colunas de extração contra-corrente e adsorção supercrítica de concentrados de FAME em sílica-gel (MENG-H, 2003), assim como adsorção supercrítica de compostos/substâncias do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart) em  $\gamma$ - alumina utilizando dióxido de carbono (CUNHA, 2010).

Fundamental para o fracionamento e enriquecimento das substâncias lipossolúveis (ex: carotenos, tocoferóis, etc) presentes em óleos vegetais via processos de adsorção/dessorção supercrítica é o equilíbrio de fases, particularmente da fase gasosa conhecida como solubilidade. O conhecimento da solubilidade do óleo na entrada da célula de adsorção é necessário para determinar a curva de através da equação do balanço de massa. A solubilidade de óleos vegetais em fluidos supercríticos pode ser determinada pelo método estático (J.E. Rodrigues 2005; M. A. E. CUNHA, 2011) ou pelo método dinâmico (M. A. E. CUNHA, 2011; CÍNTIA, 2009). A solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico foi medida pelo método direto e indireto como descrito na literatura (M. A. E. CUNHA, 2011).

## 2.5. MODELO MATEMÁTICO

### 2.5.1 Cinética de Adsorção: Transferência de Massa

#### 2.5.1.1 Adsorção Cinética Modelo I

O modelo matemático aplicado para descrever a cinética de adsorção pressupõem que a massa de soluto (óleo vegetal) dissolvido em CO<sub>2</sub> supercrítico que entra na coluna de adsorção (leito fixo de adsorvente) é igual à soma da massa de soluto

adsorvido pela  $\gamma$ -alumina não saturada e a massa de soluto dissolvido em  $\text{CO}_2$  supercrítico que passa através da coluna de adsorção, conforme descrito na literatura (OU et al, 2001) e descrito na equação de balanço a seguir.

$$dm_{\text{Oleo},(z=0,t)} = dm_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}(z,t)} + dm_{\text{Oleo},\text{Fluido}(z,t)} \quad (8)$$

Onde  $dm_{\text{Oleo},(z=0,t)}$  é a massa de óleo na entrada da coluna de adsorção ( $g_{\text{Óleo}}$ ),  $dm_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}(z,t)}$  é a massa de óleo adsorvido pela  $\gamma$ -alumina não saturada ( $g_{\text{Óleo}}$ ), e  $dm_{\text{Oleo},\text{Fluido}(z,t)}$  é a massa de óleo dissolvida na fase fluida ( $\text{CO}_2$  supercrítico) ao longo da coluna de adsorção ( $g_{\text{Óleo}}$ ). A massa de óleo na entrada da coluna de adsorção é dada pela equação a seguir.

$$dm_{\text{Oleo},(z=0,t)} = Y_{(z=0,t)} Q_{\text{CO}_2} dt \quad (9)$$

Onde  $Y_{(z=0,t)}$  é a concentração de soluto (óleo) em  $\text{CO}_2$  supercrítico ( $g_{\text{Óleo}}/l_{\text{CO}_2}$ ) na entrada da coluna de adsorção e  $Q_{\text{CO}_2}$  é a vazão volumétrica de dióxido de carbono supercrítico ( $l_{\text{CO}_2}/\text{min}$ ). A massa em gramas de óleo no adsorvente não saturado ( $\gamma$ -alumina) é calculada pela equação (10).

$$dm_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}(z,t)} = M_{\gamma\text{-alumina}} d[X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}(t) - X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}(z=0,t)] \quad (10)$$

Onde  $M_{\gamma\text{-alumina}}$  é a massa de adsorvente ( $\gamma$ -alumina),  $X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}(t)$  é a capacidade do adsorvente no tempo  $t$  ( $g_{\text{Óleo}}/g_{\gamma\text{-alumina}}$ ),  $X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}(z=0,t)$  é a capacidade adsorvente na entrada da coluna de adsorção ( $mg_{\text{Óleo}}/g_{\gamma\text{-alumina}}$ ). A massa em gramas de óleo na fase fluida ( $\text{CO}_2$  supercrítico) na coluna de adsorção é dada da seguinte forma.

$$dm_{\text{Oleo},\text{Fluido}(z,t)} = Y_{(z,t)} Q_{\text{CO}_2} dt \quad (11)$$

Onde  $Y_{(z,t)}$  é a concentração de soluto (óleo) em  $CO_2$  ( $g_{\text{Óleo}}/l_{CO_2}$ ) ao longo da coluna de adsorção no tempo  $t$ . A capacidade adsorvente no tempo  $t$   $X_{\text{Óleo},\gamma\text{-alumina}}(t)$  pode ser calculada pela equação a seguir.

$$Q_{CO_2} Y_{(z=0,t)} dt = M_{\gamma\text{-alumina}} dX_{\text{Óleo},\gamma\text{-alumina}}(t) + Q_{CO_2} Y_{(z,t)} dt \quad (12)$$

Para concentração constante do soluto (óleo) em  $CO_2$  ( $g_{\text{Óleo}}/l_{CO_2}$ ) na entrada da coluna de adsorção  $Y_{(z=0,t)}$  é variações desprezíveis na vazão volumétrica do  $CO_2$  supercrítico ao longo da coluna de adsorção, a capacidade adsorvente no tempo  $t$  é determinado utilizando-se e equação a seguir.

$$X_{\text{Óleo},\gamma\text{-alumina}}(t) = \frac{Q_{CO_2} \dot{Y}_{(z=0,t)}}{M_{\gamma\text{-alumina}}} \int_{t=0}^t \left( 1 - \frac{Y_{(z,t)}}{Y_{(z=0,t)}} \right) dt \quad (13)$$

Para a curva de avanço ideal, isto é, para  $t = t_B^{\text{Ideal}}$ , onde  $t_B^{\text{Ideal}}$  é o tempo de avanço e para for  $\frac{Y_{(z,t)}}{Y_{(z=0,t)}} = 0$ , a capacidade de equilíbrio do adsorvente pode ser calculada pela equação (14).

$$X_{\text{Óleo},\gamma\text{-alumina}}(t_B^{\text{Ideal}}) \equiv X_{\text{Óleo},\gamma\text{-alumina}}^* = \frac{Q_{CO_2} \dot{Y}_{(z=0,t)}^*}{M_{\text{Óleo},\gamma\text{-alumina}}} t_B^{\text{Ideal}} \quad (14)$$

Onde  $Y_{(z=0,t)}^*$  é a concentração de equilíbrio sólido ( $\gamma$ -alumina)/fluido( $CO_2$ ) e  $X_{\text{Óleo},\gamma\text{-alumina}}^*$  a capacidade de equilíbrio do adsorvente ( $mg_{\text{Óleo}}/g_{\gamma\text{-alumina}}$ ). Para a curva de avanço real, isto é, para  $t=t_s$ , onde  $t_s$  é o tempo de saturação no final da zona de transferência de massa (MTZ), a capacidade do adsorvente no tempo  $t_s$  é determinado da seguinte forma.

$$X_{\text{Óleo},\gamma\text{-alumina}}(t_s) = \frac{Q_{CO_2} \dot{Y}_{(z=0,t)}}{M_{\gamma\text{-alumina}}} \int_{t=0}^{t_s} \left( 1 - \frac{Y_{(z,t)}}{Y_{(z=0,t)}} \right) dt \quad (15)$$

A massa total acumulada de soluto que passa ao longo do leito fixo de adsorvente, coletada na saída da célula de adsorção na unidade de amostragem é calculada da seguinte forma.

$$M_{\text{Oleo}} = \int_0^{t_s} Q_{\text{CO}_2} Y_{(z=L,t)} dt \quad (16)$$

Onde  $Y_{(z=L,t)}$  é a concentração de soluto (óleo) em  $\text{CO}_2$  ( $\text{g}_{\text{Óleo}}/\text{l}_{\text{CO}_2}$ ) na saída da coluna de adsorção. A massa acumulada de óleo adsorvido na fase sólida  $\gamma$ -alumina é calculada pela equação (17).

$$M_{\text{Oleo,Adsorvido}} = \int_0^{t_s} Q_{\text{CO}_2} (Y^* - Y_{(z=L,t)}) dt \quad (17)$$

Onde  $Y^*$  é a concentração do soluto (óleo) em equilíbrio no  $\text{CO}_2$  supercrítico ( $\text{g}_{\text{Óleo}}/\text{l}_{\text{CO}_2}$ ), definida pelas condições de estado (pressão e temperatura), determinada pelo método dinâmico e estático conforme descrito na literatura (M. et al 2011).

#### 2.5.1.2 Adsorção Cinética Modelo II

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem descrito pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1998), foi aplicado para descrever a cinética da transferência de massa da adsorção afirma que a taxa de variação temporal da capacidade do adsorvente  $X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}(t)$  é diretamente proporcional à diferença  $[X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}^* - X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}(t)]$  como resumido a seguir.

$$\frac{dX_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}(t)}{dt} = K[X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}^* - X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}(t)] \quad (18)$$

Onde  $K$  é a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ). A solução da equação (18) é dada pela equação (19).

$$X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}(t) = X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}^* [1 - \exp(-Kt)] \quad (19)$$

A massa de óleo absorvido no leito fixo de  $\gamma$ -alumina em função do tempo é obtida multiplicando a capacidade do adsorvente  $X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}(t)$  pela massa de adsorvente como se segue.

$$M_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}(t) = M_{\gamma\text{-alumina}} X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}^* [1 - \exp(-Kt)] \quad (20)$$

Como a massa de óleo absorvida no instante inicial é  $M_{\text{Oleo,Adsorvente}}(0) = M_{\gamma\text{-alumina}} X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}^*$ , a equação (20) pode ser escrita como segue.

$$M_{\text{Oleo,Adsorvente}}(t) = M_{\text{Oleo,Adsorvente}}(0) [1 - \exp(-Kt)] \quad (21)$$

### 2.5.1.2 Equilíbrio de Adsorção

O estudo de equilíbrio de adsorção fornece informações sobre a capacidade do adsorvente, bem como a base para o projeto de colunas de adsorção. Dados de equilíbrio podem ser analisados usando isotermas de adsorção. A isoterma mais utilizada na modelagem dos dados de equilíbrio de adsorção é a isoterma de Langmuir, que é válida para a sorção monocamada em uma superfície de sítios idênticos. Os dados de equilíbrio de adsorção supercrítica de óleo de buriti em  $\gamma$ -alumina (adsorvente) foram analisados utilizando a isoterma de Langmuir, que foi modificada para aplicação no processo de adsorção supercrítica como se segue

$$X_{\text{Oleo},\gamma\text{-alumina}}^* = \frac{C_{\text{Max}} K_L Y^*}{1 + K_L Y^*} \quad (22)$$

Onde  $C_{\text{Max}}$  e  $K_L$  são as constantes da isoterma de Langmuir relacionados à capacidade de adsorção máxima e a energia livre de adsorção e  $Y^*$  é a solubilidade do óleo de buriti em  $\text{CO}_2$  supercrítico ( $\text{g}_{\text{Óleo}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ ).

## 2.6. ADSORÇÃO

A adsorção, segundo Perry e Chilton (1973), é um processo no qual as moléculas contidas em uma corrente gasosa ou líquida aderem à superfície de um sólido. Esse processo está baseado na força de atração que existe entre a superfície do sólido e as moléculas adsorvidas. Essa força varia notavelmente segundo a natureza do sólido e das moléculas, e a intensidade dessa força é o que serve para diferenciar a adsorção física da adsorção química (quimissorção). Na maioria dos processos industriais de adsorção utiliza-se o processo de adsorção física para controle e remoção de contaminantes do ar, pois na quimissorção, na maioria das vezes, o processo de regeneração do adsorvente é tecnicamente ou economicamente inviável (LUND, 1974).

Geralmente, nesses processos, utilizam-se sólidos bastante porosos com muitos orifícios internos devidos as terminações capilares. Também são utilizadas, em algumas ocasiões, substâncias finamente divididas de elevada área específica. Sendo a adsorção um fenômeno de superfície, apenas os adsorventes que possuem grandes áreas específicas é que podem ser utilizados (LUND, 1974; PERUCH, 1997). Entretanto, vale salientar que não é somente a área específica o fator determinante no processo de adsorção, mas também a afinidade dos sítios ativos com o adsorbato e condições do meio (pH, temperatura, velocidade de agitação) onde se processa a adsorção (MOREIRA *et al*, 1998; NEVES *et al*, 2000; PENA, 2000)

### 2.6.1. Tipos de adsorção

#### 2.6.1.1. Adsorção química ou quimissorção

Dependendo das circunstâncias, a união entre o sólido adsorvente e o adsorbato (substância adsorvida) poderá ser tão forte que a adsorção apresenta características de uma reação química. Não se deve ignorar que ela também ocorre com grande intensidade onde é impossível a formação de qualquer composto por reação química, como nos processos envolvendo gases nobres, tungstênio, paládio, platina e muitas outras substâncias quimicamente inativas (CIOLA, 1981). Esse tipo de processo chama-se adsorção ativada ou quimissorção. Em outras situações a união é fraca e o processo pode ser invertido com facilidade, de modo a liberar a substância adsorvida. É

evidente que só este segundo tipo de adsorção, chamado adsorção física, interessa às operações unitárias porque pode permitir a recuperação dos componentes adsorvente e adsorbato. Em contraposição, só a adsorção ativada apresenta interesse na catálise heterogênea (GOMIDE, 1988).

A quimissorção, ou adsorção ativada, é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. A intensidade da ligação química pode variar consideravelmente, mas a força atrativa é geralmente muito maior que a encontrada na adsorção física. Comumente é grande o calor liberado durante a adsorção química, da ordem do calor de uma reação química. O processo é frequentemente irreversível e na dessorção a substância original sofre pequenas modificações químicas (TREYBAL, 1973).

É possível experimentalmente, através de alguns critérios, determinar qual dos dois tipos de adsorção ocorre após um processo, mas algumas vezes esta determinação torna-se um tanto quanto confusa devido ao fato de não haver uma clara distinção através do critério adotado; deste modo faz-se necessário o uso de vários critérios simultaneamente para que se possa efetuar a decisão sobre qual fenômeno se passa na superfície do sólido (CIOLA, 1981).

A magnitude do calor de adsorção forma a base de um dos melhores critérios de diferenciação. Durante a adsorção física o calor liberado está geralmente na faixa de 2 a 6 kcal/mol, mas algumas vezes, chega a 20 kcal/mol. Na quimissorção são encontrados valores maiores para o calor de adsorção (o calor de adsorção química do oxigênio, em alguns metais, pode chegar a algumas centenas de kcal/mol de adsorbato). Raramente o calor de adsorção é menor que 20 kcal/mol, mas valores tão baixos quanto aos associados com a adsorção física, são conhecidos, o que pode levar a uma certa dificuldade no momento da determinação do tipo de adsorção (CIOLA, 1981).

O segundo critério usado para distinguir experimentalmente quimissorção de adsorção física é a velocidade do processo de adsorção. Discute-se que, como a adsorção física simula a liquefação, as forças de dispersão, sendo as mesmas, não devem, como na liquefação, requerer nenhuma ativação, e portanto, ocorre rapidamente. A quimissorção, por outro lado, deve necessitar de ativação. O critério da velocidade prova ser um bom indicador do tipo de adsorção, mas, como no caso do calor de adsorção, ele pode levar a resultados confusos se for utilizado como único critério. Um dos problemas que pode tornar o critério inviável é a adsorção física num sólido poroso, como hidrocarbonetos em alumina suportada sobre sílica, que

pode ser lento, quando a difusão do adsorbato dentro dos poros for o processo determinante da velocidade. Neste caso pode-se facilmente confundir adsorção física com a quimissorção (CIOLA, 1981).

#### 2.6.1.2. Adsorção física ou físiissorção

É um fenómeno facilmente reversível, resultado das forças intermoleculares de atração entre as moléculas de um sólido e da substância adsorvida, através de forças de "van der Waals", isto é, forças coulombianas ou de dispersão (HINES; MADDOX, 1985). Por exemplo, quando as forças intermoleculares de atração entre um sólido e um gás são maiores que as existentes entre as moléculas do gás, esse condensará sobre a superfície do sólido desde que sua pressão seja menor que a pressão de vapor correspondente a temperatura onde está ocorrendo o fenómeno. Tal condensação será acompanhada por uma liberação de energia, usualmente em quantidade maior que o calor latente de vaporização e da mesma ordem do calor de sublimação do gás. A substância adsorvida não penetra no interior da rede cristalina do sólido e não se dissolve nele, sinal de que permanece inteiramente sobre a superfície. Se o sólido é altamente poroso, com capilares bem finos, quando o adsorbato entrar em contato com este, ele penetrará em seus interstícios propiciando uma alta capacidade de adsorção (TREYBAL, 1973). No equilíbrio, o soluto adsorvido tem uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato (PERUCH, 1997). Deste modo no processo de regeneração do adsorvente ao aumentar-se a temperatura ou reduzir-se a pressão então facilmente pode-se remover o adsorbato, no caso de uma adsorção física.

O sucesso de um adsorvente industrial no campo das operações unitárias depende em grande parte da facilidade com que o adsorbato pode ser retirado, seja para fins de seu aproveitamento, seja para regenerar o adsorvente. Adsorções físicas também podem ser realizadas em fase líquida. Em virtude da pequena energia envolvida na adsorção física, o equilíbrio entre as moléculas do adsorvente e da fase fluida é atingido rapidamente. O baixo valor da energia envolvida nestes processos não permite a formação de compostos intermediários sobre a superfície do catalisador. Outro fato característico da adsorção de Van der Waals é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (BRUNAUER *et al.*, 1938).

## 2.6.2. Tipos de adsorventes

Adsorventes comerciais são divididos dentro de quatro grandes classes: zeólitas (peneira molecular), alumina ativada, sílica gel, e carvão ativado. Como a adsorção é um fenômeno relativo à superfície os adsorventes são todos caracterizados por uma grande área superficial por unidade de massa (ou volume). A extensão das áreas superficiais varia de aproximadamente 100 a 300 m<sup>2</sup>/g, entretanto os materiais mais comuns com maior utilidade comercial exibem áreas superficiais de 300 a 1200 m<sup>2</sup>/g (KELLER *et al.*, 1987; PERUCH, 1997).

A alumina, a bauxita, as zeólitas (peneira molecular) e a sílica gel são adsorventes mais polares. Encontram, deste modo, sua melhor aplicação em operações de desumidificações e em processos de adsorção em meio líquido. As resinas trocadoras de íons >e utilizam em processos de descoloração. Nas máscaras de gases e em outras aplicações semelhantes se empregam carbonos especiais que contém aditivo inorgânico (Ag, Cu, Zn etc.). Outros adsorventes especiais podem ser compostos de um agente sobre uma grande superfície de contato e sirvam para o tratamento de pequenas quantidades de contaminantes oxidáveis no ar (KMnO<sub>4</sub> sobre uma superfície de alumina) (LUND, 1974).

O carvão ativado é uma forma microcristalina de carvão que é processado com o intuito de desenvolver porosidade interna, responsável pela área específica que proporciona a habilidade de adsorver gases e líquidos; entre os adsorventes é considerado o mais importante. Tem excelentes rendimentos quando se trata de moléculas de solventes orgânicos, ou de substâncias que produzam odores. É relativamente polar, de maneira que sua capacidade de adsorção, apenas diminui suavemente quando se utilizam moléculas orgânicas em meio líquido, (LUND, 1974; KELLER *et al.*, 1987).

Fabricam-se adsorventes cuja superfície de contato, porosidade e tamanho de partículas que os constituem, variam amplamente. Além disso, a fonte de que se obtém a substância adsorvente, a composição química no caso de zeólitas e o método de ativação são fatores importantes que influenciam nos rendimentos dos processos de adsorção (LUND, 1974).

A utilização desses adsorventes depende de suas propriedades de adsorção. As seletividades superficiais podem ser classificadas como hidrofílica ou hidrofóbica. Por exemplo, a alumina ativada e a maioria das zeólitas possuem superfícies hidrofílicas e como tal adsorve com mais intensidade água preferencialmente às moléculas orgânicas. A superfície dos produtos de carvão ativado na fase de vapor é hidrófoba e prefere substâncias orgânicas à água. A

superfície de sílica gel reside entre estes extremos e tem uma razoável afinidade com ambos, água e substâncias orgânicas (KELLER *et al*, 1987).

### **2.6.3 . Medidas de equilíbrio na adsorção**

A maioria dos dados que relacionam a concentração de adsorvente e adsorbato no fluido foi obtida a partir de experimentos envolvendo a adsorção e são representados como medidas de equilíbrio. Muitos deles são reunidos com a intenção de ratificar uma ou outra das muitas teorias que foram surgindo, na tentativa de explicar o fenômeno da adsorção (TREYBAL, 1973).

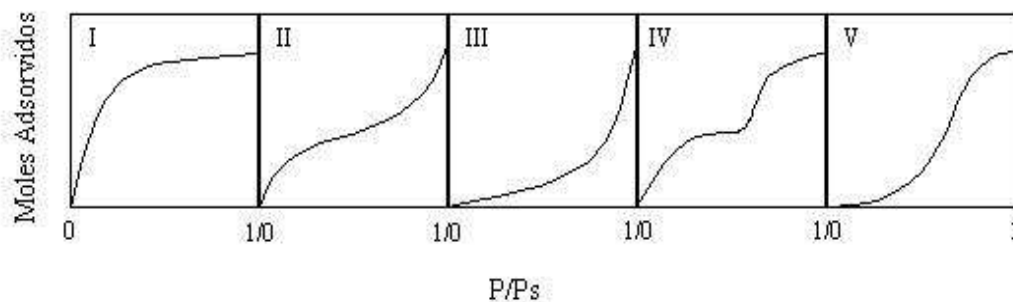
Apesar de não haver um modo eficaz de medir a extensão da adsorção de um líquido puro no qual um adsorvente seja imerso, sabe-se que a adsorção acontece porque há liberação de energia. Não há variação apreciável de volume do líquido para que se possa determinar a quantidade adsorvida, e nem a pesagem do sólido antes e depois da adsorção é útil para esse fim porque não se pode distinguir entre o líquido adsorvido e o que se encontra retido mecanicamente (CIOLA, 1981).

### **2.6.4 . Isotermas de adsorção**

Os estudos de dados de equilíbrio, são usados para determinar a distribuição de um adsorbato entre a fase fluida e a fase sólida da superfície de um adsorvente. Curvas de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida, geralmente medida a temperatura constante, refere-se a uma isoterma de adsorção. Um grande número de modelos matemático tem sido propostos para descrever o processo de adsorção. Além da adsorção em monocamadas e multicamadas, os modelos têm sido desenvolvidos para descrever situações em que o adsorbato pode ocorrer de modo localizado em sítios específicos ou de modo mais abrangente sobre a superfície do adsorvente (HINES; MADDOX, 1985).

As isotermas são, sem dúvida, a maneira mais conveniente para especificar o equilíbrio da adsorção e seu tratamento teórico. Sua derivação teórica ou empírica pode frequentemente ser representada por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão do gás ou ainda através da quantidade adsorvida em soluto /massa do sólido adsorvente em função da concentração final da solução (HINES; MADDOX, 1985).

As isotermas de adsorção podem ser classificadas em cinco formas principais, como mostrado na Figura 2.7, (HINES E MADDOX,1985).



**Figura 2.7** - Classificação de Brunauer para isotermas de adsorção, mostrando a quantidade em moles adsorvida contra a concentração final no fluido ( $P/P_s$ )\*(HINES E MADDOX, 1985).

A isoterma do tipo I é classificada como isoterma de Langmuir e é caracterizada por uma suave aproximação da capacidade de adsorção limitante que corresponde à formação de uma monocamada completa. As isotermas do tipo I são características de adsorventes microporosos como carvão, sílica gel e zeólitas nos quais os capilares apresentam diâmetros de dimensões moleculares. A isoterma do tipo II é caracterizada pela formação de múltiplas camadas de moléculas de adsorbato na superfície do sólido. Este tipo é conhecido como isoterma BET, por ter sido proposta para adsorção em sólidos não porosos.. A isoterma do tipo III, apesar de possuir comportamento similar à do tipo II raramente ocorrem no estudo de sólidos não porosos. A forma da isoterma do tipo III também sugere a formação de multicamadas. As isotermas dos tipos IV e V são úteis para o estudo de condensação capilar desde que seja indicado como a pressão de saturação do vapor do adsorbato é atingida. Adsorventes porosos produzem as isotermas IV e V, ambos os tipos exibem uma curva de histerese quando em estudos de dessorção (HINES; MADDOX, 1985), (BRUNAUER *et al*,1938).

Langmuir (1918) em suas considerações afirma que todos os sítios do sólido têm a mesma atividade; não há interação entre moléculas adsorvidas; toda adsorção ocorre pelo mesmo mecanismo e a complexidade de cada adsorbente é reduzida a mesma estrutura; a extensão da adsorção não é mais que uma monocamada sobre a superfície (HINES; MADDOX, 1985).

O modelo de Langmuir descreve quantitativamente o volume de um gás adsorvido em uma superfície lisa, que é muito importante em catálise heterogênea, porque faz parte, praticamente, de todas as expressões cinéticas das reações catalisadas (CIOLA,1981).

O modelo de BET inclui a suposição básica de Langmuir com a exceção de que ocorre a adsorção em multicamadas e de que o calor de adsorção para a primeira camada é diferente dos valores das camadas subsequentes. O calor de adsorção para estas camadas é igual ao calor latente de condensação do líquido adsorvido (HINES; MADDOX, 1985).

Estas características também podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional, comumente chamado de parâmetro de equilíbrio  $RL$ , que é definido pela equação:

$$RL = 1/(1+k'C_0), \quad (17)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial do adsorbato em solução. A Tabela 2.6 apresenta a classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio.

**Tabela 2.6.** Classificação de isoterma,  $RL$ (PERUCH, 1997)

<u><math>RL</math></u>	<u>Tipo de isoterma</u>
$RL > 1$	desfavorável
$RL = 1$	linear
$0 < RL < 1$	favorável
<u><math>RL = 0</math></u>	<u>irreversível</u>

## 2.7. GIBBSITA

Em 1821 foi descrito um sedimento rico em alumina, encontrado nos arredores de Lês Baux, uma pequena cidade da França. Esse sedimento, denominado bauxita, foi considerado como um mineral de alumínio de composição  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , com uma certa quantidade de ferro. Porém antes do fim do século XIX a bauxita foi reconhecida como uma rocha sedimentar contendo óxido-hidróxido e hidróxido de alumínio, bem como certas quantidades de minerais de ferro, silicatos de alumínio e dióxido de titânio. Bayer introduziu o processo para a produção industrial de óxido de alumínio em 1887. Desde então, o conceito do processo digestão hidrotérmica da bauxita, cristalização do trihidróxido de

alumínio a partir de uma solução supersaturada de aluminato de sódio, conversão térmica do tri-hidróxido a óxido de alumínio tem permanecido inalterado (WEFERS; MISRA, 1987).

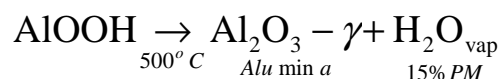
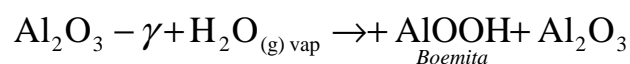
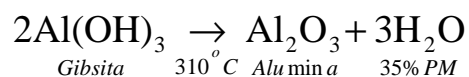
A existência de um grande número de óxidos e hidróxidos de alumínio de características físicas e químicas diversas tem sido um fator chave no desenvolvimento de numerosos produtos químicos da alumina disponíveis hoje em dia.

Dentre as várias modificações do hidróxido de alumínio, as formas cristalinas mais bem definidas são os três trihidróxidos ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) na forma de: a gibbsita (também chamada hidrargilita na literatura europeia), a baierita e a nordstrantita; além das duas modificações de óxido-hidróxido de alumínio ( $\text{AlOOH}$ ): a boehmita e o diásporo. Além dessas fases cristalinas bem definidas, diversas outras fases são citadas na literatura. Essas formas são, no entanto, estudadas e descritas de forma incompleta (MISRA, 1986).

A gibbsita é um tri-hidróxido de alumínio cristalino que está comumente associada a depósitos de bauxita das regiões tropicais. Tecnicamente, a gibbsita é o mais importante mineral-minério na produção da alumina, sendo um estágio intermediário na produção de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pelo processo Bayer.

O tamanho das partículas de gibbsita varia de 0,5 a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  dependendo do método de preparação (MISRA, 1986). Os grãos de gibbsita precipitados no processo Bayer são agregados de cristais prismáticos e tubulares. Uma amostra de gibbsita comumente contém de alguns décimos a alguns centésimos percentuais de íons álcali. As maiores concentrações de álcali são encontradas no trihidróxido técnico produzido no processo Bayer (WEFERS; MISRA, 1987). Os íons álcalis são essenciais para a estabilização da estrutura da gibbsita e provavelmente ocupam vazios na junção dos íons hidroxilas.

#### Estequiometria da Calcinação



## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 COLETA DOS FRUTOS DE BURITI *IN NATURA*

Os frutos de Buriti *in Natura* (*Mauritia flexuosa*, **Mart.**) foram coletados na comunidade de Ouribuca, localizada as margens do Rio Guamá, situada a 25 km da cidade de Belém-Pará-Brasil, conforme ilustrado na Figura 1, com as seguintes coordenadas cartesianas: 1° 27' 13,52" Sul, 48° 21' 25.61" Oeste com 14 metros de elevação (GPS, Modelo: Eritrek/Vista), e no Campus Básico da Universidade Federal do Pará, localizado na cidade de Belém-Pará-Brasil, com as seguintes coordenadas cartesianas: 1° 28' 27.28" Sul, 48° 27' 25.31" Oeste com 9 metros de elevação. A Figura 3.1 mostra uma vista panorâmica dos frutos na palmeira.



**Figura 3.1** Frutos de Buriti *in Natura* da família *Mauritia flexuosa*, **Mart.**

#### 3.2 IDENTIFICAÇÃO BOTÂNICA DA PALMEIRA DO BURITI

A identificação botânica da Palmeira do Buriti foi realizada através da análise de exemplares dos frutos, folhas e ramos previamente secos no Laboratório de Operações de

Separação da Universidade Federal do Pará, sendo que uma amostra foi incorporada ao acervo do Herbário do Museu Paraense Emílio Goeldi sob o número MG 199400.

### 3.3 PRÉ-PROCESSAMENTO PRIMÁRIOS DOS FRUTOS DE BURITI

#### 3.3.1 Separação de Frutos dos Cachos de Buriti

Os frutos de Buriti *in Natura* (*Mauritia flexuosa*, **Mart.**) foram separados dos cachos manualmente (Debulhamento), sendo em seguida lavados com água potável para remoção de matéria residual, particularmente areia. Em seguida, os frutos foram acondicionados em bandejas metálicas de dimensões (L = 99 cm H = 3 cm, W = 101 cm) e submetidos à secagem natural ( $38^{\circ}\text{C} < T_{\text{AMBIENTE}} < 40^{\circ}\text{C}$ ) por um período de aproximadamente 06 (seis) horas, conforme ilustrado na Figura 3.2, objetivando a remoção da água residual de lavagem, evitando-se desta forma inferência nas medidas de biometria. Foi processado um total de 04 (quatro) cachos.



**Figura 3.2** Secagem natural dos frutos de Buriti *in Natura* (*Mauritia flexuosa*, **Mart.**)

### **3.3.2 Biometria dos Frutos de Buriti**

A biometria dos frutos de Buriti foi realizada através das medidas dos diâmetros longitudinal e transversal utilizando-se um Paquímetro (Vonder, L = 155 mm), com precisão de 0,05 mm, e da massa utilizando-se uma balança semi-analítica (Logem Scientific, Série: 1687), com precisão de 0,01 g, tendo sido utilizados o total de frutos. Os dados obtidos foram processados e analisados utilizando-se o software Statistica 7.0.

Os frutos são constituídos por uma casca escamosa chamada tegumento externo do fruto, também chamado de exocarpo, após a casca vem a polpa (mesocarpo) em seguida a fibra(endocarpo), revestindo o caroço o tegumento da semente, também chamada de *testa*, e por último o caroço propriamente dito chamado de endosperma.

### **3.3.3 Seleção e Desinfecção dos Frutos de Buriti**

Os frutos de Buriti *in Natura* (*Mauritia flexuosa*, **Mart.**) foram selecionados utilizando-se o método de imersão. O método consiste em introduzir os frutos em um reservatório de fibra de vidro de 500 litros contendo água potável a temperatura ambiente de aproximadamente 28°C, conforme ilustrado na Figura 3.3. Os frutos não sadios (secos ou apodrecidos) que flutuaram, devido menor densidade, foram descartados, pois poderiam comprometer a qualidade do óleo final. Em seguida, adicionou-se ao reservatório contendo os frutos selecionados, 05 (cinco) litros de solução aquosa de hipoclorito de sódio a 100 ppm por um período de 30 (trinta) minutos. Em seguida, descartou-se a água e procedeu-se a lavagem dos frutos com água potável, tendo sido esta operação repetida por 04 (quatro) vezes, objetivando a remoção completa do hipoclorito de sódio residual.

### **3.3.4 Pré-Tratamento Térmico dos Frutos de Buriti**

Os frutos de Buriti selecionados e desinfetados foram introduzidos em um reservatório de fibra de vidro de 500 litros contendo água potável a temperatura de aproximadamente 60°C por um período de 24 (vinte e quatro) horas, objetivando-se facilitar o despreendimento da casca escamosa e o amolecimento da polpa. O sistema de aquecimento constituiu-se de uma resistência elétrica de 1100 W, com 30 cm de comprimento, imersa no

reservatório, acoplado a um termostato para o controle de temperatura, conforme ilustrado na Figura 3.4.



**Figura 3.3** Seleção dos frutos de Buriti *in Natura* (*Mauritia flexuosa*, Mart)



**Figura 3.4** Frutos de Buriti *in Natura* (*Mauritia flexuosa*, Mart.) imersos em água quente

### 3.3.5 Despolpamento dos Frutos de Buriti *in Natura*

O pré-tratamento térmico possibilitou a remoção das cascas escamosas dos frutos quase que integralmente através da compressão manual dos frutos. Os frutos não amolecidos foram descascados com auxílio de facas de aço inoxidável. O despolpamento foi realizado manualmente utilizando-se faca e ou espátula de aço inoxidável previamente higienizada e desinfetada, conforme ilustrado na Figura 3.5. Após o despolpamento, a polpa de Buriti foi pesada em balança semi-analítica (Logem Scientific, Série: 1687), com precisão de 0,01 g, sendo em seguida acondicionada em bandejas metálicas de dimensões (L = 99 cm H = 3 cm, W = 101 cm). O mesocarpo celulósico foi removido do caroço através de uma incisão transversal com auxílio de uma faca de aço inoxidável. As cascas escamosas, o mesocarpo e os caroços foram pesados em balança semi-analítica (Logem Scientific, Série: 1687), com precisão de 0,01 g, para posterior cálculo de rendimentos, sendo em seguida acondicionados em sacos plásticos herméticos sob refrigeração à 5°C.



**Figura 3.5** Decorticação e despolpamento dos frutos de Buriti *in Natura*

### 3.3.6 Secagem da Casca, Polpa, e Mesocarpo/Caroço dos Frutos de Buriti *in Natura*

A casca escamosa (tegumento externo do fruto), polpa (endocarpo), e o conjunto mesocarpo/caroço dos frutos de Buriti *in Natura* foram submetidos à secagem em estufa com recirculação de ar (SOC. FABBE LTDA, Modelo: 170), com volume útil de 1,0 m<sup>3</sup>, a temperatura de 60°C por um período de 24 (vinte e quatro) horas, conforme ilustrado na Figura 3.6, a qual mostra as 03 (três) bandejas metálicas de dimensões (L = 99 cm H = 3 cm, W = 101 cm), dispostas na posição horizontal de cima para baixo, contendo cascas, polpa e o conjunto mesocarpo/caroço, respectivamente. A cinética de secagem foi realizada determinando-se a massa de frações homogêneas da casca escamosa, polpa, e conjunto mesocarpo/caroço utilizando-se uma balança analítica (Bioprecisa, Modelo: FA-2104M), com precisão de 0,001 gramas, em intervalos de 01 (uma) hora, nas 12 (doze) primeiras horas, e a última medida após 12 (doze) horas. A temperatura de secagem utilizada ( $T_{\text{Secagem}} = 65^{\circ}\text{C}$ ) evita a degradação dos carotenos presentes na fração lipídica da polpa, consoante com a secagem de materiais correlatos (sementes, polpas, frutos, etc), ricos em carotenos, descritos na literatura (ALBUQUERQUE *et. all*, 2005).



**Figura 3.6** Processo de secagem dos materiais em estufa com recirculação de ar

### **3.3.7 Moagem do Caroço Seco dos Frutos de Buriti *in Natura***

Inicialmente, separou-se com auxílio de faca de aço inox o mesocarpo dos caroços. Em seguida, retirou-se o tegumento (casca do caroço) por raspagem com um ralador, e os caroços secos isento da película (tegumento) foi submetido ao pré-tratamento de moagem utilizando-se um moinho de bolas (CIMAQ S.A., Modelo: Lombardi Super, Série 005) de forma a diminuir o tamanho das partículas. Em razão dos caroços terem resistido às tensões do moinho de bolas e não desintegraram, os mesmos foram fragmentados manualmente com auxílio de faca de aço inox e um martelo, obtendo-se frações pequenas. Após, os caroços foram moídos em um moinho de facas (Tecnal tipo Willye, Modelo: TE 650) e classificados utilizando-se um conjunto de peneiras de 65, 100 e 200, série Tyler.

### **3.3.8 Distribuição Granulométrica da Casca Escamosa e da Polpa Seca dos Frutos de Buriti *in Natura***

As cascas escamosas secas e a polpa desidratada foram classificadas utilizando-se um sistema de peneiras com agitação magnética (Bertel, Série 701), usando-se as peneiras com aberturas de 7,5 e 3 mm, por um período de 10 minutos e frequência de 8 vibrações/segundo.

## **3.4 CARACTERIZAÇÃO CENTESIMAL E FÍSICO-QUÍMICA DAS CASCAS, POLPA, MESOCARPO E CAROÇO DOS FRUTOS DE BURITI *IN NATURA***

### **3.4.1 Teor de Lipídeos**

O teor de lipídeos (T.L) das cascas escamosas, polpa, mesocarpo e dos caroços secos e triturados dos frutos de Buriti foi determinado segundo o método oficial AOCS Ba 3-38 (1997).

### 3.4.2 Teor de Cinzas

O teor de cinzas (T.C) das cascas escamosas, polpa, mesocarpo e dos caroços secos dos frutos de Buriti foi determinados segundo o método oficial 942.05 AOAC (1997). O teor de cinzas foi calculado pela Equação (3.1).

$$T.C (\%) = \frac{M_F - M_C}{M_A} * 100 \quad (3.1)$$

Onde  $M_F$  é massa final do cadinho com as cinzas (g),  $M_C$  é a massa do cadinho de porcelana (g), e  $M_A$  é a massa da amostra (g).

### 3.4.3 Teor de Umidade

O teor de umidade (T.U) das cascas escamosas, polpa, mesocarpo e dos caroços dos frutos de Buriti *in Natura* foram determinados segundo o método oficial 930.15 da AOAC, (1997).

### 3.4.4 Teor de Proteínas

O teor de proteínas (T.P) das cascas escamosas, polpa, mesocarpo e dos caroços dos frutos de Buriti *in Natura* foram determinados seguindo o método AOAC 920.85 (AOAC, 1995), que envolve duas etapas: digestão e destilação. O teor de proteína foi calculado pela Equação (3.2).

$$T.P (\%) = \frac{(V_A - V_B) * N * 0,14 * 6,25}{M_A} * 100 \quad (3.2)$$

Onde  $V_A$  é o volume de HCl consumido na titulação da amostra (mL),  $V_B$  é o volume de HCl consumido na titulação do branco (mL),  $N$  é a normalidade do HCl, e  $M_A$  é a massa da amostra (g).

### 3.4.5 Teor de Fibras

O teor de fibras (T.F) das cascas escamosas, polpa, mesocarpo e dos caroços dos frutos de Buriti foram determinados segundo o método oficial 991.43 da AOAC (1997). O teor de fibras foi calculado pela Equação (3.3).

$$T.F (\%) = \frac{[(M_T - M_F)] - M_C}{M_A} * 100 \quad (3.3)$$

Onde  $M_T$  é a massa do conjunto (cadinho + resíduo + papel de filtro seco) após lavagem e secagem (g),  $M_A$  a massa da amostra (g),  $M_F$  a massa do papel filtro (g), e  $M_C$  a massa do conjunto cadinho/cinza estabilizado (g).

### 3.4.6 Metais

O teor de metais pesados das cascas escamosas, polpa, mesocarpo e dos caroços dos frutos de Buriti foram realizados em triplicata via espectrografia de emissão. Inicialmente, as cascas escamosas, a polpa, o mesocarpo, caroços e o fruto de Buriti *in Natura* propriamente dito, foram pesados em uma balança analítica (Bioprecisa, Modelo: FA-2104M), com precisão de 0.001 gramas. Em seguida, os mesmos foram submetidos ao processo de secagem/desidratação em estufa de secagem a vácuo (Tecnal, Modelo: TE 395) a temperatura de 130 °C. Após desidratação dos materiais secos, determinou-se o teor de cinzas conforme descrito no item 3.4.2. Em seguida, as cinzas foram dissolvidas em ácido nítrico concentrado com densidade 1.39 g/cm<sup>3</sup>. Após diluição, determinou-se o teor de metais pesados em um equipamento de espectrografia de emissão por plasma indutivamente acoplado (Varian, Modelo: Liberty RL), conforme ilustrado na Figura 3.7. Os resultados foram comparados a curvas padrão dos metais P, K, Fe, e Ca.

### 3.4.7 Teor de Carboidratos

O teor de carboidratos (T.CH) foi determinado por diferença com base nos teores de água, proteínas, lipídeos e cinzas determinados experimentalmente, calculado o teor de carboidratos utilizando-se a equação (3.4) a seguir.

$$T.CH (\%) = 100 - [T.P + T.L + T.C + T.U] \quad (3.4)$$



**Figura 3.7:** Equipamento de Espectrografia de Emissão

### 3.4.8 Porosidade Aparente do Leito Fixo de Polpa Desidratada

A porosidade do leito fixo constituído da polpa desidratada, classificada conforme descrito no item 3.3.5, foi calculada utilizando-se 02 (duas) metodologias distintas. Na primeira introduziu-se em uma proveta de vidro boro-silicato de 1000 ml, uma porção de polpa seca constituída pela mistura das frações retidas nas peneiras de 7,5 e 3 mm até a marca de 500 ml. Em seguida, água destilada contida em uma proveta de vidro boro-silicato de volume 500 ml, foi introduzida na proveta contendo a polpa desidratada até a marca d'água de 500 ml. Em face ao curto tempo de contato entre a água destilada e a polpa seca, foi assumido que o efeito de adsorção da água na polpa seca é desprezível. Neste contexto, o espaço preenchido pela água é uma medida aproximada da porosidade aparente do leito, sendo a porosidade calculada através da equação (3.5). Na segunda, introduziu-se uma porção de polpa seca no interior de um cilindro de aço inox até a marca de 25 cm<sup>3</sup>, determinando-se a massa de polpa por diferença ( $M_{\text{Cilindro+Polpa}} - M_{\text{Cilindro}}$ ) utilizando-se uma balança analítica (Bioprecisa, Modelo: FA-2104M), com precisão de 0,001 gramas. A polpa seca possui estrutura, de forma que pode-se assumir desprezível o efeito da aderência de matéria. Em

seguida, prensou-se uma porção de polpa seca no interior de um cilindro de aço inox até a marca de 25 cm<sup>3</sup>. determinando-se a massa de polpa por diferença ( $M_{\text{Cilindro+Polpa}}-M_{\text{Cilindro}}$ ) e calculando a porosidade pela equação (3.6)

$$\epsilon = \frac{V_A}{V_L} \quad (3.5)$$

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_s} \quad (3.6)$$

Onde  $V_A$  é o volume da água,  $V_L$  o volume do leito,  $\rho_L$  a densidade do leito (g/cm<sup>3</sup>),  $\rho_s$  a densidade do sólido (g/cm<sup>3</sup>) e  $\epsilon$  a porosidade do leito de polpa desidratada.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS CAROÇOS DOS FRUTOS DE BURITI IN NATURA

#### 3.5.1 Tensão de Ruptura dos Caroços dos Frutos de Buriti *in Natura*

Os caroços secos de Buriti foram submetidos a ensaios de tensão de ruptura a compressão, em uma Prensa Hidráulica com acionamento elétrico modelo (AMSLER), pertencente ao Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará, com capacidade de 200 toneladas para compressão e 100 toneladas para tração, sendo os resultados expressos em kgf.

### 3.6 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE ( $\gamma$ -ALUMINA)

#### 3.6.1 Aquisição do Hidróxido de Alumínio

O hidróxido de alumínio (Gibbsita), insumo para preparação da  $\gamma$ -alumina, foi fornecida pela ALUNORTE S/A (Alumina do Norte do Brasil S/A).

## **3.6.2 Pré-Processamento do Hidróxido de Alumínio**

### **3.6.2.1 Lavagem do Hidróxido de Alumínio**

A Gibbsita (Hidróxido de Alumínio), proveniente do Processo Bayer, fornecida pela ALUNORTE S/A, foi submetida ao pré-tratamento de lavagem com água destilada, objetivando-se a remoção do Hidróxido de Sódio (NaOH) residual, assim como matérias indesejáveis. A lavagem foi realizada em recipientes de plástico com capacidade de 20 litros, no qual adicionou-se aproximadamente 5,0 kg de Hidróxido de Alumínio ( $\text{Al}_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) em 15 litros de água destilada sob agitação manual com espátula. Após separação das fases sólida e líquida, removeu-se a fase líquida em suspensão, repetindo-se o procedimento de adição de água destilada até que a fase líquida ficasse transparente, isenta de material em suspensão.

### **3.6.2.2 Desidratação do Hidróxido de Alumínio**

A Gibbsita (Hidróxido de Alumínio) submetida ao pré-tratamento de lavagem descrita no item 3.6.2.1, foi desidratada em estufa de secagem com recirculação de ar (Soc. FABBE LTDA, Modelo: 170), por 24 horas a 100 °C, objetivando-se a remoção completa da umidade do material.

## **3.6.3 Transformação Térmica/Calcinação do Hidróxido de Alumínio**

### **3.6.3.1 Aparato Experimental**

Para a calcinação (transformação térmica) da Gibbsita utilizou-se um forno mufla com resistência elétrica com controle digital de temperatura, assim como controle digital de rampa de aquecimento (Químis, Modelo: Q.318. M24).

### **3.6.3.2 Procedimento Experimental**

A Gibbsita (Hidróxido de Alumínio) desidratada foi calcinada as temperaturas de 400, 500, 600 e 700 °C, conforme metodologia descrita na literatura (MISRA, 1986) para a

obtenção da  $\gamma$ -alumina. Inicialmente, utilizou-se um cadinho de porcelana padrão, determinando-se a massa em balança analítica (Bioprecisa, Modelo: FA-2104M). Em seguida, pesou-se 10 g da Gibbsita desidratada em balança analítica (Bioprecisa, Modelo: FA-2104M), objetivando-se comprovar a eficácia do processo de calcinação, com base nas análises de raios-X. Em face à necessidade de produção de quantidades significativas de  $\gamma$ -alumina nos experimentos de adsorção supercrítica, utilizou-se nos experimentos de calcinação posteriores, cadinho de barro queimado com capacidade aproximada de 300 cm<sup>3</sup>.

O cadinho era colocado cuidadosamente no centro do forno, com 200 g de Gibbsita (Hidróxido de Alumínio). Foram realizadas 15 (quinze) experimentos até obter-se a massa necessária de  $\gamma$ -alumina para a realização de todos os experimentos de adsorção supercrítica. A temperatura era elevada até atingir o valor desejado, permanecendo nesse patamar por 03 (três) horas, quando o forno era desligado, deixado esfriar até a temperatura ambiente, sendo o material calcinado armazenado em potes de vidro de 02 (dois) litros, com tampa plástica rosqueada. Foi produzido e armazenado um total de aproximadamente 03 (três) kg de  $\gamma$ -alumina.

#### 3.6.3.3 Perda da Massa por Desidroxilação

Woosley (1990) relata que durante o tratamento térmico, a temperatura e sua extensão dependem da tecnologia dos produtores de alumina adsorvente. O tratamento térmico remove de 28 a 31% de hidroxilas existentes na gibbsita. Esse processo é denominado “desidroxilação”, a perda de hidroxila é que determina a natureza dos sítios superficiais envolvidos na adsorção.

Para verificar a perda de massa devido à desidroxilação ocorrida durante o processo, um dia após a calcinação foi realizada a medida da massa do cadinho com a gibbsita calcinada e em seguida subtraiu-se esse valor da massa inicial antes da calcinação.

### 3.6.4 Caracterização Morfológica do Adsorvente ( $\gamma$ -Alumina)

#### 3.6.4.1 Raios-X

O material calcinado foi caracterizado por fluorescência de raios-X utilizando-se um espectrômetro de raios-X (Philips, Modelo: PW 1606), no Laboratório da ALBRAS S/A

(Alumínio Brasileiro S/A). A composição química foi expressa na forma de óxidos de alumínio.

#### 3.6.4.2 Análise Mineralógica por Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização mineralógica das formas cristalinas presentes no material calcinado foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-X da Faculdade de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, utilizando-se um Goniômetro de Raios-X (Phillips, Modelo: PW 3710), acoplado a um sistema de aquisição de dados PC. A radiação de referência utilizada foi do composto  $K_{\alpha}Cu$  e as condições de operação do equipamento foram: 1. Tensão do gerador de 45 KV; 2. Corrente do gerador de 45 mA; 3. Velocidade de varredura de 0,05 graus/s. Foi empregado o Método do Pó em lâminas cavadas. A análise foi realizada na Gibbsita original proveniente do processo Bayer, nas aluminas obtidas após calcinação a 400, 500, 600 e 700 °C, e na alumina padrão de referência SCS-250 da RHODIA.

Para os produtos de síntese e as amostras da alumina calcinada, foi utilizado um Difratorômetro de Raios-X (PANalytical, Modelo *X'PERT PRO MPD*, PW 3040/60), acoplado ao Goniômetro (Phillips, Modelo: PW 3050/60, Theta/Theta) com tubo de Raios-X cerâmico de anodo de Cu ( $K_{\alpha 1}=1, 540598 \text{ \AA}$ ) (Phillips, Modelo: PW3373/00), foco fino longo, 2200 W, 60 kV. Foi utilizado um filtro Kb de Ni. O detector utilizado foi o X'Celerator RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanning* e com um *active length* de  $2.122^{\circ}$ . Foram utilizadas as seguintes condições de operação: 1. Varredura de  $5^{\circ}$  a  $75^{\circ} 2\theta$ , 2. Voltagem: 40 kV, 3. Corrente: 40 mA, 4. Tamanho do passo:  $0.02^{\circ} 2\theta$ , 5. Tempo/passo: 5s, 6. Fenda divergente de  $1/2^{\circ}$  e anti-espalhamento de  $1^{\circ}$ , 7. Máscara de 10 mm, 8. Movimento da amostra: *Spinning*, com 1 rotação/s.

O suporte de amostra é constituído por dois círculos acoplados entre si, mas independentes, de aço inoxidável de cerca de 3.0 cm de diâmetro, com espessura de 0.5 cm. Um desses círculos é acoplado na base, o que possui uma abertura circular, para então ocorrer o preenchimento da amostra. Um bastão e uma espécie de espátula foram utilizados para prover um melhor preenchimento da amostra. Após esta etapa de montagem/preparação, a outra parte da porta-amostra é encaixada na base, sofrendo uma rotação de  $180^{\circ}$ , sendo então os dois círculos retirados da base.

Para minimizar certos erros nos resultados, devido o procedimento de preparação, textura e outros, o porta-amostras ficou sob rotação durante a análise de Difração, denominado *Spinning*, de forma a garantir reprodutibilidade dos resultados experimentais.

A aquisição dos dados é feita com o auxílio do Software *X Pert Data Collector* (versão 2.1<sup>a</sup>), e o tratamento dos dados com o Software *X Pert High Score* (versão 2.1b), ambos da *PAnalytical*, com base no banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

#### 3.6.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada nos pós dos materiais de partida e dos produtos formados, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Zeiss, Modelo: LEO 1430), do laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da UFPA. Realizando uma análise semi-analítica por EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*). Essas amostras foram inicialmente recobertas por uma película de ouro, para permitir a condutividade eletrônica em um equipamento de metalização (*Edwardes, Modelo: S 150*).

As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se voltagem de 20KV, e registradas em alta resolução, em formato “tiff”.

#### 3.6.4.3 Análise da Área Específica (BET), Distribuição do Tamanho de Partícula, Densidade

Segundo Russel e Cochran (1938) o método BET (Braunauer, Emmet e Teller) é útil para a medida de áreas específicas e pode, a princípio, ser aplicado para a adsorção de qualquer gás não reativo (inerte). A área específica é a área superficial por unidade de massa ou volume do material. É comumente determinada pela adsorção física de um gás (no caso utiliza-se mais amplamente o nitrogênio) ou química do corante azul de metileno. Para um material poroso, a área específica determinada experimentalmente, depende do tamanho da molécula adsorvida em relação ao tamanho de poros. Pequenas moléculas podem penetrar em poros de até 2 (dois) nm, onde as grandes moléculas não conseguiram (REED, 1995).

A adsorção física de um gás pode ser usada a uma temperatura criogênica para determinar a áreas específicas do sólido. Primeiramente a amostra em pó é tratada pelo vácuo ou pela passagem de um gás inerte através da massa de pó aquecida.

#### 3.6.4.4 Análise da Área Específica (BET)

A área específica (BET) das aluminas adsorventes foi obtida em um medidor de área superficial (Quantachome, Modelo: Monosorb) pela adsorção de nitrogênio. Esta análise foi realizada no Laboratório de Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará. A porosidade externa, da partícula e a porosidade total foram determinadas pelas equações (3.7), (3.8) e (3.9), respectivamente.

$$\text{Porosidade Externa:} \quad \epsilon_{ext} = \frac{V_f}{V_c} \quad (3.7)$$

$$\text{Porosidade da Partícula:} \quad \epsilon_p = \frac{V_p}{V_c \cdot (1 - \epsilon_{ext})} \quad (3.8)$$

$$\text{Porosidade Total:} \quad \epsilon_{total} = \frac{V_f}{V_c} = \epsilon_{ext} + (1 - \epsilon_{ext}) \cdot \epsilon_p \quad (3.9)$$

#### 3.6.4.5 Distribuição do Tamanho de Partícula

A análise granulométrica é frequentemente determinada através de um sedígrafo, o qual mede a velocidade de deslocamento das partículas através de um líquido, sob influência da gravidade. A velocidade de deslocamento de uma partícula esférica tem relação com seu diâmetro, através de lei de Stokes, e esta é à base do método. O grande inconveniente da aplicação da lei de Stokes é que, em geral, as partículas analisadas não são esféricas.

A difração de Laser, técnica utilizada nesta análise, é outro método utilizado na determinação da distribuição do tamanho de partículas. Este método tem por base o ângulo de difração gerado por partículas de diferentes tamanhos que em solução são atravessadas por um feixe de luz.

As aluminas produzidas foram submetidas à análise em um granulômetro (Malvern Instruments Ltd, Modelo: Mastersizer/E), no Laboratório da ALUNORTE S/A.

A definição do diâmetro das partículas utilizadas neste trabalho é o diâmetro médio de Sauter (Stiess, 2001), equação (3.10).

$$d_s = \frac{6}{\psi \cdot s_v} \quad (3.10)$$

sendo  $\psi$  fator esférico de Wadell e  $s_v$  é a superfície de partículas específicas, definidas na equação (3.11).

$$s_v = \frac{6 \cdot M_{2,0}}{\psi \cdot M_{3,0}} \quad (3.11)$$

Geralmente, o diâmetro médio de Sauter pode ser calculado como mostrado na equação (3.12).

$$d_s = M_{3,2} \quad (3.12)$$

Sempre  $M_{3,2}$  pode ser escrito como mostrado na equação (3.13).

$$M_{3,2} = \frac{\sum q_i \cdot d_i^3}{\sum q_i \cdot d_i^2} \quad (3.13)$$

Com as equações acima, o diâmetro Sauter foi calculado para o hidróxido de alumínio (Boemita) e  $\gamma$ -alumina em 118,77  $\mu\text{m}$  e 141,52  $\mu\text{m}$  respectivamente.

#### 3.6.4.5 Densidade

Esta análise procedeu-se no Laboratório de Química do Centro de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará, Foi utilizado o método de picnometria para a determinação das densidades das aluminas produzidas com objetivo de acompanhar a variação da densidade com a temperatura do tratamento térmico.

### 3.7 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DESIDRATADA DE BURITI *IN NATURA*

#### 3.7.1 Extração por Solvente (Soxhlet)

A polpa desidratada dos frutos de Buriti *in Natura* foi submetida ao processo de extração por solvente utilizando-se n-Hexano de grau analítico em um extrator Soxhlet de 500 ml, com controle de temperatura na manta aquecedora, conforme descrito na Figura 9. Inicialmente, pesou-se aproximadamente 100 gramas da polpa seca de Buriti *in Natura* em balança a analítica (Bioprecisa, Modelo: 2104N), com precisão de 0,001 g e desvio de 0,0001 g. Em seguida, a massa de polpa seca moída foi introduzida em um cartucho de papel de filtro (Whatman N<sup>o</sup>. 4) e inserida no Soxhlet. O refluxo foi mantido por aproximadamente 5 horas. Após, a mistura solvente/óleo foi separada em um evaporador rotativo (Heidolph, Modelo: Laborota 4000) sob vácuo de 100 mmHg. A torta úmida foi submetida ao processo de secagem em estufa a vácuo (Tecnal, Modelo: TE 395) a temperatura de 100 °C até massa constante.



**Figura 3.8** Extrator Soxhlet

#### 3.7.2 Extração por Prensagem Mecânica

A polpa desidratada dos frutos de Buriti *in Natura* foi submetida ao processo de extração por prensagem mecânica em prensa hidráulica manual (Marcon, Modelo: TE

098), com capacidade máxima de compressão de 20 toneladas/cm<sup>2</sup>, tendo sido adaptado a prensa a 02 (dois) cilindros de aço inox concêntricos de área transversal 10 cm<sup>2</sup> e altura de 20 cm, o interno vazado lateralmente e revestido com tela de aço inox, de forma a permitir a coleta do óleo, conforme ilustrado na Figura 3.9. Inicialmente, a polpa seca de Buriti *in Natura* foi aquecida a 65°C, objetivando-se aumentar a fluidez, diminuir a viscosidade, e conseqüentemente facilitar a extração do óleo. Em seguida, aproximadamente 200-250 gramas eram introduzidas no interior do cilindro, acoplava-se o êmbolo de aço e aplicava-se a tensão pré-estabelecida de 15 toneladas/cm<sup>2</sup>. Foi processado um total de 324 (trezentos e vinte e quatro) kg de polpa seca.



**Figura 3.9** Sistema de prensagem mecânica

### 3.7.3 Extração Supercrítica

A polpa desidratada dos frutos de Buriti *in Natura* foi submetida ao processo de extração supercrítica utilizando-se dióxido de carbono como solvente. A extração foi realizada em uma Unidade Piloto de Extração Supercrítica, conforme descrita na literatura (Cunha, M. A. E., Machado, N. T. 2002) e ilustrada na Figura 3.10. A extração exaustiva, ou seja, extração do substrato até massa constante foi realizada a temperatura de 60°C, pressão de 25 MPa, e vazão de 10,6 g/min de CO<sub>2</sub>, tendo sido utilizado aproximadamente 100 gramas de polpa seca de Buriti *in Natura* retida em peneira Tyler de 3 mm.



**Figura 3.10** Unidade piloto de extração supercrítica

### 3.7.3.1 Cinética de extração

A cinética de extração do óleo de buriti foi estudada com diferentes condições experimentais na fase supercrítica utilizando-se três modelos diferentes para avaliação: Tan e Liou (1989), Martinez (2003) e Esquivel (1999). Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: vazão de CO<sub>2</sub> de 10, 15 e 20 L/min; temperatura de 312, 333 e 353 K; pressão de 15, 20 e 25 MPa; massa de polpa seca de buriti de 165, 180 e 220 gramas e o tempo de 240 min. Os tempos de coleta foram estipulados em 5, 20, 30, 60, 120, 180 e 240 min. Os resultados geraram gráficos tempo versus massa acumulada para comparação com os modelos matemáticos usados, para cada conjunto de variáveis.

## 3.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE BURITI

### 3.8.1 Índice de acidez

O Índice de Acidez (I.A) dos óleos da polpa de Buriti obtidos via extração por solvente, prensagem mecânica e extração supercrítica foi determinado segundo o método oficial AOCS Cd 3d 63 (AOCS, 1999).

### **3.8.2 Índice de Iodo (Método de Wijs)**

O Índice de Iodo (I.I) dos óleos da polpa de Buriti obtidos via extração por solvente, prensagem mecânica e extração supercrítica foram determinadas segundo o método oficial AOCS Cd – 1.25.(1993)

### **3.8.3 Índice de Saponificação**

O Índice de Saponificação (I.S) dos óleos da polpa de Buriti obtidos via extração por solvente, prensagem mecânica e extração supercrítica foram determinados segundo o método oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2009).

### **3.8.4 Índice de Peróxido**

O Índice de Peróxido (I.P) dos óleos da polpa de Buriti obtidos via extração por solvente, prensagem mecânica e extração supercrítica foram determinadas segundo o método oficial AOCS Cd 8b-90. (AOCS 2009)

### **3.8.5 Índice de Refração**

O Índice de Refração (I.R) dos óleos da polpa de Buriti obtidos via extração por solvente, prensagem mecânica e extração supercrítica foram determinadas segundo a metodologia descrita na literatura (Moreto e Fett, 1998, página. 133), ajustando-se previamente o refratômetro de Abbé com água destilada (I.R 20 °C = 1.333).

### **3.8.6 Densidade**

A densidade dos óleos da polpa de Buriti obtidos via extração por solvente, prensagem mecânica e extração supercrítica foram determinadas utilizando-se um medidor de densidade digital (KEM KYOTO ELECTRONICS, Modelo: DA-130) à temperatura de 40°C.

### **3.8.7 Viscosidade**

A Viscosidade dos óleos da polpa de Buriti obtidos via extração por solvente, prensagem mecânica e extração supercrítica foram determinadas segundo as Normas EN/ISO 3104, ASTM 446 e ASTM D 2515, utilizando-se um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Modelo N° 520 23), com tubo capilar N° 200.

### **3.8.8 Ácidos Carboxílicos Livres**

Os ácidos graxos livres presentes nos óleos da polpa de Buriti obtidos via extração por solvente, prensagem mecânica e extração supercrítica foram determinados segundo o método oficial AOCS Ce 1f-96 (1997).

### **3.8.9 Teor de Umidade**

A umidade do óleo prensado de buriti e o óleo extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico da polpa desidratada, foi determinada pesando-se 10 (dez) gramas de óleo em balança analítica (Bioprecisa, Modelo: 2104N), com precisão de 0,001 g e desvio de 0,0001 g. Em seguida, a massa de óleo foi introduzida em um cadinho de porcelana previamente pesado em estufa a vácuo (Tecnal, Modelo: TE 395) a temperatura de 60 °C, o óleo úmido foi submetida ao processo de secagem até massa constante e por diferença determinou-se a umidade.

### **3.8.10 Composição Química em Ésteres Metílicos (Cromatografia Gasosa)**

#### **3.8.10.1 Esterificação dos Ácidos Graxos**

A esterificação dos ácidos graxos dos lipídeos totais, lipídeos neutros e fosfolipídios foram realizados segundo o procedimento descrito na literatura (Comissão da Comunidade Européia, 1977). Todas as etapas do processo foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) gasoso.

### 3.8.10.2 Procedimento Experimental da Esterificação

Pesou-se aproximadamente 0,05 gramas de óleo de buriti, adicionou-se 10 ml de solução de KOH + metanol 0,1 molar. Leva-se para o banho Maria a 70 °C, por uma hora e 15 minutos, agita-se a cada 20 minutos, após este tempo deixa-se esfriar e adiciona-se 4 ml de HCl + metanol 0,12 molar. Leva-se ao banho Maria por mais 20 minutos, retira-se e esfria a amostra. Adiciona-se 10 ml de água mili-Q e 20 ml de n-hexano p.a. Em seguida, agita-se e deixa-se em repouso por 12 horas a 5 °C para separação da fases, e depois faz-se a coleta e filtra-se a fase leve; adiciona-se uma pequena quantidade de sulfato de sódio no filtro à vácuo. O filtrado é introduzido no rota-evaporador a 50°C até destilação completa do n-hexano sob vácuo de 100mmHg. Após adiciona-se 10 ml de iso-octano. Armazena-se a amostra em atmosfera com nitrogênio.

### 3.8.10.3 Análise dos Ésteres por Cromatografia Gasosa

A análise dos ésteres metílicos foi realizada em um cromatógrafo a gás (Varian, Modelo: CP-3380), equipado com detector de ionização de chama (FID); injetor split e coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 88 (60m x 0,25 mm; Varian, EUA). Os parâmetros de análises são descritos a seguir: 1. Temperatura do injetor 245 °C, 2. Temperatura do detector, 280 °C; 3. Temperatura da coluna 175 °C por 26 minutos e programada a 30 °C/min até 205 °C. Permanecendo nessa temperatura por 20 minutos; 4. Vazão do gás hélio (gás de arraste) de 1ml/min. A técnica de injeção foi split, da razão de 1:50. As injeções foram realizadas em duplicada e o volume injetado de amostra de 1µl. A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi efetuada pela comparação dos tempos de retenção obtidos com aqueles de uma amostra padrão (NU-CHECK, EUA). A quantificação foi realizada utilizando-se o Software STAR W.S. versão 6.0 (Varian, EUA).

### **3.8.11 Determinação da Atividade Antioxidante Total do Óleo da Polpa de Buriti pelo Método da Captura do Radical Livre (DPPH)**

A capacidade antioxidante das frações do óleo de buriti foi avaliada pelo método ABTS ((2,2 AZINO BIS (3-ethylbenzo thiazoline 6 sulfonic acid) *diammoninum salt* (PM = 548,68) - Sigma, código A1888 ou equivalente e expressos como valores de Capacidade

Antioxidante Equivalente ao Trolox (TEAC) [2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) sal diamônio]. Esta análise foi realizada no Laboratório da Escola da Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, conforme descrito na literatura (RE et al., 1999). Nesta etapa analisou-se as seguintes amostras: 1- Frações do óleo obtido pela extração supercrítica com CO<sub>2</sub> da polpa de buriti moída e desidratada, com granulometria retida na peneira 20 mesh, P = 25 bar, T = 333 K, Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 litros/min, altura de leito de 15 cm, M<sub>POLPA</sub> = 220 gramas, e tempo total de extração de 04 (quatro) horas; 2- 1- Frações do óleo obtido pela extração supercrítica com CO<sub>2</sub> da polpa de buriti moída e desidratada, com granulometria retida na peneira 20 mesh, P = 25 bar, T = 333 K, Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 20 litros/min, altura de leito de 15 cm, M<sub>POLPA</sub> = 220 gramas, e tempo total de extração de 04 (quatro) horas.

### **3.8.12 Determinação da Atividade Antioxidante Total do Óleo da Polpa de Buriti pelo Método ORAC**

A capacidade antioxidante foi avaliada pelo método ORAC (*Oxygen Radical Absorptivity Capacity*). Esta análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Pará - UFPA. O método usado ORAC usando fluoresceína como sonda fluorescente é uma adaptação dos protocolos descritos na literatura [Ou *et al.*, 2001; Huang *et al.*, 2002]. Inicialmente, fluoresceína sal de sódio (16.7 mg) (Sigma, St. Louis, MO) foi dissolvida em 10 ml de solução tampão fosfato (PBS) (75 mM, pH 7.0) para obter uma solução estoque. A solução de trabalho com concentração de 60 nmol foi obtida pela conseqüente diluição em PBS. Em seguida, uma solução de 10 ml de AAPH (2,2-azinobis (2-dicloridrato amidinopropan)) (Wako Pure Chemical Industries, Orokama, Japão), foi preparada com concentração de 153 mM, sendo mantida em gelo antes da injeção no HPLC. Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-ácido tetrametilcroman-2-carboxílico) (Sigma, St. Louis, MO), as soluções utilizadas para a curva de calibração (0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 µmol) foram preparadas através da diluição da solução em solução de PBS estoque com concentração de 1 mmol, utilizando-se sempre o mesmo solvente e armazenadas a -22 °C.

A análise foi realizada utilizando microplacas (96-well, branco opaco, Greiner Bio-One, Wemmel, Bélgica) e um fluorímetro Ascent FL (Labsystems FluoroScan, Helsinki, Finlândia). A amostra (25 µl) foi misturada com 250 µl de fluoresceína (60 nmol) e incubados por 10 min a 37 ° C na placa. AAPH solução (25 µl) foi então injetada e automaticamente a microplaca foi agitada. A fluorescência (λ<sub>excitação</sub> = 485 nm, λ<sub>emissão</sub> = 520 nm) foi

registrada a cada minuto durante 50 min. Todas as amostras foram analisadas em três diluições e o valor médio foi levado para ORAC (Oxygen Radical absorvência Capacity), tal como recomendado por Huang et al. (2002). A quantificação da atividade antioxidante foi baseado no cálculo da área sob a curva, tal como proposto por Cao e Prior (1999). A atividade antioxidante pelo ORAC foi expressa em  $\mu\text{mol}$  equivalente de Trolox (TE) por grama de óleo. Nesta etapa analisaram-se as seguintes amostras: 1- Fração de óleo residual coletado na saída da coluna no processo de adsorção supercrítica com 20 gramas de óleo de buriti e 50 gramas de  $\gamma$ -alumina, nas seguintes condições de operação: 25 MPa, 60 °C e vazão de  $\text{CO}_2$  10 l/min. 2- Fração de óleo obtido na dessorção supercrítica de 55,3273 gramas de  $\gamma$ -alumina contendo óleo de buriti adsorvido, com  $\text{CO}_2$  nas seguintes condições de operação: 25 Mpa, 60 °C e vazão de 10 l/min.

### 3.8.13 Determinação de Carotenóis por UV-VIS

A detecção dos carotenóides foi realizada via espectrofotometria, a partir da leitura da absorbância do óleo da polpa de buriti, na região do UV a um comprimento de onda de máxima absorção, em éter de petróleo, de 450 nm. As amostras analisadas foram obtidas nos experimentos de adsorção e dessorção supercrítica utilizando  $\text{CO}_2$  como solvente, sendo as condições de operação dos equipamentos descritas a seguir:

	<b>Pressão</b> [MPa]	<b>Temperatura</b> [°C ]	<b>Vazão de <math>\text{CO}_2</math></b> [l/min]
Adsorção	20	60	10
Dessorção	25	60	10

**Tabela 3.1** Condições de Operação dos Equipamentos

A massa inicial do experimento foi de 50 g de alumina e 20g de óleo de buriti. A análise dos carotenos totais foi feita tomando-se cerca de 10 mg de óleo obtidos tanto na

adsorção como na dessorção, pesados numa balança analítica (Bioprecisa, Modelo: FA-2104N, com precisão 0.1mg) num tubo de ensaio e diluído com éter de petróleo (Chemco, Brasil, 30-65 °C). A leitura da absorbância foi feita num espectrofotômetro UV/Vis (Thermo Scientific, modelo Genesys 10 UV) com mono feixe e cubetas de 1,0 cm ótico, atuando em comprimento de onda de 190 a 1.100 nm. O valor registrado da absorbância máxima foi usado para o cálculo da concentração de carotenos, usando a equação 3.14.

$$\text{Carotenos (ppm)} = \frac{V(\text{ml}) \cdot A}{2592 \cdot m_0(\text{g})} \times 10^4 \quad (3.14)$$

Onde V é o volume de solvente, A é a absorbância e  $m_0$  é a massa de óleo.

Para a obtenção da curva de calibração do padrão comercial de  $\beta$ -caroteno (Sigma), foi utilizado 5,2 mg desta substância e diluiu-se em 100 mL de hexano P.A. Desta solução, uma alíquota foi submetida a varredura no espectrofotômetro para se conhecer o comprimento de onda de máxima absorção do  $\beta$ -caroteno nas condições propostas e desta forma, utilizá-lo como parâmetro na leitura das amostras.

Posteriormente, a partir da solução concentrada prepararam-se sete amostras diluídas, cada uma, em 25 mL de éter de petróleo (P.A.), com concentrações variando de 0.4 a 2.8  $\mu\text{g/mL}$ .

### 3.9 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI *IN NATURA*

#### 3.9.1 Aparato Experimental

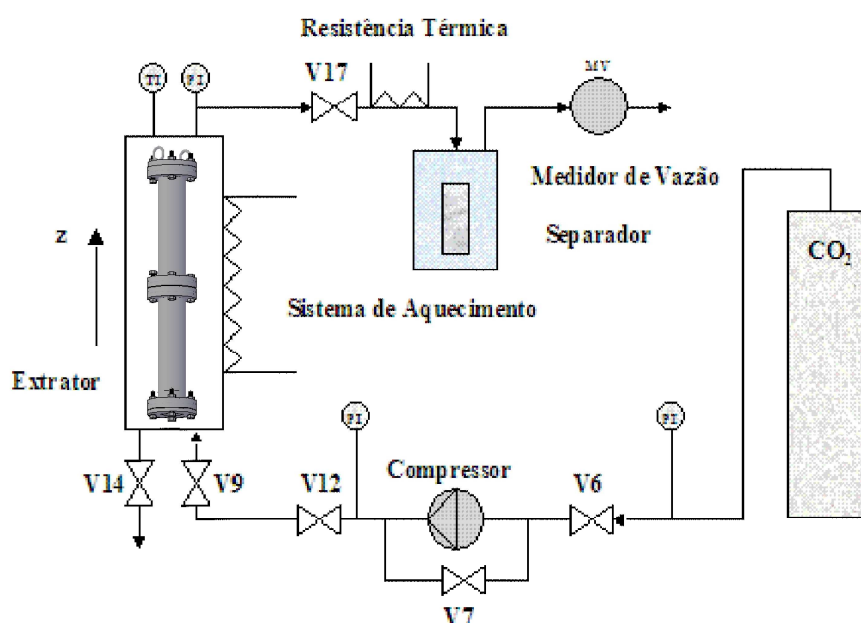
A Unidade Piloto de Extração Supercrítica é constituída de um compressor de membrana (Hoffer, Modelo: MKZ-2340), o qual possibilita elevar a pressão de 7 a 40 MPa; um reservatório cilíndrico de gás, três autoclaves de aço inox com camisa de aquecimento (Metalwerkstatt, TUHH, Alemanha), sendo a capacidade do extrator 3.5 litros e dos recuperadores de 1.0 litro, uma válvula de controle eletro-pneumático (Kämmer ventile, Modelo:), utilizada para reduzir a pressão no primeiro recuperador; um medidor de vazão

(REONIK, Alemanha); um painel de controle elétrico com todos os comandos da unidade de extração, o qual possui um registrador gráfico com seis canais, que registra as pressões e as temperaturas das três autoclaves; um registrador digital de vazão do gás, dois registradores digitais de pressão, o controle da válvula elétrica e o sistema de aquecimento constituído de dois banhos termostáticos (HAAKE, Modelo: K10 Thermal Bath Base).

### 3.9.2 Procedimento Experimental

Os experimentos foram realizados utilizando apenas o primeiro cilindro de cor prateada que aparece na Figura 3.10, à esquerda. A unidade piloto de extração supercrítica utiliza gás CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) proveniente do reservatório cilíndrico com capacidade de 25 kg, o qual está a uma pressão de 7 MPa. O cilindro é provido de uma válvula gaveta e é ligada a linha através de uma tubulação. Esta tubulação esta conectada a uma válvula de retenção (Autoclave Engineers, Modelo JV360), que permite a passagem do solvente somente na direção do compressor. Um manômetro de Bourdon (Wika Alexander Wiegand GmgH, Modelo 332.30, 0-400 bar, Alemanha), com precisão de 5 bar que fornece a pressão do solvente no cilindro de CO<sub>2</sub>. A partir da abertura das válvulas V6, V9, e V12 o gás começa a circular pelo compressor sendo comprimido até a pressão de operação desejada no extrator. Inicialmente as válvulas V7 e V17 são mantidas fechadas, tal que a pressão de operação desejada no extrator seja atingida. A pressão de operação no extrator e a vazão do solvente são mantidas constantes através da regulagem das válvulas micrométricas V7 e V17. Figura 3.2. No instante em que a válvula V17 é aberta, o dióxido de carbono no estado supercrítico inicia a extração dos substratos da matriz sólida, sendo o solvente separado do soluto (substratos) por redução de pressão no separador. O equipamento experimental usado para a extração consiste em uma autoclave de jaqueta (seminário mecânico, TUHH) com 1000 cm<sup>3</sup>, um compressor de diafragma-tipo (Andreas Hofer, Mülheim, Alemanha, MKZ 120-50 Modelo), um separador com 130 cm<sup>3</sup> (Seminário, UFPA); um banho termostático (Haake-Technik GmbH, Karlsruhe, Alemanha, Modelam N3), um reservatório de gás carbônico, um metro de fluxo de gás (Lao Ltda, Brasil, Modelo: G-4), e uma unidade de controle que exhibe a temperatura e pressão dentro do extrator. Um fluxograma esquemático do sistema usado nos experimentos é mostrado no Figura 3.11, tendo-se usado no extrator um leito fixo de material para as extrações, e um arranjo de cilindros de aço para os experimentos de adsorção e solubilidade.

Para evitar a obstrução da válvula V17, causada pela solidificação do CO<sub>2</sub> durante a expansão, foi adaptado um sistema de aquecimento para o sistema de separação, que consiste de um aquecedor elétrico (Cherubino-100watt, modelo Ebulidor Mergulhão, São Paulo-SP), um sensor de temperatura, e um controlador de temperatura digital (Grossen-Metrawatt, Modelo R2400). O sistema de separação consiste de um recipiente de aço inox, de 19,7 cm de altura e 2,8 cm de diâmetro no qual são inseridos os tubos de ensaio de 90 cm<sup>3</sup> para coletar o material extraído. O separador é vedado por uma conexão, que tem uma entrada para a mistura CO<sub>2</sub>/extrato, e uma saída para o gás que escoar em direção ao medidor de vazão. Os tubos foram numerados e pesados antes da extração e após a coleta dos extratos em balança semi-analítica marca (Gehaka, Modelo BG4400), desta forma obteve-se a massa extraída em cada coleta. Foi também registrado o volume de gás consumido em litros através de um gasômetro marca (LAO, Modelo G-4, São Paulo-SP), a pressão e temperatura do extrator pelo registrador gráfico do próprio equipamento de extração. O dióxido de carbono utilizado nos experimentos com pureza 99.90 % [vol/vol] foi fornecido pela Linde Gases Ltda (Belém-Pará-Brasil).



**Figura 3.11** Fluxograma simplificado da unidade piloto de extração supercrítica

O gás carbônico é comprimido pelo compressor de membrana (Andreas Hofer, Mülheim, Alemanha, MKZ 120-50 Modelo) a uma pressão de 400 MPa e atravessa um prato poroso para assegurar um fluxo homogêneo de gás carbônico ao longo da cama fixa de material sólido. Depois de atravessar a válvula micrométrica (V17), o gás carbônico no estado supercrítico que contém o extrato solubilizado, sofre descompressão em um recipiente de aço pequeno usado como separador e o extrato é coletado em um tubo de vidro colocado dentro deste recipiente de aço. As amostras foram coletadas nos tempos de extração de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 200 e 240 min, em tubos de ensaio previamente pesados. Os gases expandidos atravessaram três metros de tubo plástico e foram lançados à atmosfera.

### **3.9.2.1 Procedimento Experimental de Extração**

Em todos os experimentos o buriti foi introduzido no extrator envolvido num invólucro de tecido branco conhecido como brim, formando um leito fixo no interior do extrator. A quantidade de material utilizada foi de 165, 180 e 220 g, mudando-se as demais variáveis de extração: temperatura, pressão, vazão de gás e altura do leito. Medidas da altura do leito em centímetros mostrou que esta correspondia a 10% do valor em gramas da matéria prima, ou seja, 50 g de buriti correspondem a 5 cm de altura do leito, 250 g de buriti correspondem a 25 cm de altura de leito e assim sucessivamente.

Nos primeiros experimentos ocorreram muitas paradas devido a constantes entupimentos com a matriz sólida de buriti (*Mauritia flexuosa L.f.*) nas tubulações. Isto se deve ao fato que o material passava pela peneira e pelo papel de filtro Whatman nº4 que rompia quando era feita a descompressão. Após tentativas com diversos materiais foi escolhido o brim de cor branca para revestir a matriz sólida, devido moldar-se perfeitamente no cilindro extrator, possuir bom preço para sua aquisição, ser facilmente encontrado nas lojas de Belém e possuir grande facilidade para sua remoção do extrator.

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

### 3.10.1 Aparato Experimental

A instalação experimental usada nos experimentos de solubilidade é a mesma mostrada no Fluxograma 3.1, usando-se dentro do extrator a célula de equilíbrio.

O arranjo para as medidas de solubilidade consiste de dois cilindros de aço acoplados por flanges, como mostrado na Figura 3.12. Cada cilindro tem dois (dois) flanges, cada um composto por duas telas de aço # 200 inoxidável, entre as duas telas de aço inoxidável, três telas de papel de filtro Whatman n ° 4.



**Figura 3.12** Unidade de extratora em detalhe

### 3.10.2 Procedimento Experimental

Os experimentos foram realizados com 20 g de óleo, extraído da polpa com CO<sub>2</sub> supercrítico. O óleo era colocado dentro de um recipiente cilíndrico de aço medindo 3,80 cm<sup>2</sup> de área e 13 cm de altura o qual era mantido no cilindro inferior que tem 5,5 cm<sup>2</sup> de área e 14,8 cm de altura, mantendo o cilindro superior vazio. Este arranjo constituía a célula de equilíbrio que era colocado dentro do extrator. O dióxido de carbono foi mantido a pressão e temperatura constante, pelo menos, por 05 (cinco) horas, mantendo fechadas as válvulas V17 e V14, usando-se o compressor para manter a pressão controlando-a pela válvula V7, que faz o reciclo de CO<sub>2</sub> da descarga para a sucção do compressor. Posteriormente, era aberta a válvula V17 fazendo-se passar o gás no separador, contendo um tubo de ensaio previamente pesado, no qual era retido o condensado, e depois num medidor de vazão com saída para a

atmosfera. A cada 5 minutos era retirado o tubo de ensaio o qual era pesado e computado a massa de condensado retida. A solubilidade foi obtida plotando-se a massa acumulada em função da massa de CO<sub>2</sub> obtida pelo produto da vazão média com o tempo. A inclinação da reta foi definida como solubilidade.

### 3.11 ADSORÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI *IN NATURA* EM $\gamma$ -ALUMINA

#### 3.11.1 Aparato Experimental

A célula de adsorção supercrítica é a mesma usada nos experimentos de solubilidade e mostrada na Figura 3.11, tendo-se no cilindro inferior o óleo ou polpa de buriti e no cilindro superior um leito de  $\gamma$ -alumina. Neste sistema, o CO<sub>2</sub> é mantido a pressão e temperatura constantes durante 5 horas solubilizando o óleo no cilindro inferior e depois circula através do leito de  $\gamma$ -alumina onde pela abertura da válvula V17 que dá acesso ao separador, onde é separado o CO<sub>2</sub> do óleo esgotado (após adsorção). A adsorção supercrítica acontece no leito de  $\gamma$ -alumina durante 6 horas de circulação do CO<sub>2</sub> contendo o óleo.

#### 3.11.2 Procedimento Experimental

Foram realizados dois grupos de experimento. O primeiro usando 10 g de óleo e variando a massa de  $\gamma$ -alumina: 25, 50 e 75 g. O segundo usou-se 20 g de óleo com a mesma variação de massa de  $\gamma$ -alumina.

Amostras de óleo usado nos experimentos e amostra de óleo esgotado, coletado na saída do leito de adsorvente, foram analisadas quanto ao teor de carotenos e antioxidantes, como descrito nos itens 3.8.9 a 3.8.13, para determinar a capacidade de retenção destes na  $\gamma$ -alumina.

### 3.12 ADSORÇÃO CONVENCIONAL DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI *IN NATURA* EM $\gamma$ -ALUMINA

#### 3.12.1 Aparato Experimental

Para a adsorção convencional usou-se uma Estufa Incubadora refrigeradora com agitador orbital (Marconi, Modelo: MA 832), mostrada na Figura 3.13.



**Figura 3.13** Estufa Incubadora em Detalhe

#### 3.12.2 Procedimento Experimental

Os experimentos de adsorção convencional foram realizadas com aproximadamente 1,0 g de óleo de buriti diluída em 19,0 g de n-hexano e 5.0 g de  $\gamma$ -alumina, a 0,1013 MPa e 60°C, usando um agitador orbital com agitação e controle de temperatura. O óleo de Buriti e o n-hexano foram colocados dentro de um Elermeyer de 250 com tampa plástica. Posteriormente, a mistura foi agitada até homogeneização e a massa de  $\gamma$ -alumina adicionado à solução. O Elermeyer foi hermeticamente fechado e colocado dentro do agitador orbital, sendo agitado por 03 (três) horas até que o equilíbrio entre as fases líquida e sólida fosse alcançado. Em seguida a mistura foi submetida a filtração e o sólido foi levado a estufa com circulação de ar a 338 K por 24 horas (Fabbe, São Paulo, Brasil, modelo 179), a fim de remover o solvente orgânico. A massa do óleo de buriti adsorvido nos poros da  $\gamma$ -alumina foi

determinada por métodos gravimétricos e a capacidade, expressa em gramas de óleo por grama de  $\gamma$ -alumina.

### 3.13 DESSORÇÃO DO ÓLEO DE BURITI ADSORVIDO NA $\gamma$ -ALUMINA COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

Após a adsorção, o material resultante ( $\gamma$ -alumina com óleo adsorvido) foi submetido a um processo de desorção supercrítica, procedimento semelhante ao usado na extração do óleo de buriti descrito no item 3.9. As condições operacionais foram as mesmas e o aparato experimental teve configuração semelhante exceto que o leito fixo de material ( $\gamma$ -alumina com óleo adsorvido) foi colocado no cilindro inferior do arranjo descrito no item 3.10.

Foram feitos experimentos para determinar a cinética do processo de desorção pela coleta de material no separador de 5 em 5 minutos e o conteúdo total de extrato (material desorvido) foi analisado quanto ao teor de carotenos e antioxidantes conforme descrito nos itens 3.8.9 a 3.8.13.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 ADSORÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia Flexouosa*, MART.) EM $\gamma$ -ALUMINA: UMA METODOLOGIA PARA O ENRIQUECIMENTO DE ANTIOXIDANTES

##### 4.1.1 Caracterização físico-química do óleo de buriti

A caracterização físico-química de Buriti óleo (*Mauritia flexuosa*, Mart.) obtidas por processamento de frutas Buriti em Natura como reportado na literatura, seguido por extração com fluido supercrítico. Os resultados estão de acordo com a maioria dos parâmetros relatado na literatura [45], anexo 1, exceto para o valor de peróxido que é uma medida da estabilidade do óleo. Isto deve-se provavelmente ao fato de que um mistura de três óleos diferentes, 01 (um) comercial (E3) e 02 (dois) artesanal (A1 e A2) foram utilizados no trabalho de Meirelles et al. (2009), anexo 1, e óleos artesanais, geralmente obtidos por extração mecânica, são mais susceptíveis à degradação. A composição química Buriti de óleo obtido por prensagem mecânica e SFE, expressa em termos de ésteres de ácidos metílicos gordos, são mostrados na Tabela 2 do anexo 1. Os resultados foram comparados com os descritos na literatura [3,45]. Pode-se observar que, para os compostos mais importantes (C16: 0, C18: 0, C18: 1, C18: 2 e C18: 3), os resultados apresentados neste trabalho estão em acordo com os dados descritos na literatura (França, 1999; Meirelles et al. 2009) do anexo 1.

##### 4.1.2 Caracterização absorvente

###### 4.1.2.1 Fluorescência de raios X

A Tabela 3 do anexo 1, resume a composição química de  $\gamma$ -Alumina obtido por transformação térmica a 773 K e de referência padrão alumina (ALCOA, a APC-2011 e A16-SG), expressa em termos de óxidos. A  $\gamma$ -Alumina produzida tem 99,083 [% em peso].  $Al_2O_3$  e 0,9148 [WT.%] Traços, em comparação com 99,627 e 99,854 [WT.%]  $Al_2O_3$  de alumina referência padrão APC-2011 e A16-SG, respectivamente.

#### 4.1.2.2 Difração de raios X

O difratograma ilustrado na fig. 3, do anexo 1, identificou a formação de mono-hidróxido de alumínio cristalino (boemita) e formação de predominantemente transição  $\gamma$ -alumina, mostrando uma perda de massa de 35% [p.] a 673 K e 15% [em peso.] em 773 K, o que resultou num total perda de massa de 50% [p.], causada pela perda de grupos hidroxilo (OH). Sua perda de massa tem sido observada a 873 e 973 K. Todo o alumínio hidróxido de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Gibsite) foi transformado para mono-hidróxido de alumínio (boemita) cristalino e  $\gamma$ -alumina. A transformação de mono-hidróxido de alumínio cristalino (boemita) pode ser justificada pela reação simultânea entre a transição  $\gamma$ -alumina e o vapor de água produzido durante a decomposição térmica.

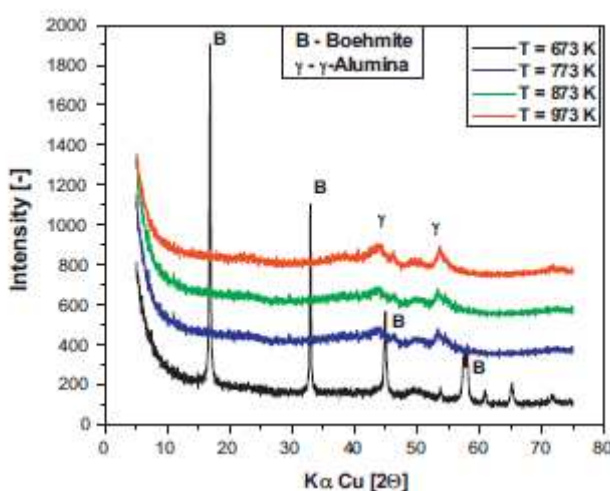


Fig. 3 Difração de raios X da boehmite e  $\gamma$ -Alumina.

#### 4.1.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostra o adsorvente  $\gamma$ -alumina produzida pela transformação térmica a 773 K é mostrada na Fig. 4 do anexo 1. Pode-se observar que o adsorvente produzido apresenta características de morfologia de  $\gamma$ -alumina. O adsorvente é constituído por aglomerados de partículas com morfologia trapezoidal tetraédrica. Os cristais obtidos são homogêneos e uniforme, conforme ilustrado na fig. 4, do anexo 1. Além disso, a fase cristalina é constituída essencialmente por  $\gamma$ - alumina.



Fig 4 Microscopia eletrônica de varredura da  $\gamma$ -Alumina produzida em 773 K.

#### 4.1.3 Modelo cinético I

As Figs. 7 e 8 do anexo 1, mostram a massa cumulada de óleo de buriti versus tempo, recolhido na unidade de amostragem depois da saída da coluna de adsorção, em 25 MPa e 15, respectivamente, para 20 MPa a 333 K. Pode ser observado a isotérmica em ambas as Figs. 7 e 8, do anexo 1, que a massa cumulada de óleo de buriti aumenta continuamente, atingindo um valor máximo, confirmada por uma linha reta. O dados de adsorção cinética em 333 K e 25 MPa computadorizada pela equação. (17), do anexo 1, expresso em termos de massa cumulada de buriti óleo adsorvido na  $\gamma$ -alumina em função do tempo está ilustrada na fig. 9 do anexo 1. Os dados do experimento de adsorção mostram que o óleo de buriti solúvel em supercrítico  $\text{CO}_2$  tem sido continuamente adsorvido no leito fixo de  $\gamma$ -alumina até à saturação. A proposta de adsorção modelo cinético descrito pela equação. (17) do anexo 1, previu muito bem aos dados experimentais dentro dos erros experimentais absolutos de aproximadamente 7%. Podemos dizer que, o equilíbrio sólido ( $\gamma$ -alumina)/concentração de fluido ( $\text{CO}_2$ )\* $Y_{(z=0, t)}$  tem sido previsto pela Equação. (14) do anexo 1.

#### 4.1.4 Cinética modelo II

A curva de adsorção experimental de óleo de buriti para  $\gamma$ -alumina realizada a 333 K e 25 MPa e ilustrado na Fig. 9, do anexo 1, foi instalado por um modelo de cinética de pseudo-primeira ordem descrita pela equação de Lagergren (1998) e calculada pela equação. (20), do anexo 1. A regressão dos dados mostrou que o modelo de Lagergren (1998) foi capaz para correlacionar bem os dados experimentais de adsorção cinéticos, confirmou pelo valor calculado para o coeficiente de regressão (R2) de 0,97217.

A Tabela 5, do anexo 1, mostra a capacidade de equilíbrio da  $\gamma$ -Alumina utilizando fase móvel com CO<sub>2</sub> supercrítico a 25 MPa e 333 K, e a capacidade de equilíbrio da  $\gamma$ - alumina em soluções diluída de óleo buriti, óleo/n-hexano a 0,1013 MPa e 333 K, utilizando métodos tradicionais. A Tabela 6, do anexo 1, mostra as constantes isotérmicas de Langmuir e a correlação de coeficientes. A capacidade de equilíbrio experimental de óleo Buriti para  $\gamma$ -alumina calculado por ambos os métodos mostra um desvio relativo de 28,94%. Na soma dos erros experimentais associados aos das medições de solubilidade e cinética de adsorção por supercrítico e de diluição ao infinito, assim como as incertezas relacionadas aos métodos gravimétricos, o que corrobora para afirmar este método para medir as propriedades de adsorção dos biomateriais. Também poderia-se observar que os dados de equilíbrio foi bem correlacionada com a Isoterma de Langmuir. O melhor ajuste dos dados de equilíbrio na para a isoterma de Langmuir prevê uma monocamada na cobertura de óleo de buriti para  $\gamma$ -alumina.

#### 4.1.5 Enriquecimento de anti-oxidantes por adsorção supercrítica

As concentrações de anti-oxidantes no óleo de Buriti, expressa em termos de mol equivalente, Trolox/g<sub>oil</sub>, medida a adsorção na saída da coluna (condensados), a 20 e 25 MPa para a isotérmica a 333 K são mostrados nas Fig. 11 e 12, do anexo 1, respectivamente. Os dados experimentais mostram que a concentração de anti-oxidante tem uma tendência a aumentar durante o processo de adsorção supercrítica para ambas as isóbaras. Poderia ser igualmente observado que as concentrações de anti-oxidantes em 25 MPa são mais elevados do que os valores medidos a 20 MPa. Com base na análise recente relatado na literatura (Azevedo, 2011),do anexo 1, o átomos de  $\gamma$ -

alumina são altamente eletronegativo, dando assim elevado sítios positivos sobre a superfície de  $\gamma$ -alumina. Estes sítios positivos atrai moléculas eletronegativos, tais como o grupo OH que se apresentam em ácidos gordos e o grupo R-O-C O-R dos triglicerídeos. Os grupos OH presentes nos ácidos gordos são mais eletronegativos do que os grupos R-O-C O-R dos triglicerídeos. Estes tocoferóis (anti-oxidantes), têm solubilidade da mesma ordem da cadeia gorda longa de ácidos [47-52], características de composição do óleo de Buriti descrito na Tabela 2, do anexo 1, tais como C16: 0 e C18: 1, é muito maior do que os triglicerídeos em dióxido de carbono supercrítico, como descrito na literatura (Weber, 1999), é provável que a maioria dos ácidos gordos foram adsorvidos em  $\gamma$ -alumina, assim como parte dos triglicerídeos, Assim frações ricas em anti-oxidantes podem ser obtidos na saída da coluna de adsorção (condensados ). Os resultados mostram que houve duas vezes mais enriquecimento de antioxidantes a 20 MPa, enquanto foi alcançado 6,5 vezes mais enriquecimento a 25 MPa, corroborando a afirmar esta metodologia é viável para concentrar anti-oxidantes a partir de Buriti óleo com a vantagem em comparação com os métodos descritos em na literatura, enquanto que a transformação química e térmica como a destilação ou evaporação, causam a degradação de substâncias solúveis em gordura.

## 4.2 SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia Flexouosa*, MART.) EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO: MÉTODOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM EOS

### 4.2.1. Caracterização da polpa e óleo de Buriti

A tabela I, anexo 2, resume a caracterização físico-químico da polpa de buriti na natureza. Os resultados estão de acordo com os dados descritos na literatura (D. Firestone, 1998; Misra,1986). A diferença no conteúdo de água em comparação com (E. Moreto, 1998), pode ser para o fato de que os frutos foram colhidos na natureza neste trabalho direto da árvore em vez de recolher no chão de áreas alagadas onde os frutos mantém muito mais água.

A composição química do óleo da polpa de Buriti em termos de ácidos gordos metil ésteres é mostrada na Tabela II, anexo 2, e os resultados são comparados com os descritos na literatura [32] - [34], [3]. Pode ser observado que, para a maioria dos

compostos (C16: 0, C18: 0, C18: 1, C18: 2 e C18: 3), os resultados apresentados neste trabalho estão de acordo com dados relatados na literatura, apesar de vestígios de menor compostos (C20: 1, C20: 4, C20: 5) não foram detectado por (E.Moreto, 1998; L.F. França, 1999).

#### 4.2.2 Medições de solubilidade e Computações

Os testes de solubilidade e os correspondentes Os coeficientes de regressão linear ( $R^2$ ) para a pseudo-binário sistema óleo de Buriti / dióxido de carbono, medida pelo método direto e indiretos e métodos dinâmicos descritos nas subseções II.3 e II.4, é mostrado na Tabela III. Por tudo isto as isotérmicas de solubilidade do óleo de Buriti na fase gasosa aumenta, à medida que aumenta a pressão do sistema. Este comportamento era esperado porque o poder solvente aumenta à medida que aumenta a densidade. Para todas as linhas isobáricas, a solubilidade do óleo de Buriti na fase gasosa diminui, conforme temperatura aumenta do sistema. A Tabela IV apresenta os dados de equilíbrio do pseudo-binária óleos vegetais/sistemas de dióxido de carbono relatado na literatura (S.M. Silva, 2009; S. Brunauer, 1938; S. J. Gregg, 1982). Pode observar-se o mesmo comportamento de todos os dados de solubilidade experimental para os sistemas, óleo de castanha do Brasil/dióxido de carbono, óleo de palma bruto/dióxido de carbono e de óleo de gergelim/dióxido de carbono (M.S. Silva, 2009).

A solubilidade do óleo buriti, medida por diferentes métodos, o óleo de noz, óleo de palma bruto e óleo de gergelim em o dióxido de carbono supercrítico apresentados na Tabela IV, anexo 2, têm a mesma ordem de grandeza ( $10^1$ ). A diferença na composição dos óleos, buriti e gergelim são ricos em ácidos gordos insaturados (ácido oleico + linoleico) enquanto o óleo bruto de palma é rico em ácidos graxos saturados (palmítico + esteárico). De acordo com a alta pressão experimental os resultados obtidos por equilíbrio Machado [27], o ácidos graxos saturados são facilmente solúvel em dióxido carbono de ácidos gordos insaturados, como a solubilidade ácidos graxos em  $CO_2$  supercrítico diminui com o aumento do número de carbono da cadeia e diminuindo duplas ligações. O código de algoritmo desenvolvido e aplicado para calcular a solubilidade linear sucessiva de extração ajustar dados cinéticos reproduzida resultados não só próximos aos medida pelo método estático, mas também estão em boa acordo para a solubilidade de óleos vegetais em  $CO_2$  supercrítico relatado na literatura [11], [20], [35] e [36].

#### 4.2.3. EOS Modelagem e Correlações

A Tabela 5, anexo 2, mostra os valores estimados para as propriedades críticas e os fatores acêntricos normalizado de todos os compostos de óleo Buriti (C16: 0, C18: 0, C18: 1 e C18: 2), assim como as propriedades críticas e o fator acêntrico preditos para o óleo de Buriti pseudo-componente. A Tabela 6, anexo 2, mostra a interação binária dos parâmetros computacionais ajustados aos dados experimentais de solubilidade calculada conforme descrito na seção II.4.2, do anexo 2, utilizando o programa EDEFFLASH [28]. A interação parâmetros binários foram calculados para cada curva isotérmica e isobárica dada, minimizando a função objetivo (1). O desempenho de Soave-Redlich-Kwong EOS com o Van der Waals, misturando regras são apresentados nas Tabelas 7 e 8, do anexo 2. O  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  computadorizado foram usados para prever o solubilidade do óleo Buriti em  $\text{CO}_2$  supercrítico. Além disso, os dados experimentais previstos foram apresentadas em termos de desvios absolutos médios e fase de óleo gasoso calculado definidos como se segue: Modelagem termodinâmica do equilíbrio de solubilidade usando o EOS SRK Van der Waals usando a regra quadrática de mistura foi capaz não só para se encaixar bem com parâmetros binário de interação ( $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ ) calculado para cada isoterma e dados isobáricos, minimizando o objetivo função (1), mas também para prever, com base no óleo de buriti sua composição, a cerca de propriedades críticas ( $T_{c\text{Óleo}}$   $P_{c\text{Óleo}}$ ) e fator acêntrico ( $\omega_{\text{Óleo}}$ ), a solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico.

### 4.3 ENRIQUECER CAROTENOS DE ÓLEO DE PALMA POR MEIO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO COM $\text{CO}_2$ SUPERCRÍTICO

#### 4.3.1. Caracterização do óleo de palma bruto

A Tabela I, do anexo 3, mostra a caracterização físico-química de CPO (óleo de palma bruto) fornecido gentilmente pela CRA S/A.

#### 4.3.2. Caracterização do adsorvente $\gamma$ -alumina .

A identificação mineralógica dos adsorventes realizado por difração de raios X é mostrado na fig. 4, do anexo 3, tem identificado para o adsorvente AG.45 o seguinte: formação de mono-hidróxido de alumínio cristalino (boemite), hidróxido de alumínio não reagidos  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Gibbsite) e formação de transição  $\gamma$ -alumina, enquanto que para o adsorvente AG.65, todo o hidróxido alumínio de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Gibbsite) foi transformado para mono-hidróxido alumínio cristalino (boemite) e  $\gamma$ -alumina de transição, tal como indicado na fig. 4, do anexo 3, a formação de mono-hidróxido alumínio cristalino (boemite) pode ser justificada pela reação simultânea entre o transição  $\gamma$ -alumina e o vapor de água produzido durante a decomposição térmica. A microscopia eletrônica de varredura ilustrado na fig. 5 e Fig. 6, do anexo 3, mostram que  $\gamma$ -alumina AG.45 tem um pequeno diâmetro comparado com  $\gamma$ -alumina AG.65. A partícula e distribuição de tamanho de poro de  $\gamma$ -alumina AG.45 e AG.65 e são mostrados na fig. 7 e fig. 8, do anexo 3. Pode ser observado que a  $\gamma$ -alumina AG.45 tem menor diâmetro de poro médio, o diâmetro de partícula Sauter e área específica em comparação com  $\gamma$ -alumina AG.65. A Tabela II, do anexo 3, resume a caracterização morfológica de  $\gamma$ -alumina AG.45 e AG.65. Os resultados mostram que a  $\gamma$ -alumina AG.45 e AG.65 ter área específica semelhante, enquanto  $\gamma$ -alumina AG.65 tem maior poros e partículas com diâmetro Sauter de  $\gamma$ -alumina AG.65. Além disso,  $\gamma$ -alumina AG.65 tem maior porosidade das partículas de  $\gamma$ -alumina AG.45, e por conseguinte, maior capacidade de absorver em comparação com as moléculas de  $\gamma$ -alumina AG.45.

#### 4.3.3. Experimentos de adsorção

A Tabela III, do anexo 3, resume as experiências de adsorção. Os resultados mostram que  $\gamma$ -alumina AG.65 tem maior capacidade de absorção de óleo de palma que  $\gamma$ -alumina AG.45. A Tabela IV, do anexo 3, mostra os resultados de ácidos gordos livres para bruto óleo de palma ( $\text{FFA}_{\text{CPO}}$ ) e óleo de palma bruto percolado/filtrado ( $\text{FF}_{\text{AP}}$ ), bem como a absorbância para o óleo de palma bruto ( $A_{\text{CPO}}$ ) e óleo de palma bruto percolado/filtrado (AP) para todos as experimentos, os resultados mostram que, depois da absorção os valores de ácidos graxos livres de óleo de palma bruto percolado/filtrado para o  $\gamma$ -alumina AG.45 e AG.65 diminui, mostrando que o adsorvente tem a capacidade de reter os ácidos gordos e os carotenos. A fig. 9 e fig. 10, do anexo 3, mostram que o ácido graxo livre e os valores de absorbância diminui à medida que a capacidade de  $\gamma$ -alumina AG.65 aumenta para uma série de adsorção em

experimentos realizados utilizando o filtrado/percolado como matéria-prima para as 03 (três) adsorções subsequentes. O resultados confirmam que  $\gamma$ -alumina AG.65 do tipo adsorvente tem a capacidade de reter os ácidos gordos livres e caroteno a partir de óleo de palma bruto.

#### 4.3.4. Experimento de dessorção supercrítica

As condições de operação e os parâmetros de  $\text{CO}_2$  supercrítico no processo de dessorção de óleo de palma com  $\gamma$ -alumina AG.45 e AG.65 mostrado na Tabela V, do anexo 3. A concentração inicial de carotenos no óleo de palma bruto foi de 774 ppm. Fig. 10, do anexo 3, mostra os resultados da dessorção supercrítica do óleo de palma bruto a partir de  $\gamma$ -alumina AG.45 e AG.6 com  $\text{CO}_2$  a 25 e 30 MPa e 333 K. Pode-se observar para ambos os adsorventes AG.45 e AG.65 que a massa acumulada de óleo ( $\Sigma M_{\text{Óleo}}$ ) aumenta com o aumento da pressão do sistema. Isto é devido ao um aumento na densidade do solvente supercrítico. O poder de solvatação de fluidos supercríticos é diretamente proporcional à densidade. Para todas as linhas isobáricas, o rendimento do processo de dessorção supercrítico do óleo de palma bruto no adsorventes  $\gamma$ -alumina AG.45 e AG.6 foi maior quando se utiliza  $\gamma$ -alumina AG.65. O mecanismo físico de adsorção do complexo misturas depende da estrutura química e do volume de todos os componentes da mistura, a solubilidade mútua, e estrutura, concentração molecular do adsorvente, área específica, volume de vazios, temperatura e outros. Em Geral, se a distribuição do tamanho de partícula do adsorvente diminui, a área específica do adsorvente e capacidade aumenta consideravelmente. Os átomos de alumina são altamente electronegativo, dando assim elevar a sítios positivos sobre a superfície do adsorvente de  $\gamma$ -alumina . Os sítios positivos na superfície de  $\gamma$ -alumina atrai moléculas eletronegativas, tais como o grupo OH presentes nos ácidos gordos e o grupo  $\text{R-O-C} = \text{O-R}'$  nos triglicérides, o grupos OH presentes nas ácidos gordos são mais electronegativos que os grupos  $\text{R-O-C} = \text{O-R}'$  nos triglicérides. Os ensaios de adsorção indica que  $\gamma$ -alumina AG.65 foi mais eficaz para reter o óleo de palma na  $\gamma$ -alumina AG.65. Isto é devido ao uma maior quantidade de cargas positivas na superfície da  $\gamma$ -alumina AG.65 disponível para capturar os grupos OH e  $\text{ROC} = \text{O-R}'$ , causada por uma maior taxa de desidroxilação da  $\gamma$ -alumina AG.65 em comparação com  $\gamma$ -alumina AG.45 durante o processo de calcinação. Quanto maior a taxa de desidroxilação, quanto maior a quantidade de cargas positivas sobre o superfície do adsorvente  $\gamma$ -alumina. A

fig. 12, do anexo 3, mostra o comportamento de carotenos no extrato/condensado durante o curso da dessorção com CO<sub>2</sub> supercrítico com compostos de óleo de palma de cru com  $\gamma$ -alumina AG.450 e AG.650 carregado com óleo de palma, a 25 MPa e 333K. Os resultados mostram um aumento concentração de carotenóides durante o curso do processo de dessorção, atingindo um máximo de 1830 ppm e 1840 ppm, no final do dessorção, para  $\gamma$ -alumina AG.45 e AG.65 respectivamente. Em ambos os casos, uma concentração enriquecida de carotenos dobra de cerca de 2,4. A fig. 13, do anexo 3, mostra o comportamento de carotenos no extratos/condensados durante o curso da dessorção supercrítica com CO<sub>2</sub> com óleo de palma cru em  $\gamma$ -alumina AG.65 usado como adsorvente a 25 e 30 MPa e 333K. Mais uma vez, os resultados mostram uma tendência de aumento da concentração de carotenóides nos extratos durante o curso do processo de dessorção, atingindo um máximo de 1010 ppm e 2820 ppm, no final da dessorção para  $\gamma$ -alumina AG.45 e AG.65 respectivamente a 25 e 30 MPa. Para  $\gamma$ -alumina AG.65 a 30 MPa a concentração enriquecedora dobra de aproximadamente 4,0 vezes, corroborando a afirmar que esta metodologia é própria para concentrar carotenos de óleo de palma bruto com a vantagem em comparação com os métodos descritos na literatura.

#### 4.3.4.1. Modelagem de Transferência de Massa

A Tabela VI, do anexo 3, mostra as características físicas do leito fixo, e as propriedades físicas e as condições do processo para todos as dessorção no estado supercrítico. Onde S é a área transversal de leito fixo e  $\phi S$  é o diâmetro de leito fixo interno. Fig. 14, do anexo 3, mostra que o modelo de Tan e Liou [10-11] foi capaz de se encaixar bem os dados experimentais cinéticos de dessorção, ajustando o parâmetro K, na equação (7). A Tabela VII, do anexo 3, resume o K ajustado utilizando valores da equação (7), do anexo 3.

### 4.4 ADSORÇÃO DE ÓLEO DE BURITI (*Mauritia Flexouosa*, MART.) EM $\gamma$ -ALUMINA COMO ADSORVENTES EM CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

As experiências de adsorção com óleo de buriti em  $\gamma$ -alumina, utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como gás de transporte foram realizadas a 15, 20, e 25 MPa, 323 K, e uma taxa de fluxo de solvente Q<sub>CO2</sub>=10L/min. A curvas de adsorção foram usadas para

correlacionar o tipo de isothermas Freundlich, dada pela equação (3), anexo4. A Figura 5, anexo 4, mostra a cinética de adsorção a 333 K e 25 MPa, expresso em forma de massa acumulada de óleo buriti adsorvido em  $\gamma$ -alumina em função do tempo. Pode observar que o óleo de buriti solúvel em CO<sub>2</sub> supercrítico tem sido continuamente adsorvido no leito fixo de  $\gamma$ -alumina, até saturação, confirmada por um linha plana na Figura 5, anexo 4. A Tabela 2, anexo 4, mostra a capacidade de  $\gamma$ -alumina para absorver óleo buriti utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como gás transportador a 25 MPa e 333 K e  $\gamma$ -alumina em 0,1013 MPa e 333 K utilizando métodos tradicionais. Os resultados mostram que a capacidade de  $\gamma$ -alumina obtida em ambos os métodos são muito próximos, que corrobora para afirmar esta metodologia para medir a absorção de óleos vegetais em dióxido de carbono supercrítico. A capacidade de  $\gamma$ -alumina para adsorver óleo buriti como foi investigada por meio de uma isotérmica de Freundlich como mostrado na Figura 6, anexo4. Os resultados experimentais mostram que a capacidade de  $\gamma$ -alumina aumenta com o aumento da pressão, mostrando um máximo de cerca de 82,424 mg Óleo Buriti/g  $\gamma$ -Alumina a 25 MPa. Isto é devido ao fato da solubilidade de óleos vegetais em CO<sub>2</sub> supercrítico aumentar a altas pressões. A Tabela 2, anexo 4, mostra a capacidade do adsorvente  $\gamma$ -alumina, e os valores de K e N.

#### 4.5 SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE BURITI ÓLEO (*Mauritia Flexouosa*, MART.) EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho são mostrados nas Figuras 2 e 3, do anexo 5, e os dados em comparação com as experiências realizadas para a solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico medida numa célula de equilíbrio pelo método estático a 25 MPa e 323 K na Tabela 1, do anexo 5, em todos os experimentos, a massa acumulada de buriti óleo versus tempo mostra um comportamento linear, que é a inclinação constante, o que é uma medida para a solubilidade do óleo buriti na fase gasosa.

##### 4.5.1 Influência da pressão

A influência da pressão do sistema sobre a solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico é mostrado na Figura 1, do anexo 5. Os resultados mostram que a solubilidade aumenta medida que aumenta a pressão do sistema, até que

a passagem da pressão, com um máximo de 25 MPa, mostrando um comportamento retrógrado. Isto está em concordância com os dados experimentais sobre a solubilidade de óleos vegetais em CO<sub>2</sub> supercrítico (França et al., 1999).

#### 4.5.2 Influência da Temperatura

A influência da temperatura sobre a solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico é mostrado na Figura 3, do anexo 5. Os resultados mostram que a solubilidade aumenta medida que aumenta a temperatura. Em geral, a solubilidade de óleos vegetais em dióxido de carbono supercrítico aumenta com o aumento da temperatura, que é uma função da densidade do solvente, a densidade depende das condições de estado (T, P); por outro lado, a temperatura tem um forte efeito sobre a pressão de vapor, o que faz esses efeitos competir, demonstrando, neste caso, que o efeito temperatura superou a densidade. A Tabela 1, do anexo 5, mostra os valores calculados para a solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico com o respectivo R-quadrado, uma medida para a qualidade dos dados experimentais, mostrando um mínimo de 0,88559 a 30 MPa. Isto é devido ao fato da solubilidade de óleos vegetais o dióxido de carbono supercrítico a pressões acima da pressão crítica, ter a ordem de magnitude  $10^{-1} \text{ g}_{\text{Óleo}}/\text{kgCO}_2$ , causando assim um incerteza sobre as medições experimentais. A tabela 1, do anexo 5, faz também uma comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho com os dados disponível para a solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico medido pelo método estático a 25 MPa e 323 K (Ruster et al., 2001), que está em boa concordância.

#### 4.6 DESSORÇÃO DE ÓLEO DE BURITI (*Mauritia Flexouosa*, MART.) EM $\gamma$ -ALUMINA UTILIZANDO CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

Os experimentos de dessorção de  $\gamma$ -alumina carregado com óleo de buriti usando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente foram realizados a 20 e 25 MPa, 323 K, e taxa de fluxo de solvente  $Q_{\text{CO}_2}=10,6 \text{ L/min}$ . A cinética de dessorção é mostrado na Figura 2, anexo 6. Os resultados experimentais mostram que o dessorção taxa aumenta à medida que a pressão aumenta, mostrando uma recuperação máxima de 8,53% [p.] a 25 MPa, e que o dióxido de carbono supercrítico é capaz de recuperar buriti óleo adsorvido em  $\gamma$ -alumina. A Tabela 2, anexo 6, mostra a capacidade do  $\gamma$ -alumina utilizada nas

experiências de dessorção utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente e a massa total de óleo de buriti dessorvido.

#### 4.7 ADSORÇÃO DE ÓLEO DE BURITI (*Mauritia Flexouosa*, MART.) EM $\gamma$ -ALUMINA USANDO CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

As experiências de adsorção de óleo buriti em  $\gamma$ -alumina, utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como gás veículo foram realizadas a 15, 20, e 25 MPa, 323 K, e taxa de fluxo de solvente  $Q_{CO_2} = 10$  L/min. As curvas de adsorção foram usadas para correlacionar o tipo de isotermas de Freundlich constantes, dada pela equação (3). A Figura 5, do anexo 7, mostra a cinética de adsorção a 323 K e 25 MPa, expresso em forma de massa acumulada de óleo buriti adsorvido em  $\gamma$ -alumina em função do tempo. Pode observar-se que o óleo de buriti solúvel em CO<sub>2</sub> supercrítico tem sido continuamente adsorvido no leito fixo de  $\gamma$ -alumina, até saturação, confirmada por uma linha plana na Figura 5, do anexo 7. A capacidade de  $\gamma$ -alumina para adsorver óleo buriti como tem sido investigada por meio de um tipo de Freundlich isotérmica, como mostrado na Figura 6. Os resultados experimentais mostram que a capacidade de  $\gamma$ -alumina aumenta à medida que a pressão aumenta, mostrando um máximo de aproximadamente 82,424 mg<sub>Buriti</sub>/g $\gamma$ -Alumina até 25 MPa. Isto é devido ao fato de que a solubilidade de óleos vegetais em CO<sub>2</sub> supercrítico aumenta com pressões mais elevadas.

#### 4.8 SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE BURITI (*MauritiaFlexouosa*, MART.) EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho são mostrados nas Figuras 1 e 2, anexo 8, os dados em comparação com as experiências realizadas para a solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico medida numa célula de equilíbrio pelo método estático a 25 MPa e 323 K na Tabela 1.

A Figura 1 mostra a massa cumulativa de buriti óleo versus tempo para todo o estado investigado (condições de P e T). Os resultados mostram um comportamento linear para todos os experimentos. A inclinação é constante, que é uma medida para a solubilidade do óleo buriti na fase gasosa.

A Figura 2, anexo 8 mostra a influência da pressão do sistema sobre a solubilidade do óleo de buriti em o dióxido de carbono supercrítico. Os resultados

mostram que a solubilidade aumenta à medida que a pressão do sistema aumenta, até que a passagem da pressão, com um máximo de 25 MPa, mostrando um retrógrado comportamento. Isto está em concordância com os dados experimentais sobre a solubilidade do vegetal óleos, em dióxido de carbono supercrítico (França et al., 1999). A Tabela 1 mostra a computadorizada Os valores para a solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico com o respectivo R, uma medida para a qualidade dos dados experimentais, mostrando um mínimo de 0,88559 a 30 MPa. Isto é devido ao fato de a solubilidade de óleos vegetais em dióxido carbono supercrítico a pressões acima da pressão crítica tem a ordem de grandeza  $10^{-1}$  g<sub>Óleo</sub>/kgCO<sub>2</sub>. A Tabela 1, do anexo 8, faz também um comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho com os dados disponíveis para o solubilidade do óleo de buriti em dióxido de carbono supercrítico, medida pelo método estático a 25 MPa e 323 K (Ruster et al., 2001), o que está em boa concordância.

#### 4.9 A NOVA METODOLOGIA APLICADA PARA ADSORVENTES UTILIZANDO FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

As experiências de adsorção de óleo de buriti em  $\gamma$ -alumina utilizando CO<sub>2</sub> como gás supercrítico foram realizadas a 25 MPa e 333 K, e taxa de fluxo de solvente Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10,6 L/min. A Figura 2, do anexo 9, mostra a dissolução através de adsorção na cinética a 333 K e 25 MPa expressa sob a forma de massa acumulada de óleo buriti adsorvido em  $\gamma$ -alumina versus tempo. Pode ser observou-se que o óleo de buriti solúvel em CO<sub>2</sub> supercrítico tem sido continuamente adsorvido na leito fixo de  $\gamma$ -alumina, até saturação, confirmado por uma linha plana na Figura 2, anexo 9. A capacidade de  $\gamma$ -alumina e os biomateriais para adsorver óleo buriti como foi mostrado na Figura 3, anexo 9.

O resultados mostram que apenas  $\gamma$ -alumina tem propriedades adsorventes para adsorver seletivamente óleo de buriti, como a massa de óleo de buriti adsorvido dentro das partículas secas de sementes de buriti e carvão de sementes de buriti ponderadas por métodos gravimétricos estava perto de zero após o processo de adsorção utilizando dióxido de carbono supercrítico como gás de transporte.

A Tabela 2, anexo 9, mostra a capacidade de  $\gamma$ -alumina para absorver óleo de buriti utilizando CO<sub>2</sub> como gás supercrítico a 25 MPa e 333 K e  $\gamma$ -alumina em 0,1013 MPa e 333 K utilizando métodos tradicionais. Os resultados mostram que a capacidade

de  $\gamma$ -alumina obtida em ambos os métodos são muito perto, o que corrobora para firmar este método serve para medir as propriedades adsorventes de biomateriais.

## CAPITULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente trabalho os dados experimentais de solubilidade medidos pelo método dinâmico reproduziram resultados próximos aos medido pelo método estático, corroborando para afirmar, que a metodologia usada é viável para medir a solubilidade do óleo vegetais em fluidos supercríticos, para todas as isotérmicas. A solubilidade do óleo de buriti na fase gasosa aumenta como aumento da pressão. Para todas as isóbaras, a solubilidade do óleo de buriti na fase gasosa diminui, quando a temperatura aumenta. Além disso, os dados de solubilidade apresentados neste trabalho estão em acordo com a solubilidade de óleos vegetais em CO<sub>2</sub> supercrítico relatados na literatura.

A composição físico-química e caracterização química do óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart.) obtida através do processamento de frutas em Buriti *in Natura* seguido de extração com fluido supercrítico estão de acordo com dados relatados na literatura.

Os dados experimentais mostram que a massa acumulada de óleo de buriti em função do tempo, coletado na unidade de amostragem após a saída da coluna de adsorção, a 15, 20 e 25 MPa para as isotermas 333 K aumenta continuamente, atingindo um valor máximo, confirmada por uma linha reta.

A adsorção cinética a 333 K e 25 MPa mostra que o óleo solúvel de buriti em CO<sub>2</sub> supercrítico tem sido continuamente adsorvido no leito fixo de  $\gamma$ -alumina até à saturação. O modelo cinética de adsorção proposto previu muito bem os dados experimentais dentro dos erros experimentais absolutos de cerca de 7% . Além disso, o modelo de ordem cinética de pseudo-primeira descrito pela equação de Lagergren e calculado pela equação[20] do artigo 3 mostram bem os dados experimentais de adsorção cinéticos, confirmadas pelo valor calculado para o coeficiente de regressão (R<sup>2</sup>) de 0,96388.

A capacidade de adsorção do óleo de Buriti em  $\gamma$ -alumina investigada mostrou que aumenta à medida que aumenta a pressão, mostrando um máximo de aproximadamente 82,424 mg Buriti óleo/g  $\gamma$  Alumina a 25 MPa. Além disso, os resultados mostram que a capacidade de equilíbrio de óleo de buriti na  $\gamma$ -alumina obtido em ambos os métodos (tanto estático como dinâmico), são muito próximos, contribuindo para afirmar que esta metodologia pode ser usada para medir as

propriedades adsorventes quando a matriz sólida é rica em solutos facilmente extraível de biomateriais no caso de sementes e polpa ricos de lipídios e confirmar a cobertura monocamada de Buriti na  $\gamma$ -alumina.

Os dados experimentais mostram que a concentração de anti-oxidante têm uma tendência a aumentar durante a adsorção supercrítica. Observou-se que concentrações de anti-oxidantes são mais elevadas a 25 MPa em comparação com os valores medidos a 20 MPa.

As frações ricas em anti-oxidantes podem ser obtidas na coluna de adsorção de saída (condensados), mostrando 2,0 vezes o enriquecimento em 20 Mpa e 6,5 vezes o enriquecimento a 25 MPa, confirmando que esta metodologia é viável para se concentrar anti-oxidantes a partir de Buriti óleo com a vantagem de que nenhuma transformação química ocorre durante o processo.

Sugere-se um estudo que viabilize a automação da válvula de controle, para estabilizar a vazão do solvente e a pressão na Planta de Extração, para evitar as flutuações que podem comprometer a precisão dos dados experimentais.

Otimizar o equipamento de equilíbrio desenvolvido para melhorar a desorção supercrítica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, S. P; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M. & RIBEIRO, J.F. **Cerrado: species.** 1998.

AMBROGI, A; CARDERELLI, D. A; EGGERS, R.. Separation of natural colorants using a combined high pressure extraction-adsorption process. *Lat. Am. appl. res.*, v. 33, p. 323-326,2003.

AMBROSE, D.; CHIASSE, N. B. Vapour Pressures and Critical Temperatures and Critical Pressures of Some Alkanoic Acids: C-1 to C-10. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 19, p. 505-519, 1987.

ANDERKO, A.; Equations of State for the Modelling of Phase Equilibria. **Fluid PhaseEquilibria**, v.61, p. 145-225, 1999.

ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction of pupunha (*Guilielma speciosa*) oil in a fixed bed using CO<sub>2</sub>-**Brazilian J. Chem. Engineering** v. 17, p. 297, 2000.

ARAÚJO, M.E.; MACHADO, N.T.; MEIRELES, M.A.A. Modeling of Soybean Oil Deodorizer Distillates + Supercritical Carbon Dioxide using the Peng-Robinson EOS. *Industrial & Engineering Chemistry Research* v.40, p.1239-1243, 2001.

BAHARIN, B.S; K.ABDUL RAHMAN; M.I.ABDUL KARIM; T.OYAIZU; K.TANAKA; Y.TANAKA; S.TAKAGI. Separation of palm carotene from crude palm oil by adsorption chromatography with a synthetic polymer adsorbent. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75 (3), p. 399-404,1998.

BAHARIN, B.S.; R.A.LATIP; Y.B.CHE MAN; R.ABDUL RAHMAN. The effect of carotene extraction system on crude palm oil quality, carotene composition, and carotene stability during storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.78, p. 851-855, 2001.

BARTLE, K. D.; CLIFFORD, A.; SHILSTONE, F. G. Estimation of Solubilities in Supercritical Carbon Dioxide: A Correlation for the Peng-Robinson Interaction Parameters. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 5, p. 220-225, 1992

BOBBIO, F. O.; **Química do processamento de alimentos**. 2 ed. São Paulo: Varela, 1992.

BOHORQUEZ, J.A; Monografia sobre *Mauritia Flexuosa* L.f.In: Simpósio Internacional sobre plantas de Interesse Economico de La Flora Amazonica. Informes de Conf. Cursos e Reuniones n 93, IICA, Turrialba, p. 233-244, 1976.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **The Journal of the American Chemical Society**. v. 60, p. 309 - 319, February, 1938.

BRUNNER, G; *Gás Extraction: An totroduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*, **Steinkopff Springer Verl.** Darmstadt New York, p.387, 1994.

BRUNNER, G; Mass transfer from solid material in gás extration. **Berichte der Bunsengesellschaft Phys. Chem.** V. 88, p. 887-891,1984.

BRUNNER, G,: *Stofftrennung mit überkritischen Gasen ( Gasextraktion)*,Chemie Ingenieur Technik, v. 59, p. 12-22, 1987.

C.K.OOI; Y.M.CHOO; S.C.YAP; Y.BASIRON; A.S.H.ONG. Recovery of carotenoids from palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 71, p. 423-426, 1994.

CABRAL, F. A.; MEIRELES PETENATE, M. A. A. Modelagem matemática para um extrator de leite fixo para óleos essenciais. In: **XVII Encontro sobre Escoamento em meios Porosos**, Nova Friburgo, RJ, 1990.

CARNEIRO, THEÍDES BATISTA.; **Frutas e polpa desidratada Buriti (*Mauritia Flexuosa Mart*) aspectos físicos,químicos e tecnológicos**. Revista Verde de Agroecologia e desenvolvimento Sustentável, 1981.

CAVALCANTE, P. B.; **Frutas comestíveis da Amazônia**. 6 ed. Belém: CNPq/Museu Paraense Emílio Goeldi, p.279, 1996.

CAVALCANTE, PAULO B.; **Frutas comestíveis da Amazônia**. 5. ed. Belém: CEJUP/

CÍNTIA S.G. KITZBERGER; RODRIGO H. LOMONACO; ELIANE M.Z. MICHIELIN; LEANDRO DANIELSKI; JEFERSON CORREIA; SANDRA R.S. FERREIRA. Supercritical fluid extraction of shiitake oil: Curve modeling and extract composition. *Journal of Food Engineering* v.90, p. 35–43, 2009.

CIOLA, R. Fundamentos da fatálise. São Paulo: Editora Moderna- U SP, 1981.

CNPq. Museu Paraense Emílio Goeldi, 1991.

COSTA, D.S. **Análise do processo de hidrolise enzimática dos óleos de polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*) e de semente de maracujá (*Passiflora edulis*) com lipase de *Cândida Rugosa*** – Belém. Dissertação de Mestrado (Curso de Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2003.

CUNHA, M. A. E.; FRANÇA, L.F.; ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T. Adsorption of Buriti Oil (*Mauritia Flexuosa*, Mart.) in  $\gamma$ -Alumina Adsorbents in Supercritical CO<sub>2</sub>. In: VII European Meeting on Supercritical Fluids, 2010, Graz (Austria)

D.DARNOKO; MUNIR CHERYAN. Carotenoids from red palm methyl esters by nanofiltration. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83 (4), 2006, 365-370

DANIELA SCHLEMMER; E. R. DE OLIVEIRA; M. J. ARAÚJO SALES. Polystyrene/thermoplastic starch blends with different plasticizers. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 87, Number 3, March, 2007.

DEBENEDETTI, P. G.; REID, R. C. Binary Diffusion in Supercritical Fluids. **AIChE J**, v. 32, p. 2034, 1986.

DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated, (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, v. 106, p. 213-282, 1995.

DONADIO, S., CARRANO, L., BRANDI, L., SERINA, S., SOFFIENTINI, A., RAIMONDI, E., MONTANINI, N., SOSIO, M., GUALERZI, C.O. 2002. Targets and assays for discovering novel antibacterial agents. *J. Biotechnol.* 99, 175\_/185.

DUDROW, F. A. Deodorization of Edible Oil. **JAOCs**, v. 60 , n. 2, p. 272-274, 1983.

DUTRA DE OLIVEIRA. J. E. MARCHINI. J.S. **Ciências Nutricionais**. São Paulo: Sarvier, p. 402, 1998.

ESQUIVEL, M. M., BERNARDO-GIL, M.; KING, M. B. Mathematical Models for Supercritical Extraction of Olive Husk oil. **J Supercritical Fluids**, n.16, p. 43-58. 1999.

F. F. M. AZEVEDO; M. A. E. CUNHA; R. F. NEVES; L. F. FRANÇA; M. E. ARAUJO; N. T. MACHADO. Enriching of Carotenes from Palm Oil by Batch Adsorption and Supercritical CO<sub>2</sub> Desorption. *International Review of Chemical Engineering, Rapid Communications*, Vol. 3 Nº. 3, May 2011,.

FARIAS, LÊNIO JOSÉ GUERREIRO DE, COSTA, CRISTINE MARIA LEAL, (COODS). **Tópicos Especiais em Tecnologia de Produtos Naturais**. Belém UFPA, NUMA, POEMA, p. 302, IL (Série Poema; N, 7), 1998.

FEIST, R.; SCHNEIDER, G. M. **Determination of Binary Diffusion Coefficients of Benzene, Phenol, Naphthalene and Caffeine in Supercritical Carbon Dioxide Between 308 and 333 K in the Pressure Range 80 to 160 Bar with SFC**. *Sep. Sei. Technol.* v. 17, p. 261-270, 1982.

FERNANDES, A. C. S.; ALMEIDA, C. A.; ALBANO, F.; LARANJA, G. A. T.; FELZENSZWALB, I.; LAGE, C. L. S.; DE SÁ, C. C. N. F.; MOURA, A. S.; KOVARY, K.; *J. Nutr. Biochem.* p. 13, 411, 2002.

- FORSTER, A.; HARPER, A. J. Physical Refining. **JAACS**, v. 60 v.2, p. 265-271, 1983.
- FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Modelling of the extraction of oil from dendê (*Elae guineensis*) pressed fibers using supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Supercritical Fluids* 18, 35, 2000.)
- FRANCA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. *Journal of Supercritical Fluids*, v.14, p. 247–256, 1999..
- FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti, *Mauritia flexuosa*, a fruit of the amazon region. **J. Supercritical Fluids**, v. 14 , n. 3, p. 247, 1999.
- FUNAZUKURI, T.; ISHIWATA, Y.; WAKAO, N. Predictive Correlation for Binary Diffusion Coefficients in Dense Carbon Dioxide. **AIChE J.** v. 38, p. 1761-1767, 1992.
- GÃHRS, H. J. High Pressure Extraction. Increase of Range of Applications by Use of Multicomponent Gaseous Solvent. **Chem. Eng. Sei.** v. 8, p. 1-7, 1985.
- GAZEL FILHO, A. B.; LIMA, J. A. de S. O buritizeiro (*mauritia flexuosa* L.) e seu potencial de utilização. Macapá: Embrapa Amapá, **2001**.
- GOMIDE, R. **Operações de transferência de massa (Destilação)**, v. 4. São Paulo (SP): Editora Reynaldo Gomide, 1988.
- GONÇALVES, A. C. S; MARTINS, L. H. S. **Acerola e tomate: Caracterização físico-química e formulação de néctar misto** - Belém Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia Agroindustrial, com ênfase em alimentos) – Universidade Estadual do Pará, Belém, 2006.
- GOULDING, M.; SMITH, N., 2007. Palms: Sentinels for Amazon Conservation. Missouri Botanical Garden Press, St. Louis, MO.

GUNSTONE, F.D. **Fatty acid and lipid chemistry**. Londres, Blackie Acad. Prof., p.1-86, 1996.

H. Sovová; Z. Marie; V. Miroslav; S. Karel, Solubility of two vegetable oils in supercritical carbon dioxide, *J. Supercritical Fluids*, v. 20 p.15–28, 2001.

HALVORSEN, J. D.; MAMMEL, W. C. JR.; CLEMENTS, L. D. Density Estimation for Fatty Acids and Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition. **JAACS**, v. 70 n. 9, p. 875-879, 1993.

HANNAY, J.B.; HOGARTH, J. On the solubility of solids in gases. **Proc. Roy. Soc.**, London, v. 29, p. 324-326, 1879.

HENDLER, S. S. **A enciclopédia de vitaminas e minerais**. Tradução de outras Palavras Consultoria. Rio de Janeiro: Campus, p. 576, 1994.

HINES, A.L.; MADDOX, R.N. **Mass transfer - fundamentals and applications**. Prentice-Hall (Englewood Cliffs, N.J.) **1985**.

J.A. DURÃES; A.L. DRUMMOND; T.A.P.F. PIMENTEL; M.M. MURTA; F.D.A S. BICALHO; S.G.C. MOREIRA, M.J.A. SALES. *European Polymer Journal*, Vol. 42, Issue 12, p. 3324-3332, december 2006.

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

JOSÉ G. R. MARIATH; MAGNOLIA C. C. LIMA; LEONOR M. P. SANTOS. Vitamin A activity of buriti (*Mauritia vinifera* Mart) and its effectiveness in the treatment and prevention of xerophthalmia. *Am J Clin Nutr.*; v. 49, p. 849-53, 1989.

KELLER , G.E.; ANDERSON, R.A.; YON, C.M. **Adsorption - handbook of separation process technology**. c. 12, p. 645 - 696. USA: A Wiley - Interscience Publication. John Wiley and Sons. Inc., 1987.

KESTIN, J; LEIDENFROST, W. The effect of pressure on the viscosity of N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mixtures. **Physica**, v. 25, p. 525-536, 1959.

KRUKONIS, V.; BRUNNER, G.; PERRUT, M. Industrial Operations with Supercritical **Fluids**: Current Process and Perspectives on the Future. **Int Symp. on Supercritical Fluids**. STRASBOURG, 3, 1994, France. *Proceedings*. França: [s. n.], V. 1, p. 1-8, 1994..

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, vol. 24, Handlingar, p. 1–13, 1998.

L. L. YOU; B. S. BAHARIN; S. Y. QUEK; M. A. ABDULLAH; S. TAKAGI. Recovery of Palm Carotene from Palm Oil and Hydrolyzed Palm Oil by Adsorption Column Chromatography. *Journal of Food Lipids*, v.9, n.2, 87-93, 2002.

L. L. YOU; B.S. BAHARIN; Y.B. CHE MAN; S. TAKAGI. Effect of Degumming Process on Chromatographic Separation of Carotenes from Crude and Degummed Palm. *Journal of Food Lipids*, v.8, n.1, p. 27-35, 2001.

LIONG, K. K.; WELLS, P. A.; Foster, N. R. Diffusion in Supercritical Fluids. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 4, p. 91-108, 1991.

LIONG, K. K.; WELLS, P. A.; PÓSTER, N. R. Diffusion of Fatty Acids Esters in Supercritical Carbon Dioxide. **Ind. Eng. Chem. Rés.** V. 31, p. 390-399, 1992.

LUYBEN, W. L.; WENZEL, L. A. **Chemical Process Analysis. Mass and Energy Balances**. Printice Hall, New Jersey, 1988.

M. A. E. CUNHA; C. C. BATISTA; S. P. FREITAS; L. F. FRANÇA; M. E. ARAÚJO; N. T. MACHADO. Solubility of Buriti Oil (*Mauritia Flexuosa*, Mart.) in Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Methods and EOS Modeling. *International Review of Chemical Engineering, Rapid Communications*. Vol. 3 N<sup>o</sup>. 3, p. 331-339, May 2011.

MACHADO, N.T. **Fractionation of Palm Fatty Acid Distillates in Countercurrent Columns Using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent**. Hamburg, 1998. Tese (Doutorado), Technische Universität Hamburg-Harburg, Germany, 1998.

MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, Z. L.; WHITE, T. M.; HARTEL, R. Solubility of Fatty Acids in Supercritical Carbon Dioxide. **JAACS**, v. 69, n. 11, p. 1069-1076, 1992.

MAJEWSKI, W.; MENGAL, P.; PERRUT, M.; ESCALARD, J. P. Supercritical Fluid Fractionation of Butter Oil. In: RIZVI, S. S. H., **Blackie Supercritical Fluid Processing of Food & Biomaterials**. Glasgow : Glasgow, p. 123-132, 1994.

MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A. R.; ROSA, P. T. V.; MARQUES, M. O.M.; MEIRELES, M. A. A. Multicomponent Model to Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide. **Ind. Eng. Chem. Res**, n 42, p. 1057-1063, 2003

MAYA MANZI; OLIVER T. COOMES. Managing Amazonian palms for community use: A case of aguaje palm (*Mauritia flexuosa*) in Peru. *Forest Ecology and Management*, v. 257, p. 510–517, 2009.

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. Supercritical Fluid Extractions. **Principles and Practice**. 2nd Edition,, Boston: Butterworth-Heinemann,, 1994.

MCKETTA, J. J. Encyclopedia of Chemical Processing and Design. **Unit Operations Handbook,v.I**, Maree Dekker, 1990.

McVaugh) en la Amazonia peruana. Mirigraf, Lima.

MEIER, U.; GROSS, F.; TREPP, C. High pressure phase equilibrium studies for the carbon dioxide/-tocopherol (vitamin E) system., **The Journal of Supercritical Fluids**, v.92, p. 289-302, 1994.

MENG-HAN CHUANG; GERD BRUNNER. Concentration of minor components in crude palm oil. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.37, n. 2, 151-156, 2006

MOREIRA, R.F.P.M.; PERUCH, M.G.; NUHNEN, N.C. Adsorption of textile dyes on alumina equilibrium studies and contact time effects. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 15, n. 01, p. 21 -28, march 1998.

NAGAHAMA, K.VLE. Measurements at elevated pressures for process development. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 116, p. 361-372, 1996.

NEVES, M.C.D. et al. Fantasies, myths and fallacies in modern physics teaching: the case of the 3 "R" (radioactivity, relativity, red-shifts). *Ciências Exatas e Naturais*, Guarapuava, v. 1, n. 2, p. 103-110, jan./jun. 2000.

NOUREDDINI, H; TEO, B. C; CLEMENTS, L. D. Viscosities of Vegetables Oils and Fatty Acids. *JAACS* , V. 12, p. 1889-1191, 1992.

OETTERER, MARÍLIA ; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. ; SPOTO, MARTA HELENA FILLET . *Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 1. ed. Barueri: Manole, v. 1. P. 611, 2006.

OU, B.X, M. Hampsch-Woodill, R.L. Prior, Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* v.49 p.4619–4626, 2001.

PENA, R.S. **Contribuição ao estudo da adsorção de cátions por alumina ativada**. São Paulo - SP, 2000. 160p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo.

PEREIRA, P. J.; GONÇALVES, M.; COTO, B.; GOMES DE AZEVEDO, E.; NUNES DA PONTE, M. Phase equilibria of CO<sub>2</sub> + DL-Tocopherol at temperatures from 292 K to 333 K and pressures up to 26 Mpa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 91, p. 133-143, 1991.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Chemical engineers' handbook**.5<sup>th</sup> edition. Tokyo (Japan): McGraw-Hill Kogakusha, 1973.

PERUCH, M.G.B. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada.** Dissertação (mestrado em engenharia química) - Centro *Tecnológico*, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC, 1997.

PILAT, S.; GOLLEWICZ, M. **Method of separating high molecular weight mixtures.** US-Patent N° 2188013, 1940.

PIMENTEL, C. V. M. B.; FRANCKI, V. M.; GOLLÜCKE, A. P. B. **Substâncias bioativas em alimentos funcionais.** São Paulo: Varela, 2005.

PINTO, G. P. O. **Óleo de Andiroba.** Boletim Técnico do Instituto Agronômico Norte. v. 31, p. 119, 1956.

PINTO, N. E.N. P. **Avaliação do óleo residual presente no rejeito industrial de fibras de dendê (*Elaeis guineensis*, Jacq.): Quantificação de pró-vitamina A e E, e ácidos graxos** - Belém. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, 1997.

R.A.LATIP; B.S.BAHARIN; Y.B.CHE MAN; R.ABDUL RAHMAN. Evaluation of different types of synthetic adsorbents for carotene extraction from crude palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.78, n.8, p.1277-1282, 2001.

REBER, G. **Extraction of Oils from Palm Fruits Using Supercritical Carbon Dioxide.** Diplom Arbeit, UFPA/TUHH, 1997.

REINALDO IMBROZIO BARBOSA; ARTUR DALTON LIMA; MOISÉS MOURÃO JR. Biometria de frutos do buriti (*Mauritia flexuosa* L.f. - Arecaceae): estimativas de produtividade de polpa e óleo vegetal em uma área de savana em Roraima. Internal Report. INPA, MCT, 2009.

RICHLET, H. J.; KNAULT, J. Marketing and Economics of Oleochemicals in Western Europe. *JAACS*, v. 61 n 2, p. 160-175, 1984.

RODRIGUEZ, AMAYA, D. B.; **Latin American food sources of carotenoids.** Archivos Latino Americanos de Nutricion. Vol. 49. n° 1-s, 1999.

ROSSO, VERIDIANA V. DE; ADRIANA Z. MERCADANTE. Identification and Quantification of Carotenoids, By HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian Fruits. J. Agric. Food Chem., v.55, p. 5062-5072, 2007.

ROUILLARD, et al. **Composição cosmetic ou pharmaceutical que contem um extraio** do andiroba, New York. US-Patente N° 5.958.421,1999.

SCHWEITZER, P. A. **Handbook of Separation Techniques for Chemical** Scientific to Article 13(1) of Regulation (EC) No 1924/20061, EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA)2, 3 European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy, EFSA Journal 2010.

SERGIO A. SARAIVA; ELAINE C. CABRAL; MARCOS N. EBERLIN; RODRIGO R. CATHARINO. Amazonian Vegetable Oils and Fats: Fast Typification and Quality Control via Triacylglycerol (TAG) Profiles from Dry Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight (MALDI-TOF) Mass Spectrometry Fingerprinting. . J. Agric. Food Chem., v. 57, p. 4030–4034, 2009.

SHANLEY, P.; CYMERYYS, M.; GALVÃO, J. **Frutíferas da mata da vida amazônica.** Belém, 1998. p. 61 a 65.

SHANLEY, P.; CYMERYYS, M.; GALVÃO, J. **Frutíferas da mata da vida amazônica.** Belém. p. 61-65, 1998.

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

SHANTHA, N. C. Gás chromatography of fatty acids. **Journal of Chromatography.** n. 624, p. 37-51, 1992.

SHULTZ, E.; VOLLBRECHT, H. R.; SANDNER, K.; SAND, T.; MUHLNICKEL, P. **Method of extracting the flavoring substances from the vanilla capsule.** US-Patent N° 4470927, 1984.

SIMONE M. SILVA; KLICIA A. SAMPAIO; THIAGO TAHAM; SILVANA A. ROCCO; ROBERTA CERIANI; ANTONIO J. A. MEIRELLES. Characterization of Oil Extracted from Buriti Fruit (*Mauritia flexuosa*) Grown in the Brazilian Amazon Region. *J Am Oil Chem Soc* . v. 86, p. 611–616, 2009.

SOVOVÁ, H.; Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> - I. Modeling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, p. 409-414, 1994.

ST AGE, H. The Physical Refining Process. **JAOCs**, v. 62, n. 2, p. 299-308, 1985.

TAN, C.; LIOU, D. Modeling of Desorption at Supercritical Conditions, **ALChE J.**, v. 35, n 6, p. 1029-1031, 1989.

TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL S.; LAMARDO, L.C. A.; CAMPOS, N. C.; JORGE, L. I. F.; GONZALEZ,E. **Composição química e estudo anatômico dos frutos de buriti do Município de Buritizal, Estado de São Paulo.** Revista do Instituto Adolfo Lutz, v.62, n.3, p. 227-232, 2003.

THOMASON, T. B.; Modell, M. Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes. Harzardous Waste, **JAOCs**, v. 1, n. 4, p. 453-467, 1984.

TREYBAL. Liquid-liquid contacting in unbaffled agitated wessels, *AICHe, J.* v.19, p.304-312, 1973..

VILLACHICA, H.L.; El cultivo del camu-camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.)). 1996.

VITZTHUM, O.; HUBERT, P. **Process for the manufacture of caffeine-free black tea.** US-Patent N° 4167589, 1979.

WILLIAMS, D. F.; Extraction with Supercritical Gases. **Chem. Eng. Sei.** Ed 36, v. 11, p. 1769-1788, 1981.

YANG, C.-W.; PENG, C.-L.; DUAN, J.; CHEN, Y.-Z.; Bot. Bull. Acad. Sin., v. 43, p. 181, 2002.

YOSHITERU, A.; Other Oleochemical Uses: Palm Oil Products. **JAOCs**, v. 62, n. 2, p. 456-458, 1985.

YU, Z. R.; SINGH, B.; RIZVI, S.H.; ZOLLWEG, J.A. Solubilities of Fatty Acids, Fatty Acids Esters, Triglycerides, and Fats and Oils in Supercritical Carbon Dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 7, p. 51-59, 1994.

ZANATTA, C.F.; M. MITJANS; V. URGATONDO; P.A. ROCHA-FILHO; M.P. VINARDELL. Photoprotective potential of emulsions formulated with Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) against UV irradiation on keratinocytes and fibroblasts cell lines. Food and chemical Toxicology, Volume 48, Issue 1, p, 70-75, January 2010.

ZANATTA, CINTHIA FERNANDA; VANESSA UGARTONDO; MONTSERRAT MITJANS; PEDRO A. ROCHA-FILHO; MARÍA PILAR VINARDELL.; Low cytotoxicity of creams and lotions formulated with Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) assessed by the neutral red release test. Food and chemical Toxicology, Volume 46, Issue 8, 2776-2781, August 2008.

ZOSEL, K. **Process for recovering caffeine**. US-Patent N° 3806619, 1974.

## **ANEXOS**

**ANEXO 1**

**SUPERCritical ADSORPTION OF BURITI OIL (*Mauritia Flexousa*, MART.) IN  $\gamma$ -ALUMINA: A METHODOLOGY FOR THE ENRICHING OF ANTI-OXIDANTS**

THE JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS , 2012

Volume 66, Pages 181–191, June 2012.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## The Journal of Supercritical Fluids

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/supflu](http://www.elsevier.com/locate/supflu)



# Supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in $\gamma$ -alumina: A methodology for the enriching of anti-oxidants

M.A.E. Cunha<sup>a</sup>, R.F. Neves<sup>a</sup>, J.N.S. Souza<sup>b</sup>, L.F. França<sup>b</sup>, M.E. Araújo<sup>a</sup>, G. Brunner<sup>c</sup>, N.T. Machado<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Separation Processes and Applied Thermodynamic Faculty of Chemical Engineering-UFPA, Rua Augusto Corrêa No. 1, CEP: 66075-900, Belém-Pará, Brazil

<sup>b</sup> Faculty of Food Engineering-UFPA, Rua Augusto Corrêa No. 1, CEP: 66075-900, Belém-Pará, Brazil

<sup>c</sup> Arbeitsbereich Thermische Verfahrenstechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg, Eißendorfer Straße 38, PLZ 23045 Harburg – Hamburg, Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 30 July 2011

Received in revised form 31 October 2011

Accepted 31 October 2011

#### Keywords:

Adsorption

Buriti oil

Langmuir isotherm

Supercritical CO<sub>2</sub>

### ABSTRACT

In this work, enriching of anti-oxidants has been systematically investigated by supercritical adsorption process. The adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) has been determined experimentally by the method of frontal analysis in columns packed with  $\gamma$ -alumina at 15, 20, and 25 MPa, 333 K, and solvent flow rate of  $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min, using an assemble of coupled columns of 81 cm<sup>3</sup>, adopted to be used as an adsorption cell. The oil of buriti has been physical–chemically characterized according to AOCS official methods in terms of acid, saponification, peroxide and iodine values, refraction index, density and viscosity. Chemical composition of buriti oil in terms of fatty acid esters has been performed by GC and anti-oxidants activity by the method of free radical capture (DPPH). The adsorbent was characterized by X-ray fluorescence, X-ray powder diffraction, electron scanning microscopy, particle and pore size distribution, particle porosity and specific area. A material balance has been performed on the adsorption column to compute the cumulative mass of adsorbing species in  $\gamma$ -alumina on supercritical adsorption process by applying a pseudo-first order kinetic model as well as an integral kinetic model. The influence of pressure on the supercritical adsorption has been investigated by analyzing the mass transfer performance. A Langmuir type isotherm has been used to model the experimental adsorption data.

The results show that adsorbent capacity increases with pressure, showing a maximum of 99.486 mg<sub>Oil</sub>/g <sub>$\gamma$ -alumina</sub> at 25 MPa. In addition, the concentration of anti-oxidant shows a tendency to increase during the course of supercritical adsorption and with increasing system pressure. Fractions rich in anti-oxidants could be obtained at adsorption column outlet, showing a 2.0 fold enriching by 20 MPa and a 6.5 fold enriching by 25 MPa approximately, corroborating to assert this methodology as feasible to concentrate anti-oxidants from buriti oil. The supercritical adsorption of buriti oil fat soluble compounds in  $\gamma$ -alumina using carbon dioxide as solvent may be applied as an alternative method for the enriching of anti-oxidants.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

A key challenge for the development of local communities in the Amazon region retains on its capacity and ability to promote proper ways of managing socio-economically the huge biodiversity, particularly its biomaterials, including native palm species [1], by applying appropriate technologies and or development of processes. Among these, buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart), a native palm growing in and near swamps as well as seasonally flooded areas along rivers and forests on the Amazon region [2], seems to be one of the most commercially attractive because of its high concentration of carotenes [3–5], effectiveness on the treatment and prevention

of xerophthalmia [6], use as a natural plasticizer for starch [7], its absorption and photoluminescence optical properties [8], its low cytotoxicity in creams and lotions formulations [9], and photoprotective properties against UVA and UVB irradiation on cells [10], thus, showing a wide range of applications in the food and pharmaceutical industries. The fruits of buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart) have a hard, red and squamous shell covering a soft and oily dark-yellow to reddish pulp, containing between 20% and 30% (wt.) of a reddish oil with the highest concentration of carotenes in vegetable oils [3,11], and a white cellulosic layer between the pulp and seed [3], with an estimate annual average specific production of pulp and oil of  $0.79 \pm 0.23$  t ha<sup>-1</sup> and  $57.5 \pm 17.0$  kg ha<sup>-1</sup> respectively [12].

Despite the development of several processes to recover and concentrate lipid-soluble substances such as carotenes from vegetable oils by traditional methods, particularly from crude palm oil (CPO), degummed palm oil (DPO), palm fatty distillates (PFD)

\* Corresponding author. Tel.: +55 91 32017291; fax: +55 91 32017291.  
E-mail address: [machado@ufpa.br](mailto:machado@ufpa.br) (N.T. Machado).

**Nomenclature**

$a_p$	particle specific area [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ]
$d_i$	diameter of particle $i$ [ $\mu\text{m}$ ]
$d_p$	particle diameter [ $\mu\text{m}$ ]
$d_s$	Sauter diameter [ $\mu\text{m}$ ]
$m_{\text{Oil},(z=0,t)}$	mass of oil at the inlet of adsorption column [g]
$m_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}(z,t)}$	mass of oil in the unloaded adsorbent ( $\gamma$ -alumina) [g]
$m_{\text{Oil},\text{Fluid}(z,t)}$	mass of oil in the fluid phase through the adsorption column [g]
$m_{\text{Oil}}$	mass of weighted oil probe [g]
$q_i$	particle size distribution [%]
$t_B^{\text{deal}}$	ideal breakthrough time [min]
$t_s$	saturation time at the end of the mass transfer zone (MTZ) [min]
$y^*$	equilibrium oil solubility in SC $\text{CO}_2$ [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{Kg}_{\text{CO}_2}$ ]
$A$	absorbance [nm]
$C_{\text{Anti-oxidants}}$	concentration of anti-oxidants [ppm]
$C_{\text{Max}}$	Langmuir parameter (maximum adsorption capacity) [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{g}_{\gamma\text{-alumina}}$ ]
$H_{\text{Adsorbent,column}}$	height of adsorbent in the adsorption column [cm]
$K_L$	Langmuir parameter (free energy of adsorption) [ $\text{Kg}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{Oil}}$ ]
$K_S$	equilibrium constant [ $\text{g}_{\gamma\text{-alumina}}/\text{Kg}_{\text{CO}_2}$ ]
$K$	rate constant of pseudo-first order sorption [ $\text{min}^{-1}$ ]
$M_{2,0}$	mean surface diameter [ $\mu\text{m}$ ]
$M_{3,0}$	mean volume diameter [ $\mu\text{m}$ ]
$M_{3,2}$	mean surface area moment [ $\mu\text{m}$ ]
$M_{\text{Oil,Adsorbed}}(t)$	cumulative mass of oil adsorbed onto the $\gamma$ -alumina a time $t$ [g]
$M_{\text{Oil,Adsorbed}}$	total cumulative mass of oil adsorbed onto the $\gamma$ -alumina [g]
$M_{\text{Oil}}$	total accumulated mass of oil in condensates [g], mass of oil inside cylinder $C_1$ [g]
$M_{\gamma\text{-alumina}}$	mass of adsorbent [ $\text{g}_{\gamma\text{-alumina}}$ ]
$V$	volume of solution [ml]
$V_p$	average specific pore volume [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t)$	adsorbent capacity at time $t$ [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{g}_{\gamma\text{-alumina}}$ ]
$X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(z=0,t)$	adsorbent capacity at the inlet of adsorption column [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{g}_{\gamma\text{-alumina}}$ ]
$X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t_B^{\text{deal}})$	adsorbent capacity for ideal breakthrough curve [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{g}_{\gamma\text{-alumina}}$ ]
$X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t_s)$	adsorbent capacity for real breakthrough curve [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{g}_{\gamma\text{-alumina}}$ ]
$X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}^*$	equilibrium adsorbent capacity [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{g}_{\gamma\text{-alumina}}$ ]
$Y_{(z=0,t)}$	oil concentration in $\text{CO}_2$ at the inlet of adsorption column [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{l}_{\text{CO}_2}$ ]
$Y_{(z=L,t)}$	oil concentration in $\text{CO}_2$ at the outlet of adsorption column [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{l}_{\text{CO}_2}$ ]
$Y_{(z,t)}$	oil concentration in $\text{CO}_2$ through the adsorption column [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{l}_{\text{CO}_2}$ ]
$Y_{(z=0,t)}^*$	equilibrium oil/ $\text{CO}_2$ concentration at $\gamma$ -alumina interface [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{l}_{\text{CO}_2}$ ]
$Y^*$	equilibrium oil concentration in SC- $\text{CO}_2$ [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{l}_{\text{CO}_2}$ ]
<b>Greek symbols</b>	
$\varepsilon_p$	particle porosity [–]
$\phi_p$	pore size [A]
$\psi$	Spherical factor of Wadell [–]
$\rho_{\gamma\text{-alumina}}$	density of $\gamma$ -alumina [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$\phi_{\text{Column}}$	internal diameter of adsorption column [cm]

and refined, bleached and deodorizer palm oil (RBD), including transesterification of CPO followed by molecular distillation [13], batch adsorption of CPO followed by solvent extraction [14–16], enzymatic hydrolysis of CPO followed by adsorption column chromatography [17], degumming of CPO followed by adsorption column chromatography [18], CPO adsorption column chromatography [19], transesterification of RBD followed by nanofiltration [20], only a few works have been reported concerning the application of supercritical adsorption/desorption processes to recover and or enrich lipid-soluble substances, particularly carotenes and anti-oxidants from vegetable oils and natural colorants, including batch adsorption of CPO in stirred tanks followed by supercritical desorption [21], coupled supercritical extraction-adsorption of paprika powder [22], transesterification of CPO followed by purification of FAME in counter-current extraction columns and supercritical adsorption of FAME concentrates in silica-gel [23], as well as supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart) related compounds in  $\gamma$ -alumina using carbon dioxide [24].

Of special importance for fractionation and enriching of fat-soluble substances (e.g.: carotenes, tocopherols, etc.) from vegetable oils by supercritical adsorption/desorption processes is phase equilibrium, particularly in the gaseous phase known as solubility. Knowledge of solubility at adsorption cell inlet is needed to compute the mass balance equation for the adsorption breakthrough curve. Equilibrium solubility can be either determined by the static [25,26] or dynamic method [26–30]. The solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide has been measured by the direct and indirect dynamic method as reported in the literature [26].

In this work, supercritical  $\text{CO}_2$  adsorption of buriti oil in  $\gamma$ -alumina has been applied as an alternative method to investigate the feasibility of recovering buriti oil fat-soluble compounds, particularly anti-oxidants (tocopherols). The influence of pressure on the recovery and enriching of anti-oxidants by supercritical adsorption has been investigated systematically.

**2. Materials and methods****2.1. Materials**

Aluminum hydroxide used as raw material for the adsorbent preparation was delivered by Alunorte S/A (Barcarena-Pará-Brazil). Carbon dioxide 99.90% [vol/vol] pure was supplied by Linde Gases Ltda (Belém-Pará-Brazil). Buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.) was obtained by exhaustive supercritical carbon dioxide extraction of buriti pulp at 25 MPa and 333 K using a SFE unit described elsewhere [3].

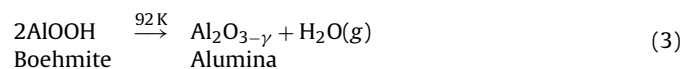
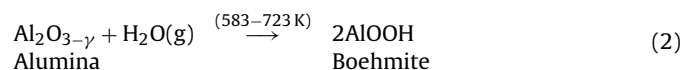
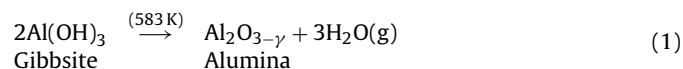
**2.2. Chemical characterization of palm oil**

Buriti oil has been physical-chemically characterized at the Laboratory of Biodiesel Quality Control (LAOS/LEQ/FEQ/UFPA) according to AOCS official methods [31] in terms of *acid value* by AOCS Cd 3d – 63, *saponification value* by AOCS Cd 3–25, *peroxide value* by AOCS Cd 8b–90, *iodine value* by AOCS Cd – 1.25, *free fatty acids* by AOCS 940.28, *refraction index* by adjusting the Abbé Refractometer with distilled water ( $\text{IR } 20^\circ\text{C} = 1.333$ ) as reported in the literature [32], density using a digital densimeter (Kem Kyoto Electronics, Model: DA-130) at 313 K, viscosity according to EN/ISO 3104, ASTM 446 and ASTM D 2515 methods using a Cannon-Fenske viscosimeter ((Schot Gerate, Model: 520 23), with a capillary tube No. 200 and anti-oxidants by the ORAC method described in Section 2.6.2.

### 2.3. Adsorbent production and characterization

#### 2.3.1. Adsorbent production

Aluminum hydroxide  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Gibbsite), the precursor of  $\gamma$ -alumina, was washed with water at 373 K under agitation to remove the residual sodium hydroxide and others undesirable materials, dried in an oven with air circulation at 333 K for 24 h (Fabbe, São Paulo, Brazil, Model 179), and stored in a dissector. Afterwards, approximately 200 g of dried  $\text{Al}(\text{OH})_3$  were placed inside a ceramic pot of 300  $\text{cm}^3$  and placed in an electrical furnace (Químis, São Paulo, Brazil, Model: 5B) with automatic temperature control following the procedure described in the literature [33]. Thermal transformation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  has been carried out at 673 K, 773 K, 873 K and 923 K during 03 (three) hours. No mass loss has been observed at 873 and 923 K. The chemical equations representing the thermal decomposition of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and formation of alumina- $\gamma$  are shown as follows.



#### 2.3.2. Adsorbent characterization

**2.3.2.1. Elemental analysis by X-ray fluorescence.** The products of thermal transformation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  at 773 K have been analyzed by X-ray fluorescence in a spectrometer (Phillips, Model: PW 3710) coupled to a data acquisition system using the powder methodology [34] and the results compared with standard reference alumina (ALCOA, APC-2011 and A16-SGS).  $K_{\alpha}\text{Cu}$  has been used as reference radiation and the operating conditions were 45 kV, 45 mA and scanning velocity 0.05 grads/s. The chemical composition has been expressed in terms of aluminum oxides.

**2.3.2.2. Mineralogical analysis by X-ray powder diffraction.** The mineralogical characterization of crystalline forms present in the products of thermal transformation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  have been analyzed by X-ray powder diffraction using a diffractometer (PANalytical, Model: X'PERT PRO MPD, PW 3040/60) coupled to a Goniometer (Phillips, Model: PW 3050/60, Theta/Theta), with X-ray ceramic  $\text{Cu-LFF}$  tube ( $K_{\alpha 1} = 1.540598 \text{ \AA}$ ) (Phillips, Model: PW3373/00), long fine focus, 2200 W, 60 kV. A  $\text{Kb Ni}$ -filter has been used. The detector used was an X'Celerator RTMS acting on a scanning mode and active length of  $2.122^\circ$ . The following operating conditions were used: I. Scanning: 5–75° 2 $\theta$ ; II. 40 kV and 40 mA; III. Soller slit: 0.02° 2 $\theta$ ; IV. Divergence slit (1/2°); V. Anti-scatter slit (1°); VI. Time/slit: 5 s; VII. Mask: 10 mm. Data acquisition was carried out with aid the software *Data Collector* (PANalytical) and data processing with the software *XPert High Score* (PANalytical), based on the data bank PDF (*Powder Diffraction File*) of ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

**2.3.2.3. Scanning electron microscopy.** The morphology of  $\gamma$ -alumina type adsorbent was performed by Scanning Electron Microscopy using an electron microscope (Zeiss, Model: LEO 1430). Samples were covered by a gold film in order to make it possible electronic conductivity in a metallization equipment (Edwards, USA, Model: S150) under high vacuum ( $10^{-1}$  torr) and a potential difference between 1 and 3 kV. The micrographies have been generated by secondary electron detection at 20 kV and registered in high resolution.

**2.3.2.4. Adsorbent specific area and particle size distribution.** The specific area of adsorbent was measured using the BET method [35] in a surface area analyzer (Quantacrome, USA, Model: Monosorb), by  $\text{N}_2$  adsorption and desorption within the porous  $\gamma$ -alumina, as well as the knowledge of gas volume necessary to recover on monolayer the adsorbent surface [36]. The volume of micropores has been computed by the method of Dubinin e Radushkevich [36]. The particle porosity was calculated using the computed values of pore volume. Particle size distribution was determined in a particle diameter analyzer (Malvern Instruments, USA, Model: Mastersize S). The particle diameter was defined as the mean Sauter diameter as follows [37].

$$d_s = \frac{6}{\psi a_p} \quad (4)$$

Where  $\psi$  is the spherical factor of Wadell and  $a_p$  is the particle specific area, computed using equation as follows [37].

$$a_p = \frac{6 \cdot M_{2,0}}{\psi \cdot M_{3,0}} \quad (5)$$

Where  $M_{2,0}$  is the mean surface diameter and  $M_{3,0}$  the mean volume diameter. The mean Sauter diameter is computed using equation as follows [37].

$$d_s = M_{3,2} = \frac{\sum q_i \cdot d_i^3}{\sum q_i \cdot d_i^2} \quad (6)$$

where  $M_{3,2}$  is the mean surface area moment,  $d_i$  the diameter of particle  $i$ , and  $q_i$  the particle size distribution.

### 2.4. Supercritical adsorption

#### 2.4.1. Experimental apparatus

A schematic diagram of the high pressure apparatus used in this work is depicted in Fig. 1. The unit consists basically of a jacket autoclave (Mechanical Workshop, TUHH-Germany) of 1000  $\text{cm}^3$ , adapted to be used as an adsorption/desorption cell by assembling 02 (two) coupled cylinders ( $C_1$  and  $C_2$ ) of 81.6  $\text{cm}^3$ , both with an internal diameter of 2.7 cm and 14.25 cm height, placed inside the high pressure vessel of 1000  $\text{cm}^3$ , a diaphragm-type compressor (Andreas Hofer Hochdrucktechnik GmbH, Model: MKZ 120-50), a sampling system with a separator of 130  $\text{cm}^3$  (Mechanical Workshop, UFPA-Brazil), a thermostatic bath (Haake Mess-Technik GmbH, Model N3), a carbon dioxide reservoir and a gas meter. The temperature inside the extractor was measured with NiCr–Ni thermocouples (SAB GmbH & Co, Viersen, Germany, Model: MTE-303) with a precision of  $\pm 0.1$  K, while the pressures was measured by a Bourdon-type gauge (Wika, Germany, 0–400 bar; Model DIN.S) with a precision of  $\pm 2$  bar. A complete description of the high pressure unit is found elsewhere [3].

#### 2.4.2. Experimental procedure

All the adsorption experiments were carried out using approximately 20 g of buriti oil and 50 g of  $\gamma$ -alumina adsorbent. The ratio  $M_{\gamma\text{-alumina}}/M_{\text{oil}}$  has been set approximately equal to 2.5 because 50 g of  $\gamma$ -alumina ( $\rho_{\gamma\text{-alumina}} \approx 2.9 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ ) is the minimum amount of adsorbent necessary to achieve the ratio  $H_{\text{Adsorbent, Column}}/\phi_{\text{Column}} \geq 1.0$  in cylinder  $C_2$  for the supercritical desorption experiments. The oil was placed inside the lower stainless steel cylinder of 81.6  $\text{cm}^3$  ( $C_1$ ), while  $\gamma$ -alumina adsorbent was placed inside the upper stainless steel cylinder of 81.6  $\text{cm}^3$  ( $C_2$ ) as illustrated in Fig. 2. Both cylinders have 02 (two) flanges, whereas 03 (three) slices of filter paper between 02 (two) external stainless steel screens of mesh 200# were placed in order to avoid the oil to spread outside the lower cylinder and the adsorbent particles to spread out the upper cylinder. Afterwards the cylinders were assembled within the high pressure vessel as showed in Fig. 2.

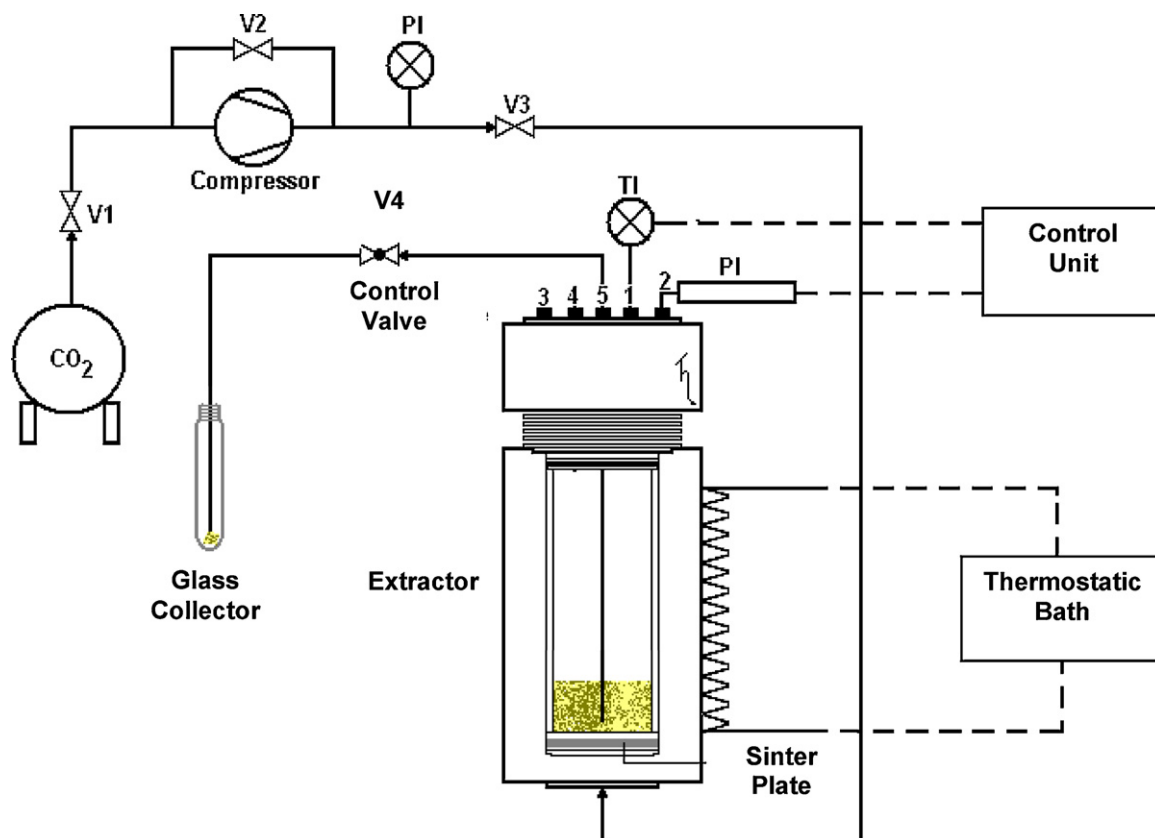


Fig. 1. Experimental set-up of the high pressure adsorption unit.

Carbon dioxide was recycled in a closed loop for at least 5 (five) h, by closing valves  $V_4$  and opening valves  $V_1$ ,  $V_2$  (micrometer/recycle valve) and  $V_3$ , in order to maintain the system pressure constant as well as to saturate carbon dioxide until equilibrium was reached. Afterwards, valve  $V_4$  was open and the mass flow rate was set low ( $10 \text{ g}_{\text{CO}_2} / \text{min}$ ). The low flow rate makes it possible the fresh carbon dioxide that enters the high pressure vessel to achieve equilibrium within the sampling intervals of time. Carbon dioxide saturated with buriti oil passed through the fixed bed of  $\gamma$ -alumina, where the oil adsorbed within the adsorbent. Samples from the gaseous

phase were taken every 5 (five) or 10 (ten) min by opening valve  $V_4$ . The condensed phase was weighted by gravimetric method. The  $\text{CO}_2$  released into the atmosphere was measured using a gas flow meter. Since, ambient pressure and temperature are measured at gas meter inlet, the density of carbon dioxide can be computed using the Bender equation of state. The equilibrium capacity of  $\gamma$ -alumina adsorbent is achieved when the weight of condensates was kept constant within the sampling intervals of time and the exit gaseous concentration equal the solubility of buriti oil under the investigated state conditions. The equilibrium capacity of  $\gamma$ -alumina adsorbent is computed as the mass of oil adsorbed, determined by gravimetric methods, divided by the initial mass of  $\gamma$ -alumina. The total time interval for the adsorption experiments carried out at 333 K, and pressures of 15, 20, and 25 MPa was 05 (five) and 03 (three) h respectively.

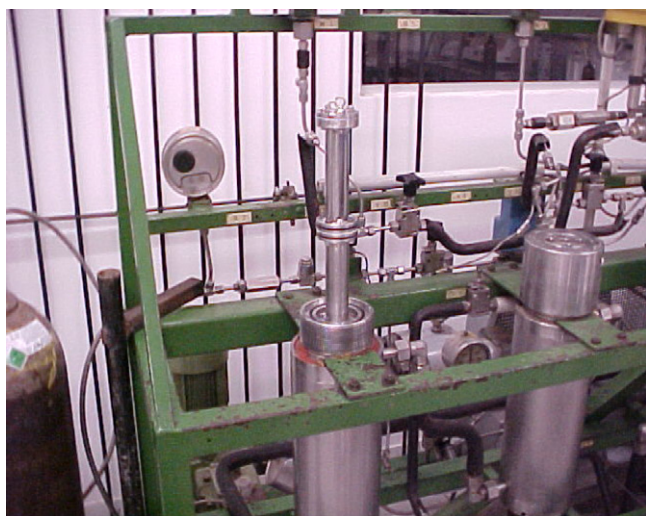


Fig. 2. Experimental assembly of cylinders ( $C_1$ ) and ( $C_2$ ) used for supercritical adsorption of vegetable oils in  $\gamma$ -alumina.

## 2.5. Adsorption of diluted liquid solutions in solids

### 2.5.1. Experimental procedure

All the adsorption experiments were carried out using approximately 1.0 g of buriti oil diluted in 19.0 g of *n*-hexane and 5.0 g of  $\gamma$ -alumina at 0.1013 MPa and 333 K using an orbital shaker with agitation and temperature control (Marconi, São Paulo, Model: M823). Buriti oil and *n*-hexane were weighted by gravimetric methods and placed inside an Erlenmeyer of 250 ml, afterwards, the mixture was shaken until homogenization and the mass of  $\gamma$ -alumina added to the solution. The Erlenmeyer has been closed hermetically and placed inside the orbital shaker and let the solids and solution in contact for 03 (three) h until equilibrium between the condensed phase and solids was achieved. The coexisting liquid solution and solid adsorbent were separated by filtration and dried in an oven with air circulation at 338 K for 24 h (Fabbe, São Paulo, Brazil, Model: 179) in order to remove the remaining organic

solvent. The mass of buriti oil adsorbed within porous  $\gamma$ -alumina was determined by gravimetric methods and the capacity, expressed in grams of oil per gram of  $\gamma$ -alumina, was computed.

## 2.6. Chemical analysis

### 2.6.1. Chemical composition of buriti oil by CG

The chemical composition of buriti pulp oil has been determined by gas chromatography. The samples were transformed into methyl esters according to the official method [38]. Afterwards, the methyl esters samples were diluted into 10 ml of iso-octane. Then, 1  $\mu$ l of the solution was injected into a gas chromatograph (VARIAN, Model: CP 3800), equipped with a capillary column and a FID detector. The column was a 50 m  $\times$  0.25 mm ID fused silica open tubular column coated with 1.0  $\mu$ m (Cyanopropylpolysiloxane). Helium was used as the carrier gas and the flow rate was 1.0 ml/min, and the following temperature program was used: Initial Oven temperature was 448 K, kept constant for 26 min, 448–478 K (30 K/min), kept constant for 20 (twenty) min. Injector and detector temperatures were 523 and 553 K respectively. The fatty acids esters have been identified by comparing the retention times with those of standard methyl esters of chromatographic grade (NU-CHECK, EUA). The quantification of methyl esters has been performed by using the Software STAR W.S. 6.0 (VARIAN, EUA).

### 2.6.2. Chemical analysis of anti-oxidants by ORAC

ORAC assay used Fluorescein as fluorescent probe. This method was first proposed elsewhere in the literature [39,40]. Afterwards, an adaptation has been proposed to be used with a microplate reader [41]. In this procedure, 16.7 mg of Fluorescein sodium salt (Sigma, St. Louis, MO) was dissolved in 10 ml of a phosphate buffer solution (PBS) (75 mmol, pH 7.4) to get a stock solution. The working solution (60 nmol) was obtained by subsequent dilution in PBS. A 10 ml solution of AAPH (2,2'-azobis-2-methylpropanimidamide, dihydrochloride) (Sigma, St. Louis, MO), was prepared every day at a concentration of 153 mmol and stored in ice before automatic injection. Standard solutions of Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid) (Sigma, St. Louis, MO), used for the calibration curve (0.5; 1.0; 2.0; and 4.0  $\mu$ mol), were prepared every day by dilution in PBS of a 1 mmol stock solution prepared in the same solvent and stored at 251 K. The chemical anti-oxidant analysis was performed using microplates (Greiner Bio-one, Belgium, Model: 996-WELL) and a fluorimeter (Ascent F.L., Biotek, Model: Synergy HT). Sample (25  $\mu$ l) was mixed with 250  $\mu$ l of Fluorescein (60 nmol) and incubated for 10 min at 310 K in the microplate. AAPH (25  $\mu$ l) solution was then automatically injected and the microplate was shaken. The fluorescence ( $\lambda_{\text{excitation}} = 485$  nm,  $\lambda_{\text{emission}} = 520$  nm) was registered every minute over a period of 50 min. All samples were analyzed in triplicate and the mean value was taken for ORAC, as suggested in the literature [40]. The quantification of the antioxidant activity was based on the calculation of the area under the curve, as reported in the literature [42]. The antioxidant activity by ORAC was expressed as  $\mu$ mol of Trolox equivalents (TE) per gram of oil.

## 2.7. Mathematical modeling

### 2.7.1. Adsorption mass transfer kinetics

2.7.1.1. Kinetic model I. The mathematical model applied to describe the adsorption kinetics states that mass of solute dissolved in the SC CO<sub>2</sub> fluid phase that enters the adsorption column (adsorbent fixed bed) is equal the sum of solute adsorbed from gaseous phase into the unloaded  $\gamma$ -alumina and mass of solute dissolved in

the SC CO<sub>2</sub> fluid phase that passes through the adsorption column as described in the literature [43] and summarized as follows.

$$dm_{\text{Oil},(z=0,t)} = dm_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}(z,t)} + dm_{\text{Oil},\text{Fluid}(z,t)} \quad (7)$$

Where  $dm_{\text{Oil},(z=0,t)}$  is the mass of oil at the inlet of adsorption column ( $g_{\text{Oil}}$ ),  $dm_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}(z,t)}$  is the mass of oil in the unloaded adsorbent ( $\gamma$ -alumina) ( $g_{\text{Oil}}$ ),  $dm_{\text{Oil},\text{Fluid}(z,t)}$  is the mass of oil in the fluid phase (SC CO<sub>2</sub>) within the adsorption column ( $g_{\text{Oil}}$ ). The mass of oil at the inlet of adsorption column is given as follows.

$$dm_{\text{Oil},(z=0,t)} = Y_{(z=0,t)} Q_{\text{CO}_2} dt \quad (8)$$

Where  $Y_{(z=0,t)}$  is the solute (oil) concentration in CO<sub>2</sub> ( $g_{\text{Oil}}/l_{\text{CO}_2}$ ) at the inlet of adsorption column and  $Q_{\text{CO}_2}$  is the supercritical carbon dioxide volumetric flow rate ( $l_{\text{CO}_2}/\text{min}$ ). The mass in grams of oil in the unloaded adsorbent ( $\gamma$ -alumina) is computed by Eq. (9).

$$dm_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}(z,t)} = M_{\gamma\text{-alumina}} d[X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t) - X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(z=0,t)] \quad (9)$$

Where  $M_{\gamma\text{-alumina}}$  is the mass of adsorbent ( $\gamma$ -alumina) ( $g_{\gamma\text{-alumina}}$ ),  $X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t)$  is the adsorbent capacity at time  $t$  ( $g_{\text{Oil}}/g_{\gamma\text{-alumina}}$ ),  $X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(z=0,t)$  is the adsorbent capacity at the inlet of adsorption column ( $g_{\text{Oil}}/g_{\gamma\text{-alumina}}$ ). The mass in grams of oil in the fluid phase (SC CO<sub>2</sub>) within the adsorption column is given as follows.

$$dm_{\text{Oil},\text{Fluid}(z,t)} = Y_{(z,t)} Q_{\text{CO}_2} dt \quad (10)$$

Where  $Y_{(z,t)}$  is the solute (oil) concentration in CO<sub>2</sub> ( $g_{\text{Oil}}/l_{\text{CO}_2}$ ) within the adsorption column at time  $t$ . The adsorbent capacity at time  $t$   $X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t)$  can be calculated by the equation as follows.

$$Q_{\text{CO}_2} Y_{(z=0,t)} dt = M_{\gamma\text{-alumina}} dX_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t) + Q_{\text{CO}_2} Y_{(z,t)} dt \quad (11)$$

For constant solute (oil) concentration in CO<sub>2</sub> ( $g_{\text{Oil}}/l_{\text{CO}_2}$ ) at the inlet of adsorption column  $Y_{(z=0,t)}$  and negligible SC CO<sub>2</sub> volumetric flow rate changes within the adsorption column, the adsorbent capacity at time  $t$  is determined as follows.

$$X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t) = \frac{Q_{\text{CO}_2} Y_{(z=0,t)}}{M_{\gamma\text{-alumina}}} \int_{t=0}^t \left( 1 - \frac{Y_{(z,t)}}{Y_{(z=0,t)}} \right) dt \quad (12)$$

For ideal breakthrough curve, that is, for  $t = t_B^{\text{ideal}}$ , where  $t_B^{\text{ideal}}$  is the breakthrough time and for  $(Y_{(z,t)}/Y_{(z=0,t)}) = 0$ , the equilibrium adsorbent capacity can be computed by Eq. (13).

$$X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t_B^{\text{ideal}}) \equiv X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}^* = \frac{Q_{\text{CO}_2} Y^*}{M_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}} t_B^{\text{ideal}} \quad (13)$$

Where  $Y_{(z=0,t)}^*$  is the equilibrium solid ( $\gamma$ -alumina)/fluid (CO<sub>2</sub>) concentration computed by the equation as follows.

$$Y_{(z=0,t)}^* \equiv K_S Y_{(z=0,t)}^* \quad (14)$$

Where  $Y^*$  is the equilibrium solute (oil) solubility in SC CO<sub>2</sub> ( $g_{\text{Oil}}/kg_{\text{CO}_2}$ ) at defined state conditions (pressure and temperature) and  $K_S$  an equilibrium constant. For real breakthrough curve, that is, for  $t = t_S$ , the saturation time at the end of the mass transfer zone (MTZ), the adsorbent capacity at time  $t_S$  is determined as follows.

$$X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t_S) = \frac{Q_{\text{CO}_2} Y_{(z=0,t)}}{M_{\gamma\text{-alumina}}} \int_{t=0}^{t_S} \left( 1 - \frac{Y_{(z,t)}}{Y_{(z=0,t)}} \right) dt \quad (15)$$

The total accumulated mass of solute that passed through the adsorbent fixed bed, collected after the adsorbent outlet in the sampling unit is computed as follows.

$$M_{\text{Oil}} = \int_0^{t_S} Q_{\text{CO}_2} Y_{(z=L,t)} dt \quad (16)$$

Where  $Y_{(z=L,t)}$  is the solute (oil) concentration in  $\text{CO}_2$  ( $g_{\text{Oil}}/l_{\text{CO}_2}$ ) at the outlet of adsorption column. The cumulative mass of oil adsorbed onto the  $\gamma$ -alumina solid phase was computed by Eq. (17).

$$M_{\text{Oil,Adsorbed}} = \int_0^{t_s} Q_{\text{CO}_2}(Y^* - Y_{(z=L,t)}) dt \quad (17)$$

Where  $Y^*$  is the equilibrium solute (oil) concentration in SC  $\text{CO}_2$  ( $g_{\text{Oil}}/l_{\text{CO}_2}$ ) at defined state conditions (pressure and temperature), determined by static and dynamic methods as described in the literature [26].

**2.7.1.2. Kinetic model II.** A pseudo-first order kinetic model described by the equation of Lagergren [44] has been applied to describe the adsorption mass transfer kinetics states that time rate of adsorbent capacity  $X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t)$  is directly proportional to the difference [ $X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}^* - X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t)$ ] as summarized as follows.

$$\frac{dX_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t)}{dt} = K [X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}^* - X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t)] \quad (18)$$

Where  $K$  is the rate constant of pseudo-first order sorption ( $\text{min}^{-1}$ ). The solution is given by Eq. (19).

$$X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t) = X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}^* [1 - \exp(-Kt)] \quad (19)$$

The mass of oil absorbed in the fixed bed of  $\gamma$ -alumina as a function of time is obtained by multiplying the adsorbent capacity  $X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}(t)$  by the mass of adsorbent as follows.

$$M_{\text{Oil,Adsorbed}}(t) = M_{\gamma\text{-alumina}} X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}^* [1 - \exp(-Kt)] \quad (20)$$

### 2.7.2. Adsorption equilibrium

The study of adsorption equilibrium provides information concerning the capacity of the adsorbent, as well as the basis for the design of adsorption systems. Equilibrium data can be analyzed using commonly known adsorption isotherms. The most widely used isotherm for modeling of the adsorption data is the Langmuir, which is valid for monolayer sorption onto a surface of identical sites. Equilibrium data of supercritical adsorption of buriti oil in  $\gamma$ -alumina adsorbent has been analyzed using the Langmuir isotherm which has been modified for the supercritical processes as follows.

$$X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}^* = \frac{C_{\text{Max}} K_L Y^*}{1 + K_L Y^*} \quad (21)$$

Where  $C_{\text{Max}}$  and  $K_L$  are Langmuir parameters related to the maximum adsorption capacity and free energy of adsorption,  $X_{\text{Oil},\gamma\text{-alumina}}^*$  is equilibrium adsorption capacity of adsorbent and  $Y^*$  is the equilibrium oil solubility in SC  $\text{CO}_2$ .

## 3. Results and discussions

### 3.1. Physical and chemical characterization of buriti oil

Table 1 shows the physical–chemical characterization of Buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.) obtained by processing of Buriti fruits in *Natura* as reported in the literature followed by supercritical fluid extraction. The results are in agreement with most parameters reported in the literature [45], except for the peroxide value which is a measure of oil stability. This is due probably to the fact that a Blend of three different oils, O1 (one) commercial (E3) and O2 (two) artisanal (A1 and A2) have been used in the work of Meirelles et al. [45] and artisanal oils, generally obtained by mechanical extraction, are more susceptible to degradation. The chemical composition of Buriti oil obtained by SFE and mechanical pressing, expressed in terms of fatty acids methyl esters, are shown in Table 2 and

**Table 1**  
Physical–chemical characterization of buriti oil.

Physical–chemical analysis <sup>a</sup>	This work	Meirelles et al. [45] Blend <sup>b</sup>	Meirelles et al. [45] E3 <sup>c</sup>
FFA (C12:0) [%]	4.29	–	–
FFA (C16:0) [%]	5.49	–	–
FFA (C18:1) [%]	6.04	3.12	4.14
Acid Value [mgKOH/g]	12.03	–	–
Saponification value [mgKOH/g]	196	192.88	–
Peroxide value [mEq/100 g]	0.29	1.42	–
Iodine value [gI <sub>2</sub> /100 g]	77.2	74.64	–
Refraction index	1.468	1.4610	–
Density [g/cm <sup>3</sup> ] 25°	0.907	0.909	–
Viscosity [cST] 25°	46.62	62.46	–
Carotenes [ppm]	774	1003	664
Tocopherols [ppm]	–	1517	–
Anti-oxidants [ $\mu\text{molET}/g_{\text{Oil}}$ ]	2100	–	–

<sup>a</sup> Laboratory of quality control (LAOS-UFPA, Belém-Pará-Brazil).

<sup>b</sup> Blend, a mixture of E3, A1 and A2 [45].

<sup>c</sup> E3, commercial oil [45].

**Table 2**  
Chemical composition of buriti oil obtained by SFE in terms of fatty acids methyl esters.

FAME	This work	França [3]	Meirelles et al. [45]
T [K]	333	333	298–303
P [MPa]	25	30	0.1013
Unsaturated			
C18:1	77.06	78.73	74.06
C18:2	1.58	3.93	4.94
C18:3	1.12	–	1.04
C20:1	0.63	–	0.53
C20:4	1.09	–	–
C20:5	0.57	–	–
Saturated			
C16:0	15.99	17.34	17.78
C18:0	1.39	–	1.77

Cn: m: where n is the number of the carbon atoms and m the number of double bonds.

the results compared with those reported in the literature [3,45]. It may be observed that for the major compounds (C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, and C18:3), the results presented in this work are in agreement with data reported in the literature [3,45].

### 3.2. Absorbent characterization

#### 3.2.1. X-ray fluorescence

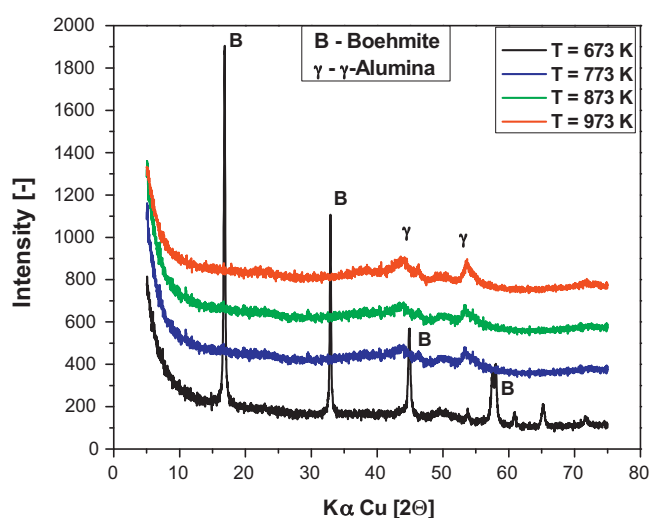
Table 3 summarizes the chemical composition of  $\gamma$ -alumina obtained by thermal transformation at 773 K and standard reference alumina (ALCOA, APC-2011 and A16-SG), expressed in terms of oxides. The produced  $\gamma$ -alumina has 99.083 [wt.%]  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 0.9148 [wt.%] traces, compared to 99.627 and 99.854 [wt.%]  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of standard reference alumina APC-2011 and A16-SG respectively.

#### 3.2.2. X-ray powder diffraction

The diffractogram illustrated in Fig. 3 has identified the formation of crystalline aluminum mono-hydroxide (*Boehmite*) and formation of predominately transition  $\gamma$ -alumina, showing a mass loss of 35% [wt.] at 673 K and 15% [wt.] at 773 K, resulting a total mass loss of 50% [wt.], caused by the loss a hydroxyl (OH) groups. No mass loss has been observed at 873 and 973 K. All the Aluminum hydroxide  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (*Gibbsite*) has been transformed to crystalline aluminum mono-hydroxide (*Boehmite*) and  $\gamma$ -alumina. The transformation of crystalline aluminum mono-hydroxide (*Boehmite*) can be justified by the simultaneous reaction between the

**Table 3**X-ray fluorescence of  $\gamma$ -alumina obtained by thermal transformation at 773 K and standard reference alumina (ALCOA, APC-2011 and A16-SG), expressed in terms of oxides.

Oxides	$\gamma$ -Alumina [wt. %]	APC-2011 [wt. %]	A16-SG [wt. %]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.083	99.627	99.854
Traces	$\gamma$ -alumina	APC-2011	A16-SG
SiO <sub>2</sub>	0.3740	0.0400	0.0240
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0990	0.0430	0.0120
Na <sub>2</sub> O	0.0700	0.2100	0.0700
TiO <sub>2</sub>	0.0140	0.0010	0.0010
ZnO	0.0040	0.0040	0.0020
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0020	0.0010	0.0010
CaO	0.0690	0.0400	0.0210
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0130	0.0110	0.0030
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0029	0.0011	0.0008
MnO	0.0015	0.0018	0.0006
SO <sub>3</sub>	0.2666	0.0200	0.0100
$\Sigma$ Traces	0.9147	0.3719	0.1434

**Fig. 3.** X-ray diffraction of Boehmite and  $\gamma$ -alumina.**Fig. 4.** Electron scanning microscopy of  $\gamma$ -alumina produced at 773 K.

transition  $\gamma$ -alumina and the water vapor produced during the thermal decomposition.

### 3.2.3. Electron scanning microscopy

The image obtained by scanning electron microscopy of  $\gamma$ -alumina adsorbent produced by thermal transformation at 773 K is shown in Fig. 4. It can be observed that the produced adsorbent presents morphology characteristics of  $\gamma$ -alumina. The adsorbent is constituted by agglomerates of particles with trapezoidal-tetrahedral morphology. The obtained crystals are homogeneous and uniform as depicted by Fig. 4. In addition, the crystalline phase is constituted essentially by  $\gamma$ -alumina.

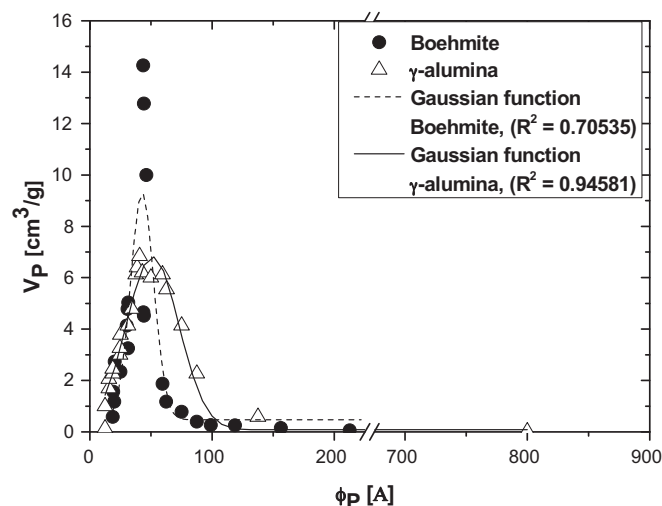
### 3.2.4. Particle pore diameter, particle porosity, particle sauter diameter, and particle specific area of Boehmite and $\gamma$ -alumina

The pore and particle size distribution of Boehmite and  $\gamma$ -alumina produced by thermal transformation at 773 K are shown in Figs. 5 and 6 respectively.

The results show that  $\gamma$ -alumina has higher average pore volume compared to Boehmite as observed in Fig. 5. In addition, particle size distribution depicted in Fig. 6 shows that  $\gamma$ -alumina has higher mean particle diameter compared to Boehmite.

Table 4 summarizes the morphology characterization of Boehmite and  $\gamma$ -alumina expressed in terms of particle average pore volume, particle porosity, particle mean sauter diameter, and particle specific area. It is observed that Boehmite and  $\gamma$ -alumina

have similar specific area, while  $\gamma$ -alumina has higher average pore volume and particle diameter as well as particle porosity compared to Boehmite, and hence, greater ability to absorb molecules compared to Boehmite.

**Fig. 5.** Pore size distributions of Boehmite and  $\gamma$ -alumina.

**Table 4**  
 Average specific pore volume, particle porosity, particle mean sauter diameter, and particle specific area of Boehmite and  $\gamma$ -alumina.

Alumina	Average specific pore volume $V_p$ [cm <sup>3</sup> /g]	Particle porosity $\varepsilon_p$ [-]	Sauter diameter $d_s$ [ $\mu$ m]	Specific area $a_p$ [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]
Boehmite	5.547	0.213	118.77	152.023
$\gamma$ -Alumina	7.895	0.306	141.52	153.835

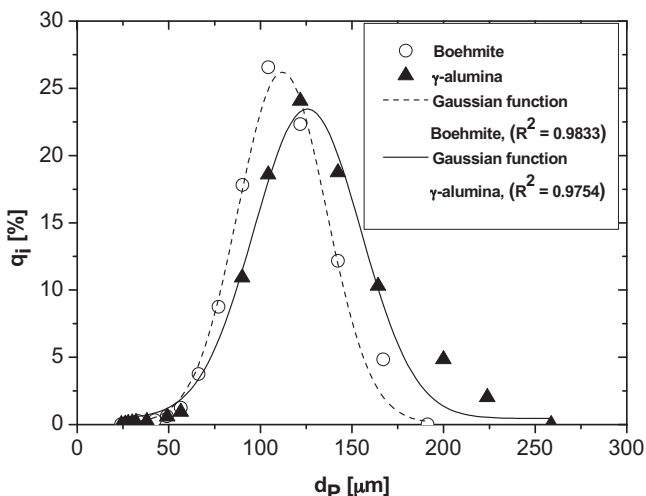


Fig. 6. Particle size distributions of Boehmite and  $\gamma$ -alumina.

### 3.3. Adsorption mass transfer

#### 3.3.1. Kinetic model I

Figs. 7 and 8 show the cumulative mass of buriti oil versus time, collected at the sampling unit after the adsorption column outlet, at 25 MPa and 15, 20 MPa respectively for the isotherm 333 K. It may be observed in both Figs. 7 and 8 that cumulative mass of buriti oil increases continuously, reaching a maximum value, confirmed by a flat line and or Plateau.

The adsorption break-through kinetic at 333 K and 25 MPa computed by Eq. (17) expressed in terms of cumulative mass of buriti oil adsorbed onto  $\gamma$ -alumina versus time is illustrated in Fig. 9. The experimental adsorption data shows that buriti oil soluble in supercritical CO<sub>2</sub> has been continuously adsorbed in the fixed bed of  $\gamma$ -alumina until saturation. The proposed adsorption kinetic model

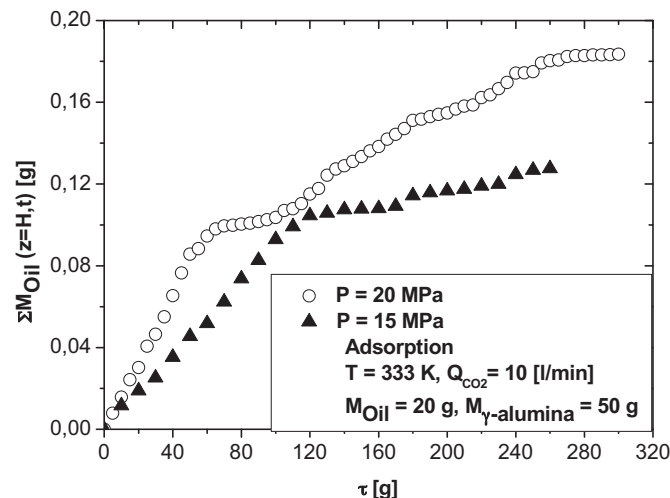


Fig. 8. Cumulative mass of condensates collected in the sampling unit at 15 and 20 MPa and 333 K.

described by Eq. (17) has predicted very well the experimental data within the experimental absolute errors of approximately 7%. In addition, the equilibrium solid ( $\gamma$ -alumina)/fluid (CO<sub>2</sub>) concentration  $Y_{(z=0,t)}^*$  has been predicted by Eq. (14).

#### 3.3.2. Kinetic model II

The experimental adsorption break-through curve of buriti oil onto  $\gamma$ -alumina carried out at 333 K and 25 MPa and illustrated in Fig. 9 has been fitted by a pseudo-first order kinetic model described by the equation of Lagergren [44] and computed by Eq. (20). The regressed data has shown that the model of Lagergren [44] was able to correlate well the experimental adsorption kinetic data, confirmed by the computed value for the regression coefficient ( $R^2$ ) of 0.97217.

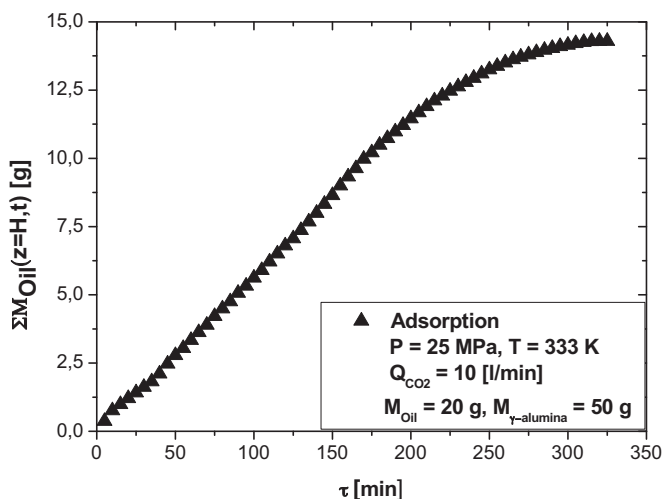


Fig. 7. Cumulative mass of condensates collected in the sampling unit at 25 MPa and 333 K.

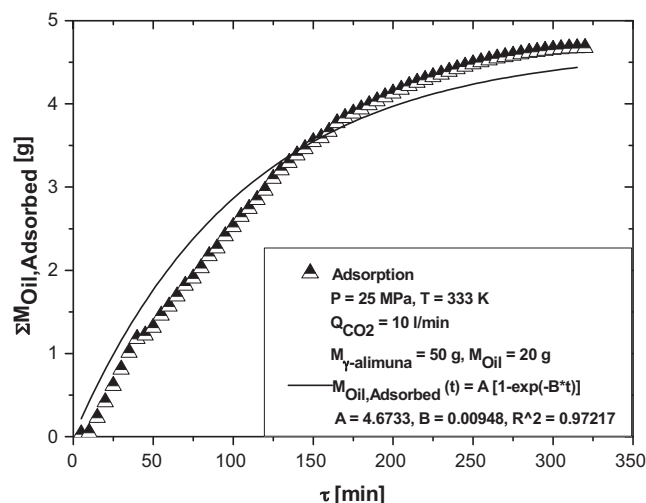


Fig. 9. Adsorption break-through curve of buriti oil adsorbed onto  $\gamma$ -alumina versus time at 333 K and 25 MPa.

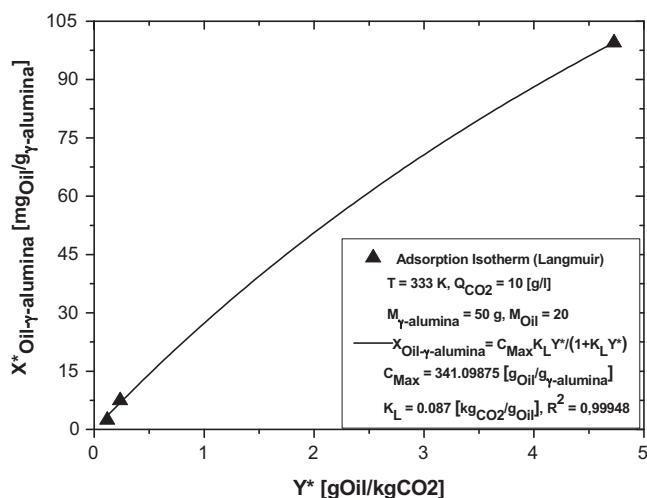


Fig. 10. The equilibrium capacity of  $\gamma$ -alumina to adsorb buriti oil correlated using the Langmuir type isotherm.

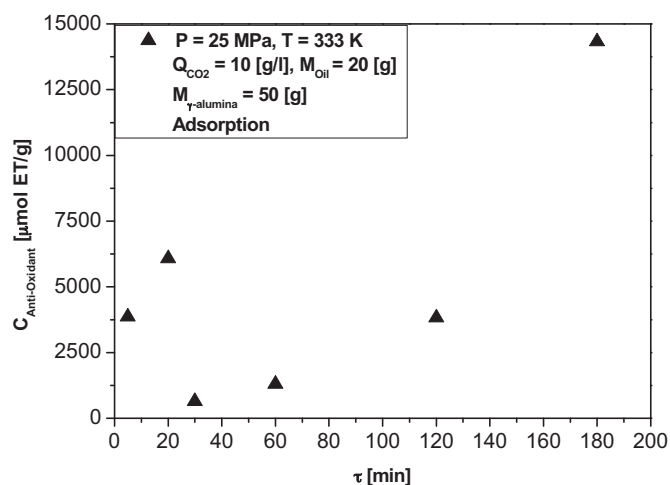


Fig. 12. Concentration of anti-oxidants at adsorption column outlet during the course of supercritical adsorption at 25 MPa and 333 K.

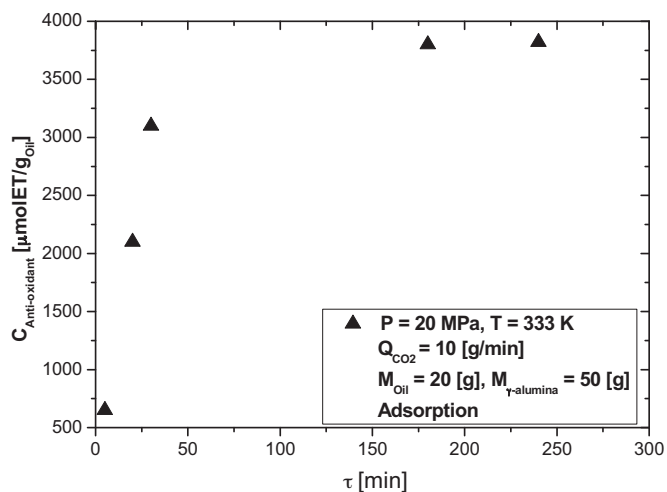


Fig. 11. Concentration of anti-oxidants at adsorption column outlet during the course of supercritical adsorption at 20 MPa and 333 K.

### 3.4. Adsorption isotherm

The equilibrium capacity of Buriti oil onto  $\gamma$ -alumina has been investigated using a Langmuir type isotherm as shown in Fig. 10. The experimental results show that capacity of  $\gamma$ -alumina increases as pressure increases, showing a maximum of approximately 99.486 mg<sub>Buriti Oil</sub>/g <sub>$\gamma$ -Alumina</sub> by 25 MPa. This is due to the fact that the amount of vegetable oils dissolved in the gaseous supercritical CO<sub>2</sub> phase increases with increasing pressure. The calculated values for the equilibrium solid ( $\gamma$ -alumina)/fluid (CO<sub>2</sub>) concentration  $Y^*_{(z=0,t)}$  and  $K_S$  an equilibrium constant at 25 MPa and 333 K, computed by combining Eqs. (13) and (14), were  $1.444147 \times 10^{-3}$  [g<sub>Oil</sub>/l<sub>CO<sub>2</sub></sub>] and 0.305445 [g<sub>CO<sub>2</sub></sub>/l<sub>CO<sub>2</sub></sub>] respectively (Fig. 10).

Table 5

Equilibrium capacity of  $\gamma$ -alumina using supercritical CO<sub>2</sub> as mobile phase at 25 MPa and 333 K, and the equilibrium capacity of  $\gamma$ -alumina in diluted buriti oil/*n*-hexane solutions at 0.1013 MPa and 333 K.

P [MPa]	T [K]	M <sub><math>\gamma</math>-alumina</sub> [g]	M <sub>Oil</sub> [g]	M <sub><i>n</i>-hexane</sub> [g]	M <sub>Oil,Adsorbed</sub> [g]	X <sub>Oil,<math>\gamma</math>-alumina</sub> [mg <sub>Oil</sub> /g $\gamma$ -alumina]	y* [g <sub>Oil</sub> /Kg <sub>CO<sub>2</sub></sub> ]
0.1013	333	5.0024	1.0066	19.0260	0.6417	128.2784	
25	333	50.0055	20.0323	–	4.9688	99.4860	4.728
20	333	50.0040	20.0162	–	0.3728	7.4560	0.236
15	333	50.0024	20.0024	–	0.1213	2.4258	0.120

Table 5 shows the equilibrium capacity of  $\gamma$ -alumina using supercritical CO<sub>2</sub> mobile phase at 25 MPa and 333 K, and the equilibrium capacity of  $\gamma$ -alumina in diluted buriti oil/*n*-hexane solutions at 0.1013 MPa and 333 K using traditional methods. Table 6 shows the Langmuir isotherm constants and correlation coefficients. The experimental equilibrium capacity of Buriti oil onto  $\gamma$ -alumina calculated by both methods shows a relative deviation of 28.94%, within the sum of experimental errors associated to the measurements of solubility and adsorption kinetic by supercritical and infinity dilution methods, as well as uncertainties related to gravimetric methods, which corroborates to assert this method to measure the adsorbent properties of biomaterials. It could also be observed that the equilibrium data was well correlated by the Langmuir isotherm. The best fit of equilibrium data in the Langmuir isotherm expression predicted the monolayer coverage of Buriti oil onto  $\gamma$ -alumina.

### 3.5. Enriching of anti-oxidants by supercritical adsorption

The concentrations of anti-oxidants in Buriti oil, expressed in terms of  $\mu$ mol equivalent Trolox/g<sub>Oil</sub>, measured at adsorption column outlet (condensates) at 20 and 25 MPa for the isotherm 333 K are shown in Figs. 11 and 12 respectively. The experimental data shows that concentration of anti-oxidant have a tendency to increase during the course of supercritical adsorption for both isobars. It could be also observed that anti-oxidant concentrations at 25 MPa are higher compared to those measured by 20 MPa.

Table 6

Langmuir isotherm constants and statistical correlation coefficients.

Langmuir isotherm constants	Regressed values	R <sup>2</sup>
C <sub>Max</sub> [g <sub>Oil</sub> /g $\gamma$ -alumina]	341.09875	0.99948
K <sub>L</sub> [Kg <sub>CO<sub>2</sub></sub> /g <sub>Oil</sub> ]	0.08701	0.99948

Based on recent analysis reported in the literature [46], the atoms of  $\gamma$ -alumina are highly electronegative, thus giving raise to positive sites on the surface of  $\gamma$ -alumina. This positive sites attracts electronegative molecules such as the group OH present in the fatty acids and the group R–O–C=O–R' in the triglycerides. The groups OH present in the fatty acids are more electronegative than the groups R–O–C=O–R' in the triglycerides. Since tocopherols (anti-oxidants) have solubility of the same order of long chain fatty acids [47–52], characteristics of Buriti oil composition described in Table 2, such as C16:0 and C18:1, and much higher than those of triglycerides in supercritical carbon dioxide as described in the literature [53], it is probable that most fatty acids were adsorbed in  $\gamma$ -alumina as well as part of the triglycerides, thus fractions rich in anti-oxidants could be obtained at adsorption column outlet (condensates). The results show that a 2.0 fold enriching of anti-oxidants has been achieved by 20 MPa while a 6.5 fold enriching has been achieved by 25 MPa approximately, corroborating to assert this methodology as feasible to concentrate anti-oxidants from Buriti oil with the advantage compared to the methods described in the literature, whereas chemical transformation and severe thermal separation processes such as distillation or evaporation takes place, thus causing degradation of fat-soluble substances.

#### 4. Conclusions

The physical-chemical characterization and chemical composition of Buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.) obtained by processing of Buriti fruits *in Natura* followed by supercritical fluid extraction are in agreement with data reported in the literature [45].

The produced  $\gamma$ -alumina has 99.083 [wt.%]  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 0.9148 [wt.%] traces, been constituted by crystalline aluminum monohydroxide (Boehmite) and predominately transition  $\gamma$ -alumina. The adsorbent ( $\gamma$ -alumina) is constituted by agglomerates of particles with trapezoidal-tetrahedral morphology. The obtained crystals are homogeneous and uniform. Boehmite and  $\gamma$ -alumina have similar specific area, while  $\gamma$ -alumina has higher average specific pore volume and particle Sauter diameter as well as particle porosity compared to Boehmite, and hence, greater ability to absorb molecules compared to Boehmite.

The experimental data shows that cumulative mass of buriti oil versus time, collected at the sampling unit after the adsorption column outlet, at 15, 20 and 25 MPa for the isotherm 333 K increases continuously, reaching a maximum value, confirmed by a flat line.

The adsorption break-through kinetic at 333 K and 25 MPa shows that Buriti oil soluble in supercritical  $\text{CO}_2$  has been continuously adsorbed in the fixed bed of  $\gamma$ -alumina until saturation. The proposed adsorption kinetic model described by Eq. (17) has predicted very well the experimental data within the experimental absolute errors of approximately 7%. In addition, the pseudo-first order kinetic model described by the equation of Lagergren [44] and computed by Eq. (20) correlate well the experimental adsorption kinetic data, confirmed by the computed value for the regression coefficient ( $R^2$ ) of 0.97217.

The equilibrium capacity of Buriti oil onto  $\gamma$ -alumina investigated by using a Langmuir type isotherm shows that capacity of  $\gamma$ -alumina increases as pressure increases, showing a maximum of approximately 99.486  $\text{mg}_{\text{oil}}/\text{g}_{\gamma\text{-Alumina}}$  by 25 MPa. In addition, the results show that equilibrium capacity of Buriti oil onto  $\gamma$ -alumina obtained by both methods shows a relative deviation of 28.94%, within the sum of experimental errors associated to the measurements of solubility and adsorption kinetic by supercritical and infinity dilution methods, as well as uncertainties related to gravimetric methods, corroborating to assert this methodology to measure the adsorbent properties of biomaterials and confirm the monolayer coverage of Buriti onto  $\gamma$ -alumina.

The experimental data shows that concentration of anti-oxidant have a tendency to increase during the course of supercritical adsorption. It could be also observed that anti-oxidant concentrations at 25 MPa are higher compared to those measured by 20 MPa. It is probable that most fatty acids were adsorbed in  $\gamma$ -alumina as well as part of the triglycerides.

Fractions rich in anti-oxidants could be obtained at adsorption column outlet (condensates), showing a 2.0 fold enriching by 20 MPa and a 6.5 fold enriching by 25 MPa approximately, corroborating to assert this methodology as feasible to concentrate anti-oxidants from Buriti oil with the advantage that no chemical transformation and severe thermal separation processes such as distillation and or evaporation takes place.

#### Acknowledgments

The authors thank the former Director of the Institute of Thermal Separation Process-Technical University of Hamburg-Harburg-Germany, Prof. Dr.-Ing habil Gerd Brunner for his pioneering works on enriching of fat-soluble substances by supercritical adsorption as well as for introducing the Group of Separation Processes and Applied Thermodynamics the Faculty of Chemical Engineering at Federal University of Pará (Belém-Brazil) into the marvelous field of Supercritical Fluid Technology. This work is a part of a Ph.D. Thesis of MSc. Marcos Eger da Cunha advised by Prof. Dr.-Ing N. T. Machado at the Graduate Program of Natural Resources Engineering/UFPA and represents the first Prof. Dr.-Ing habil Gerd Brunner's genealogical academic-scientific tree in the Amazon Region.

#### References

- [1] M. Manzi, O.T. Coomes, Managing Amazonian palms for community use: a case of aguaje palm (*Mauritia flexuosa*) in Peru, *Forest Ecology and Management* 257 (2009) 510–517.
- [2] (a) S.A. Saraiva, E.C. Cabral, M.N. Eberlin, R.R. Catharino, Amazonian vegetable oils and fats: fast typification and quality control via triacylglycerol (TAG) profiles from dry matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectrometry fingerprinting, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (2009) 4030–4034; (b) M. Goulding, N. Smith, *Palms: Sentinels for Amazon Conservation*, Missouri Botanical Garden Press, St. Louis, MO, 2007.
- [3] L.F. França, G. Reber, M.A.A. Meirelles, N.T. Machado, G. Brunner, Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region, *Journal of Supercritical Fluids* 14 (1999) 247–256.
- [4] V.V. de Rosso, A.Z. Mercadante, Identification and quantification of carotenoids, by HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian fruits, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (2007) 5062–5072.
- [5] C.-W. Yang, C.-L. Peng, J. Duan, Y.-Z. Chen, *Botanical Bulletin of Academia Sinica* 43 (2002) 181.
- [6] J.G.R. Mariath, M.C.C. Lima, L.M.P. Santos, Vitamin A activity of buriti (*Mauritia vinifera* Mart) and its effectiveness in the treatment and prevention of xerophthalmia, *American Journal of Clinical Nutrition* 49 (1989) 849–853.
- [7] D. Schlemmer, E.R. de Oliveira, M.J. Araújo Sales, Polystyrene/thermoplastic starch blends with different plasticizers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 87 (3 (March)) (2007).
- [8] J.A. Durães, A.L. Drummond, T.A.P.F. Pimentel, M.M. Murta, F. da, S. Bicalho, S.G.C. Moreira, M.J.A. Sales, *European Polymer Journal* 42 (12 (December)) (2006) 3324–3332.
- [9] C.F. Zanatta, V. Urgatondo, M. Mitjans, P.A. Rocha-Filho, M.P. Vinardell, Low cytotoxicity of creams and lotions formulated with Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) assessed by the neutral red release test, *Food and Chemical Toxicology* 46 (8 (August)) (2008) 2776–2781.
- [10] C.F. Zanatta, M. Mitjans, V. Urgatondo, P.A. Rocha-Filho, M.P. Vinardell, Photoprotective potential of emulsions formulated with Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) against UV irradiation on keratinocytes and fibroblasts cell lines, *Food and Chemical Toxicology* 48 (1 (January)) (2010) 70–75.
- [11] S.M. Silva, K.A. Sampaio, T. Taham, S.A. Rocco, R. Ceriani, A.J.A. Meirelles, Characterization of oil extracted from buriti fruit (*Mauritia flexuosa*) grown in the Brazilian Amazon region, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86 (2009) 611–616.
- [12] Reinaldo Imbrozio Barbosa, Artur Dalton Lima, Moisés Mourão Jr. *Biometria de frutos do buriti (Mauritia flexuosa Lf. – Arecaceae): estimativas de produtividade de polpa e óleo vegetal em uma área de savana em Roraima*. Internal Report. INPA, MCT, 2009.
- [13] C.K. Ooi, Y.M. Choo, S.C. Yap, Y. Basiron, A.S.H. Ong, Recovery of carotenoids from palm oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71 (4) (1994) 423–426.

- [14] B.S. Baharin, R.A. Latip, Y.B. Che Man, A.R. Rahman, The effect of carotene extraction system on crude palm oil quality, carotene composition, and carotene stability during storage, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78 (8) (2001) 851–855.
- [15] R.A. Latip, B.S. Baharin, Y.B. Che Man, A.R. Rahman, Effect of adsorption and solvent extraction process on the percentage of carotene extracted from crude palm oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78 (1) (2001) 83–87.
- [16] R.A. Latip, B.S. Baharin, Y.B. Che Man, A.R. Rahman, Evaluation of different types of synthetic adsorbents for carotene extraction from crude palm oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78 (8) (2001) 1277–1282.
- [17] L.L. You, B.S. Baharin, S.Y. Quek, M.A. Abdullah, S. Takagi, Recovery of palm carotene from palm oil and hydrolyzed palm oil by adsorption column chromatography, *Journal of Food Lipids* 9 (2) (2002) 87–93.
- [18] L.L. You, B.S. Baharin, Y.B. Che Man, S. Takagi, Effect of degumming process on chromatographic separation of carotenes from crude and degummed palm, *Journal of Food Lipids* 8 (1) (2001) 27–35.
- [19] B.S. Baharin, K. Abdul Rahman, M.I. Abdul Karim, T. Oyaizu, K. Tanaka, Y. Tanaka, S. Takagi, Separation of palm carotene from crude palm oil by adsorption chromatography with a synthetic polymer adsorbent, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75 (3) (1998) 399–404.
- [20] D. Darnoko, M. Cheryan, Carotenoids from red palm methyl esters by nanofiltration, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 83 (4) (2006) 365–370.
- [21] F.F.M. Azevedo, M.A.E. Cunha, R.F. Neves, L.F. França, M.E. Araújo, N.T. Machado, Enriching of carotenes from palm oil by batch adsorption and supercritical CO<sub>2</sub> desorption, *International Review of Chemical Engineering, Rapid Communications* 3 (3) (2011) 359–369.
- [22] A. Ambrogio, D.A. Carderelli, R. Eggers, Separation of natural colorants using a combined high pressure extraction–adsorption process, *Latin American Applied Research* 33 (3) (2003) 323–326.
- [23] M.-H. Chuang, G. Brunner, Concentration of minor components in crude palm oil, *The Journal of Supercritical Fluids* 37 (2) (2006) 151–156.
- [24] M.A.E. Cunha, L.F. França, M.E. Araújo, N.T. Machado, Adsorption of buriti oil (*Mauritia Flexuosa*, Mart.) in  $\gamma$ -Alumina adsorbents in supercritical CO<sub>2</sub>, in: VII European Meeting on Supercritical Fluids, Graz (Austria), 2010.
- [25] J.E. Rodrigues, M.E. Araújo, F.F.M. Azevedo, N.T. Machado, Phase equilibrium measurements of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil in supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids* 34 (2005) 223–229.
- [26] M.A.E. Cunha, C.C. Batista, S.P. Freitas, L.F. França, M.E. Araújo, N.T. Machado, Solubility of buriti oil (*Mauritia Flexuosa*, Mart.) in supercritical carbon dioxide: experimental methods and EOS modeling, *International Review of Chemical Engineering, Rapid Communications* 3 (3(May)) (2011) 331–339.
- [27] H. Sovová, Z. Marie, V. Miroslav, S. Karel, Solubility of two vegetable oils in supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids* 20 (2001) 15–28.
- [28] L.S. Mouraa, R.N. Carvalho Jr., M.B. Stefanini, L.C. Ming, A.A. Meirelles, Supercritical fluid extraction from fennel (*Foeniculum vulgare*): global yield, composition and kinetic data, *Journal of Supercritical Fluids* 35 (2005) 212–219.
- [29] R.N. Carvalho Jr., L.S. Moura, T.V. Paulo, M. Rosa, A.A. Meirelles, Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity, *Journal of Supercritical Fluids* 35 (2005) 197–204.
- [30] C.S.G. Kitzberger, R.H. Lomonaco, E.M.Z. Michielin, L. Danielski, J. Correia, S.R.S. Ferreira, Supercritical fluid extraction of shiitake oil: curve modeling and extract composition, *Journal of Food Engineering* 90 (2009) 35–43.
- [31] D. Firestone, *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society*, 5th ed., AOCS Press, Champaign, 1998.
- [32] E. Moretto, R. Fett, *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*, Editora Varela, São Paulo, 1998, p. 150.
- [33] C. Misra, *Industrial Alumina Chemicals*, American Chemical Society, Washington, 1986, p. 78.
- [34] R. Jenkins, C.R. Hubbard, A preliminary report on the design and results of the second round Robin to evaluate search/match methods for qualitative powder diffractometry, *Advances in X-Ray Analysis* 22 (1978) 133–142.
- [35] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of American Chemical Society* 60 (1938) 309–319.
- [36] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press, London, 1982, p. 303.
- [37] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik*, vol. 2, Springer, 1994.
- [38] L. Hartmann, R.C.A. Lago, Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids, *Laboratory Practices* 22 (1973) 475–477.
- [39] B.X. Ou, M. Hampsch-Woodill, R.L. Prior, Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (2001) 4619–4626.
- [40] D. Huang, B. lu, M.F. Hampsch-Woodill, A. Judith, R.L. Prior, High-throughput assay of oxygen radical absorbance capacity (ORAC) using a multichannel liquid handling system coupled with a microplate fluorescence reader in 96-well formed, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (2002) 4437–4444.
- [41] E.S. Silva, J.N.S., H. Rogez, J.F. Rees, Y. Larondelle, Antioxidant activities and polyphenolic contents of fifteen selected plant species from the Amazonian region, *Food Chemistry* 101 (2007) 1012.
- [42] G. Cao, R.L. Prior, Measurement of oxygen radical absorbance capacity in biological samples, *Methods on Enzymology* 299 (1999) 50–62.
- [43] A. Schönbacher, *Thermische Verfahrenstechnik*, Springer Verlag, 2002.
- [44] S. Lagergren, *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*, vol. 24, Handlingar, 1998, pp. 1–13.
- [45] S.M. Simone, K.A. Sampaio, T. Taham, S.A. Rocco, R. Ceriani, A.J.A. Meirelles, Characterization of oil extracted from buriti fruit (*Mauritia flexuosa*) grown in the Brazilian Amazon region, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86 (2009) 611–616.
- [46] F.F.M. Azevedo, M.A.E. Cunha, R.F. Neves, L.F. França, M.E. Araújo, N.T. Machado, Enriching of carotenes from palm oil by batch adsorption and supercritical CO<sub>2</sub> desorption, *International Review of Chemical Engineering, Rapid Communications* 3 (3(May)) (2011).
- [47] P.J. Pereira, M. Gonçalves, B. Coto, E. Gomes de Azevedo, M. Nunes da Ponte, Phase equilibria of CO<sub>2</sub> + DL- $\alpha$ -Tocopherol at temperatures from 292 K to 333 K and pressures up to 26 Mpa, *Fluid Phase Equilibria* 91 (1991) 133–143.
- [48] U. Meier, F. Gross, C. Trepp, High pressure phase equilibrium studies for the carbon dioxide/ $\alpha$ -tocopherol (vitamin E) system, *Fluid Phase Equilibria* 92 (1994) 289–302.
- [49] Johannsen, M. *Experimentelle Untersuchungen und Korrelierung des Löseverhaltens von Naturstoffen in überkritischem Kohlendioxid*. Doctoral thesis, TU-Hamburg Harburg, Germany, 1995.
- [50] P. Maheshwari, Z.L. Nikolov, T.M. White, R. Hartel, Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide, *JAOCs* 69 (11) (1992) 1069–1076.
- [51] R. Bharat, H. Inomata, T. Adschiri, K. Arai, Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical CO<sub>2</sub> acids, *Fluid Phase Equilibria* 81 (1992) 307–320.
- [52] R. Bharat, S. Yamane, H. Inomata, T. Adschiri, K. Arai, Phase equilibria of supercritical CO<sub>2</sub>-fatty oil component binary systems, *Fluid Phase Equilibria* 83 (1993) 183–192.
- [53] W. Weber, S. Petkov, G. Brunner, Vapour–liquid equilibria and calculations using the Redlich–Kwong–Aspen equation of state for tristearin, tripalmitin and triolein in CO<sub>2</sub> and propane, *Fluid Phase Equilibria* 158–160 (1999) 695–706.

## **ANEXO 2**

**SOLUBILITY OF BURITI OIL (*Mauritia Flexousa*, MART.) IN  
SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE: EXPERIMENTAL METHODS AND  
EOS MODELING.**

INTERNATIONAL REVIEW OF CHEMICAL ENGINEERING (IRECHE),  
V. 3, P. 331-339, May 2011.

# Solubility of Buriti Oil (*Mauritia Flexuosa*, Mart.) in Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Methods and EOS Modeling

M. A. E. Cunha<sup>1</sup>, C. C. Batista<sup>2</sup>, S. P. Freitas<sup>3</sup>, L. F. França<sup>4</sup>, M. E. Araújo<sup>5</sup>, N. T. Machado<sup>6</sup>

**Abstract** – In this work, the solubility of buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart), a yellow-orange oil with a high content of carotenes, has been determined experimentally by the dynamic and static methods. The experiments by the dynamic method have been carried out at pressures of 15, 20, 25 and 30 MPa, temperature of 333 K and solvent flow rate of  $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min, using a high pressure unit of 1000 cm<sup>3</sup>, and a stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup>, assembled within the high pressure vessel, while the experiments by the static method were carried out at 25 MPa, temperatures of 323 and 343 K, using a high pressure equilibrium cell of 1000 cm<sup>3</sup>. The solubility measured by the dynamic method was determined by computing the slope of the straight line accumulated mass of condensates  $x$  time. In addition, experimental solubility of buriti oil in supercritical/CO<sub>2</sub> has been correlated using the SRK EOS with the van der Waals mixing rule for two binary interaction parameters, based on chemical composition and predicted thermo-physical properties of all of the pure components of buriti oil using the software EDEFFLASH. The solubility has been also computed by a methodology that determines the end point of the linear part of the extraction curve by successively linear adjusting of experimental extraction kinetic data of buriti dried pulp using two straight lines, carried out at pressures of 15, 20, and 25 MPa, temperature of 333 K, and solvent flow rate of  $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min. Experimental results measured by the dynamic method show that solubility of buriti oil increases with pressure, showing a maximum of 4.85 gOil/kgCO<sub>2</sub> at 25 MPa and 333 K, which is in agreement not only with experimental data reported in the literature for the solubility of vegetable oils in supercritical carbon dioxide under the investigated state condition, but also with the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide measured in a equilibrium cell by the static method at 25 MPa and 323 K, showing a deviation of 4.33 %. The experimental results shows that SRK EOS correlates well the experimental solubility data, the solubility computed by adjusting the linear part of extraction curve is in agreement with experimental solubility data and the proposed new dynamic method is suitable for measuring the solubility of vegetable oils in supercritical carbon dioxide.

**Copyright © 2011 Praise Worthy Prize S.r.l. - All rights reserved.**

**Keywords:** Vegetable Oils, Buriti, Solubility, Carbon Dioxide, Experimental Methods, EOS Modeling.

## I. Introduction

Buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart), a palm of natural occurrence in the Amazon region [1]-[2], is one of the most commercially attractive because of its high concentration of carotenes [3]-[4]. The fruits of buriti have a soft and oily dark-yellow to reddish pulp, containing between 20-30 % (wt.) of reddish oil with the highest concentration of carotenes in vegetable oils [3]-[5]. The estimate annual average specific production of pulp and oil are  $0.79 \pm 0.23$  t.ha<sup>-1</sup> and  $57.5 \pm 17.0$  kg.ha<sup>-1</sup> respectively [6]. Recently some applications of buriti oil in the food and cosmetic industries have been reported in the literature [7]-[10].

Phase equilibrium data, particularly in the gaseous phase known as solubility is of special importance in supercritical fluid processes for the fractionation and

enriching of fat-soluble substances (e.g: carotenes and tocopherols). Equilibrium solubility can be determined experimentally by the static [11] or a dynamic method [12]-[15]. Measurement of solubility by the dynamic method makes use of extraction kinetic data. In this case, particularly for natural products including lipids, the dynamic solubility, also called operational solubility, is computed using extraction curve experimental data, and the solvent flow rate chosen must ensure that solvent leaving the fixed bed outlet must be saturated with the solute as reported in the literature [12]-[15].

In the last two decades a number of works have been reported in the literature concerning vapor-liquid equilibrium data for binary systems triglycerides/supercritical CO<sub>2</sub>, multi-compound systems vegetable oil/supercritical CO<sub>2</sub> as well the solubility of vegetable oils, pure and mixed triglycerides in supercritical CO<sub>2</sub>. Among those, the solubility of pure

fatty acids, triglycerides and mixtures of triglycerides in supercritical CO<sub>2</sub> [16], solubility of simple and mixed triacylglycerols (TAGs) in supercritical CO<sub>2</sub> [17], vapor-liquid equilibrium of the binary system tricaprilyn/supercritical CO<sub>2</sub> [18], vapor-liquid equilibrium for the binary systems tristearin, tripalmitin, and triolein/supercritical CO<sub>2</sub> [19], solubility of oils from the seed of blackcurrant (*Ribes nigrum*) and grape-vine (*Vitis vinifera*) in supercritical CO<sub>2</sub> measured by the dynamic method [12], solubility of Buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart) oil/supercritical CO<sub>2</sub> [20], vapor-liquid equilibrium of the pseudo-binary system Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil/supercritical CO<sub>2</sub> [11], solubility of apricot kernel oil in supercritical carbon dioxide [21], and the solubility of refined corn and sunflower seed oils, babassu (*Attalea funifera*) and ucuuba (*Virola sebifera*) fats in supercritical carbon dioxide [22] are included.

In this work, the solubility of buriti oil in supercritical CO<sub>2</sub> has been determined experimentally by dynamic and static methods and the experimental data was correlated with SRK EOS with the van der Waals mixing rule for two binary interaction parameters using the software EDEFLASH. In addition, because buriti oil is not commercially available, processing of buriti fruits *in nature* as well as physical-chemical characterization of buriti oil is also a part of this work.

## II. Material and Methods

### II.1. Pre-Processing of Buriti Fruits in Natura

The fruits of buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart) were collected at the Campus of UFPA (Belém-Pará-Brazil). A batch of approximately 212 kg fruits *in nature* was processed. Afterwards, the fruits were sanitized with a 0.5 % (wt.) hypochlorite solution and introduced inside a 250 l tank filled with water at 45 °C for 02 hours in order to better remove the hard and squamous shell as well as to soft the pulp. The hard shells, pulp, cellulosic layer and the seeds were separated and weighted. The pulp was dried at 65 °C for 24 hours using an oven with digital temperature control (Quimis, São-Paulo-Brazil, Model: BO15-05). The pulp has been physical-chemically characterized according to AOCS official methods [23] in terms of water content by AOCS 4.1.06

method using an forced draft oven (SOC. FABBE, Model: 170) at 60°C for 24 hours, lipids by AOCS Ba 3-38 method (TECNAL, Model: TE-044), proteins by AOCS Ac 4-41 method (TECNAL, Model: TE 036-1), fibers by method by AOCS 930.29. (TECNAL, Model: TE -146 - 5/50), ash by AOCS Ac 44.1.10 method using a digital controlled high temperature oven (QUIMIS, Model: Q-318M24), and carbohydrates by difference taking into consideration the fibers content.

### II.1.1. Extraction of Buriti Oil

The oil of buriti has been extracted by exhaustive supercritical fluid extraction of dried buriti pulp with carbon dioxide as solvent at the high pressure unit described elsewhere [3]. Carbon dioxide with 99.95 % [vol/vol] purity was supplied by White Martins S.A (Belém-Pará-Brazil).

### II.2. Experimental Apparatus: Static Method

The experimental apparatus described in Fig. 1, consists of an equilibrium autoclave with a volume of 1000 cm<sup>3</sup>, a buffer autoclave of 500 cm<sup>3</sup>, used to compensate for the pressure drop during sampling of the gas phase, a sampling unit, and a diaphragm-type compressor (Nova Werke AG, Effretikon, Switzerland, Model: 544-2121-1). Three heat jackets (2500 W) at the equilibrium cell and a heat mantle (1400 W) at the buffer autoclave, both controlled by a computer, were used to maintain the operating temperature constant. The equilibrium cell and the buffer autoclave were isolated to avoid heat loss. The temperatures inside the equilibrium cell and buffer autoclave were measured with NiCr-Ni thermocouples (SAB GmbH & Co, Viarsen, Germany, Model: MTE-303) with a precision of  $\pm 0.1$  K. The pressures inside the equilibrium cell and buffer autoclave were measured by means of electrical pressure transducers (STW, Kaufbeuren, Germany, Model: A05-H) with a precision of  $\pm 0.05$  MPa. All the temperatures and pressures inside the equilibrium cell and the buffer autoclave were displayed on a computer. A stirrer with a magnetic coupling (Buddeberg GmbH, Mannheim, Germany, Model: MRK41) was used to achieve equilibrium.

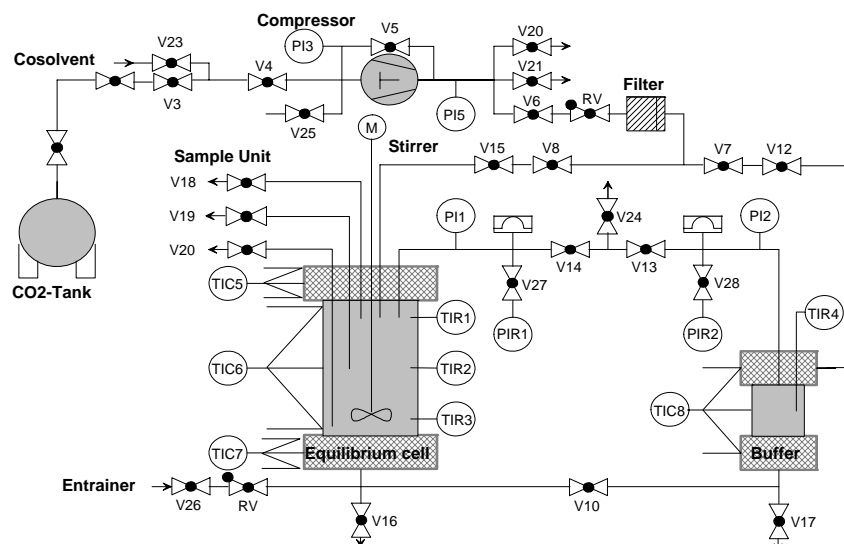


Fig 1: Schematic diagram of the experimental apparatus (Static Method).

The sampling unit described in Fig. 2, consists of two capillaries (0.25 mm for the gas phase, and 0.5 mm for the liquid phase) connected with 1/8" valves (Autoclave Engineers Group, Erie, USA, Model: SW-2081), a vacuum pump (Vakuumband GmbH, Wertheim, Germany, Model: RZ5), cold traps, and a system of graduated glass columns, allows to collect the condensates and determine the amount of carbon

dioxide. A temperature control unit was used to maintain the sampling unit temperature equal to that of the equilibrium cell. In addition, a heating system was used to heat the corner of the cold trap connected to the micrometering valve to avoid the solidification of buriti oil inside the glass tube.

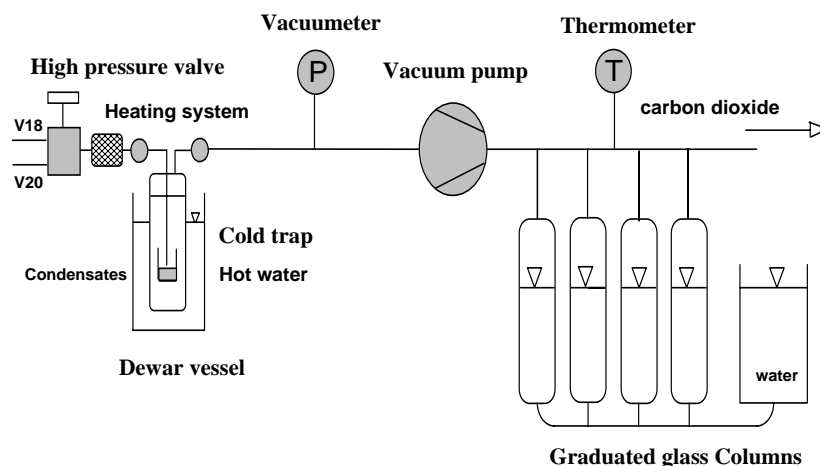


Fig. 2: Schematic diagram of the sampling unit (Static Method).

### II.2.1. Experimental Procedure

The equilibrium experiments were carried out at 25 MPa and temperatures of 323 and 343 K. The equilibrium cell and the buffer autoclave were evacuated by means of the vacuum pump and the heating system was turned on, then both autoclaves are loaded with known amounts ( $\approx 300$  g) of the feed material (buriti oil). The pressure in the equilibrium cell was increased to 6 MPa by means of CO<sub>2</sub> addition (internal pressure

inside the CO<sub>2</sub> tank). After the addition of CO<sub>2</sub>, the system pressure increases continuously until the desired temperature is achieved. The system was agitated by means of the stirrer. The intensive mass transfer between both gaseous and liquid phases causes a decrease on the system pressure, because carbon dioxide dissolves in the liquid phase. Therefore, more carbon dioxide must be added until the desired pressure is achieved. The stirrer was operated for an additional 04 hours in order to assure equilibrium between the coexisting phases. In addition, it was necessary to wait at least 03 hours for the

complete separation of both liquid and gas phases. After equilibrium was achieved, samples were collected by using the following procedure: The cold traps were evacuated (0.2-0.4 mbar). After opening the high pressure valve (Autoclave Engineers Group, Erie, USA, Model: SW-2081), the supercritical carbon dioxide containing the soluble buriti oil was expanded into the evacuated system and the oil which precipitates because of pressure reduction was separated from carbon dioxide in a cold trap immersed in a solution of ice/water at 0°C.

The amount of carbon dioxide was determined by measuring the water deflection level using a system of graduated glass columns (50 cm<sup>3</sup>, 400 cm<sup>3</sup>, 1000 cm<sup>3</sup>, and 1000 cm<sup>3</sup>). The pressure inside the evacuated sample unit system was measured before and after sampling by means of an electrical pressure transducer (Leybold VaKuuum GmbH, Germany, Model: TR 201) with a precision of  $\pm 0.05$  mbar, connected to a vacuummeter (Leybold Vakuum GmbH, Köln, Germany, Model: Thermovac-TM200) with 0.01 mbar accuracy, and the temperature was measured with a NiCr-Ni thermocouple (SAB GmbH & Co, Viersen, Germany, Model: MTE-303). Three samples of gas phase were collected in order to ensure reproducibility. A pressure drop between 2-5 bars ( $\Delta P$  depends on the amount of sample taken to obtain measurable quantities of condensates inside the cold trap) has been observed for each sampling of gas phase, so that after the first sampling, the valve connected to the buffer autoclave (V10) was opened carefully to compensate the pressure drop. Because the system pressure inside the equilibrium cell decreases after the each sampling, carbon dioxide had to be added to the buffer autoclave in order to carry out the second and third sampling. The addition of fresh carbon dioxide inside the buffer autoclave does not disturb the equilibrium process, because after opening valve V10 only the liquid phase, already at equilibrium, flows into the equilibrium cell and the sampling procedure takes no longer than five minutes.

### II.3. Experimental Apparatus: Direct Dynamic Method

A schematic diagram of the high pressure apparatus used in this work is depicted in Figure 3. The unit consists of high pressure vessel of 1000 cm<sup>3</sup>, adapted to be used as an equilibrium cell, a cylinder of 22 cm<sup>3</sup>, a membrane compressor, which raises the pressure from 3 to 40 MPa, a carbon dioxide reservoir, a sampling system, a gas meter, and a control unit that displays the system temperature and pressure. A complete description of the high pressure unit can be found elsewhere [3].

#### II.3.1. Experimental Procedure

The equilibrium experiments were carried out at pressures of 15, 20, 25 and 30 MPa, temperature of 333 K and solvent flow rate of  $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min. A mass of approximately 20 grams oil was placed inside a stainless

steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup> depicted in Fig. 4. The cylinder has 02 (two) flanges, whereas 03 (three) slices of filter paper between 02 (two) external stainless steel screens of mesh 200# were placed in order to avoid the oil to spread outside the cylinder. The cylinder has been assembled within the high pressure vessel. Carbon dioxide was recycled in a closed loop for at least 05 (five) hours, by closing valve V<sub>4</sub>, and opening valves V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, and V<sub>3</sub> (micrometer/recycle valve), in order to maintain the system pressure constant as well as to saturate carbon dioxide until equilibrium was reached. Afterwards, valve V<sub>4</sub> was open and the flow rate was set low (10 g<sub>CO<sub>2</sub></sub>/min). The low flow rate makes it possible the fresh carbon dioxide that enters the high pressure vessel to achieve equilibrium within the sampling intervals of time. Samples from the gaseous phase were taken every 05 (five) minutes by opening valve V<sub>4</sub>. This experimental arrangement functions identical to a buffer autoclave on a static equilibrium cell. The condensed phase was weighted by gravimetric method. The CO<sub>2</sub> released into the atmosphere was measured using a gas flow meter. The solubility was computed by plotting the cumulative mass of oil as a function of time and taking the slope of the straight line. The slope represents the amount of oil dissolved in the gas phase which is defined as solubility.

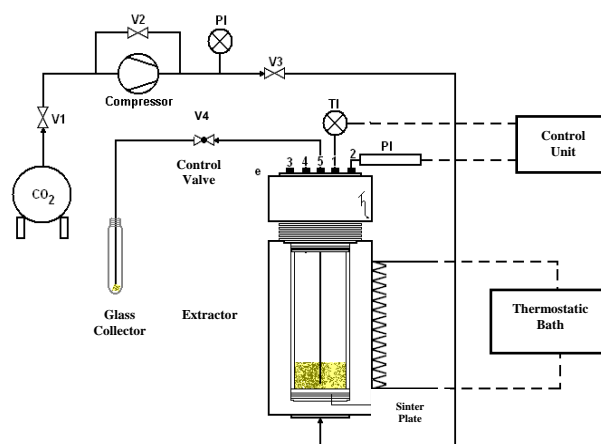


Fig 3: Schematic diagram of the experimental apparatus (Dynamic Method).



Fig 4: Stainless steel cylinder.

#### II.4. Experimental Apparatus: Indirect Dynamic Method

The experimental apparatus is the same the one described in section II.3 and found elsewhere [3].

##### II.4.1. Experimental Procedure

The extraction experiments were carried out at pressures of 15, 20, and 25 MPa, temperatures of 313, 333, and 353 K and solvent flow rate of  $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min. A mass of approximately 20 grams dried pulp was placed inside a stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup> depicted in Fig. 4. Carbon dioxide was recycled in a closed loop for at least half an hour, by closing valve  $V_4$ , and opening valves  $V_1$ ,  $V_2$ , and  $V_3$  (micrometer/recycle valve), in order to maintain the system pressure constant and achieve the desired operation temperature. Afterwards, valve  $V_4$  was open and the flow rate was set low ( $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min). Samples from the gaseous phase were taken every 05 (five) minutes by opening valve  $V_4$ . The extracts were weighted by gravimetric method. The  $CO_2$  released into the atmosphere was measured using a gas flow meter.

##### II.4.2. Computational Procedure: Linear Adjust of Extraction Kinetic Data

This methodology is based on determining the final point of the linear part of extraction curve ( $t_{CER}$  and  $M_{CER}$ ), that is, the period of constant extraction rate ( $t_{CER}$ ), and the mass transfer rate for the period  $t_{CER}$  ( $M_{CER}$ ), by successive linear adjust of extraction kinetic data expressed on extraction yield versus time employing two straight lines to describe both the periods of constant extraction rate and decreasing extraction rate. The intersection point of the straight lines determines and or indicates the end point the period of constant extraction rate as described in the literature [12]-[14], [24]. A computational algorithm code written in VBA for EXCELL using the build in function PROJ.LIN has been used to calculate the period of constant extraction rate ( $t_{CER}$ ), the mass transfer rate for the period  $t_{CER}$  ( $M_{CER}$ ) and the solubility ( $Y_{CER}$ ), expressed in terms of mass of solute/mass of solvent, by exhaustive search of the period of constant extraction rate ( $t_{CER}$ ), within the experimental time interval that maximize the correlation coefficient adjust of PROJ.LIN. The computational code needs information concerning the solvent mass flow rate ( $M_{CO_2}$ ), temperature, pressure, mass of solid in feed ( $M_{Feed}$ ), time interval of condensates sampling, and accumulated mass of condensates at every sampling time interval ( $M_{ext}$ ). This spreadsheet calculator generates a graphic that shows automatically the splines of both straight lines describing the periods of constant and decreasing extraction rate been adjusted.

#### II.5. EOS Modeling:

The solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide determined experimentally by the direct dynamic method was correlated using the SRK EOS with the van der Waals mixing rule for two binary interaction parameters. The SRK EOS is given by equation (1).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (1)$$

The van der Waals mixing rules for two binary interaction parameters (quadratic mixing rule) are given by the following equations:

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (2)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (3)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (4)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} (1 - l_{ij}) \quad (5)$$

In this study high pressure solubility data of Buriti oil/carbon dioxide has been correlated by considering the multicomponent system as a pseudo-binary mixture. The computation of high pressure equilibrium data for the pseudo-binary system vegetable oils/carbon dioxide using EOS requires information concerning the thermo-physical properties (critical temperature  $T_{c_i}$ , critical pressure  $P_{c_i}$ , and the acentric factor  $\omega_i$ ) of all of the pure components present on vegetable oil composition.

The critical properties ( $T_{c_{oil}}$  and  $P_{c_{oil}}$ ) and acentric factor ( $\omega_{oil}$ ) of the complex mixture Buriti pulp oil was estimated by considering the fatty acids composition determined by gas chromatography using the Kay rule [25] as reported in the literature [26]-[27]. This rule uses a linear combination of the critical properties of all the pure components, with the molar fraction  $x_i$  as a weighting function as follows:

$$T_{c_{oil}} = \sum_i x_i T_{c_i} \quad (6)$$

$$P_{c_{oil}} = \sum_i x_i P_{c_i} \quad (7)$$

$$\omega_{oil} = \sum_i x_i \omega_i \quad (8)$$

The critical temperature  $T_{c_i}$ , critical pressure  $P_{c_i}$ , and the acentric factor  $\omega_i$  of all the pure components constituting Buriti pulp oil used in the present work were those identified by Araújo and Meireles [28] as the most suitable for the fatty acids. The binary interaction parameters were fitted to solubility experimental data computed as described in section II.4.2 using the program EDEFLASH [28]. The program uses a P-T flash algorithm and the modified Simplex method of Nelder and Mead [29]. The value of the binary interaction parameters were calculated for each isotherm and isobar data by minimizing an objective function. The objective function (OF) used was the root mean square relative deviation for the gaseous phase between experimental and calculated mass fraction values defined by.

$$OF = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}}}{y_i^{\text{exp}}} \right)^2} \quad (9)$$

### II.5.1. Chemical Analysis

The chemical composition of Buriti pulp oil has been determined by gas chromatography. The samples were transformed into methyl esters according to the method described elsewhere [30]. Afterwards, the methyl esters samples were diluted to 2 % (v/v). Then, 1  $\mu\text{l}$  of the solution was injected into a gas chromatograph (VARIAN, Model: CP 3800), equipped with a capillary column and a FID detector. The column was a 30 m x 0,53 mm ID fused silica open tubular column coated with 1,0  $\mu\text{m}$  (5%-Phenyl Methylpolysiloxane). Hydrogen was used as the carrier gas and the flow rate was 2,5 mL/min, and the following temperature program was used: Oven temperature 423 K; 423-503 K (3 K/min). Injector and detector temperatures were 493 and 513 K respectively. The fatty acids esters have been identified by comparing the retention times with those of standard methyl esters of chromatographic grade.

## III. Results and Discussions

### III.1. Characterization of Buriti Pulp and Oil

Table I summarizes the physical-chemical characterization of Buriti pulp *in nature*. The results are in agreement with data reported in the literature [31]-[32], particularly with those of Santos [31]. The difference in water content compared to Manhães [32] may be to the fact that the fruits *in nature* were collected in this work direct from tree brunch instead of collecting on the ground of flooded areas where the fruits retains much more water.

TABLE I  
PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BURITI PULP *IN NATURE* (WEIGHT FRACTION)

Pulp	This work	Santos (2005)	Manhães (2007)
Humidity	49,36	49,77	62,93
Lipids	10,50	19,8	13,85
Proteins	2,95	2,82	2,1
Ash	4,31	0,85	0,94
Fibers	12,90	---	---
Carbohydrates	19,98	26,76	20,18

The chemical composition of Buriti pulp oil in terms of fatty acids methyl esters is shown in Table II and the results compared with those described in the literature [32]-[34], [3]. It may be observed that for the major compounds (C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, and C18:3), the results presented in this work are in agreement with data reported in the literature, although traces of minor compounds (C20:1, C20:4, C20:5) have not been detected by Manhães [32], Tavares [33], Albuquerque [34] and França [3].

TABLE II  
FATTY ACIDS METHYL ESTERS COMPOSITION OF BURITI OIL OBTAINED BY SFE AT 25 MPA AND 333 K

FFA	This work	Tavares (2003) [33]	Manhães (2007) [32]	Albuquerque (2003) [34]	França (1999) [3]
C18:1	77,06	73,5	73,2	76,01	78,73
C18:2	1,58	2,7	2,69	3,16	3,93
C18:3	1,12	2,1	2,17	2,2	---
C20:1	0,63	---	---	---	---
C20:4	1,09	---	---	---	---
C20:5	0,57	---	---	---	---
C16:0	15,99	18,0	19,31	18,27	17,34
C18:0	1,39	2,1	1,86	2,0	---

\*C-n: m: where n is the number of the carbon atoms and m the number of double bonds

### III.2. Solubility Measurements and Computations

Experimental solubility data and the corresponding coefficients of linear regression ( $R^2$ ) for the pseudo-binary system Buriti oil/carbon dioxide, measured by direct and indirect dynamic methods described in subsections II.3 and II.4, is shown in Table III. For all the isotherms, the solubility of Buriti oil in the gaseous phase increases, as system pressure increases. This behavior was expected because the solvent power increases as density increases. For all the isobars, the solubility of Buriti oil in the gaseous phase decreases, as system temperature increases.

Table IV shows equilibrium data of pseudo-binary systems vegetable oils/carbon dioxide reported in the literature [11], [35]-[36]. It may be observed the same behavior of all experimental solubility data for the systems Brazil nut oil/carbon, crude palm oil/carbon dioxide and sesame oil/ carbon dioxide [11], [35]-[36].

The solubility of buriti oil, measured by different methods, Brazil nut oil, crude palm oil and sesame oil in supercritical carbon dioxide presented in Table IV have the same order of magnitude ( $10^1$ ). The difference in

solubility may be due to the difference in chemical composition, buriti and sesame oils are rich in unsaturated fatty acids (oleic + linoleic) while crude palm oil is rich in saturated fatty acids (palmitic + stearic). According to experimental high pressure equilibrium results obtained by Machado [27], the saturated fatty acids are fairly easily soluble in carbon dioxide than unsaturated fatty acids, as the solubility of fatty acids in supercritical CO<sub>2</sub> decreases with increasing carbon chain number and decreasing double bonds.

The algorithm code developed and applied to compute the solubility by successive linear adjust of extraction kinetic data reproduced results not only close to those measured by the static method but also are in good agreement to solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub> reported in the literature [11], [20], [35]-[36].

TABLE III  
EXPERIMENTAL SOLUBILITY OF BURITI OIL IN  
SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>

Systems/Method	P	T	Y <sub>CER</sub>	R <sup>2</sup>
	[MPa]	[K]	[gOil/KgCO <sub>2</sub> ]	[-]
Buriti oil/ CO <sub>2</sub> Direct Dynamic Method	15	333	0,120	0,9972
	20	333	0,236	0,9958
	25	333	4,728	0,9999
	30	333	3,630	0,9993
Buriti oil/ CO <sub>2</sub> Indirect Dynamic Method	25	313	10,869	0,9995
	15	333	1,610	0,9990
	20	333	5,092	0,9998
	25	333	11,774	0,9990
	25	353	6,298	0,9993

TABLE IV  
SOLUBILITY OF VEGETABLE OILS IN SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>  
(WEIGHT FRACTION)

Systems/Method	P	T	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CER</sub>
	[MPa]	[K]	[-]	[gOil/KgCO <sub>2</sub> ]
Buriti oil/CO <sub>2</sub>	25	323	0,9953	4,640
Static Method	25	343	0,9971	2,850
Buriti oil/CO <sub>2</sub> Direct Dynamic Method	15	333	0,9998	0,120
	20	333	0,9997	0,236
	25	333	0,9953	4,728
	30	333	0,9964	3,630
	15	333	0,9984	1,610
Buriti oil/CO <sub>2</sub> Indirect Dynamic Method	20	333	0,9949	5,092
	25	333	0,9883	11,774
	25	353	0,9937	6,298
	25	313	0,9892	10,869
	20	343	0,9972	2,808
Crude palm oil/CO <sub>2</sub> Static Method [35]	25	343	0,9891	11,020
	35	343	0,9816	18,745
	9.8	333	-	-
Sesame oil/CO <sub>2</sub> Static Method [36]	15.74	333	-	-
	21.15	333	0,9941	5,935
	24.37	333	0,9875	12,658
Brazil nut oil/ CO <sub>2</sub> Static Method [11]	15	323	0,9970	3,010
	20	323	0,9982	1,800
	25	323	0,9963	3,700
	30	323	0,9929	7,100

### III.3. EOS Modeling & Correlations

Table 5 shows the estimated values for the critical properties and the acentric factors of all normalized key compounds of Buriti oil (C16:0, C18:0, C18:1 and C18:2), as well as the predicted critical properties and

acentric factor for the pseudo-component Buriti oil.

TABLE V  
FATTY ACIDS COMPOSITION OF EXTRACT OBTAINED BY  
SFE AT 25 MPA AND 333 K AND THERMO-PHYSICAL  
PROPERTIES OF BURITI OIL

FFA	Oil <sub>Buriti</sub> [wt.%]	M [g/gmol]	T <sub>b</sub> [K]	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [MPa]	ω
CO <sub>2</sub>	-	44.00	194.67	304.19	7.382	0.225
C-16:0	16,65	256.43	622.30	780.38	1.467	1.0104
C-18:0	1.45	284.48	648.10	796.65	1.325	1.0861
C-18:1	80.25	282.47	625.46	796.36	1.242	0.9245
C-18:2	1.65	280.45	624.10	796.03	1.240	0.7767
Oil <sub>Buriti</sub>	---	278,13	625,24	793,70	1,281	0,9387

\*C-n: m: where n is the number of the carbon atoms and m the number of double bonds

Table 6 shows the computed binary interaction parameters fitted to solubility experimental data computed as described in section II.4.2 using the program EDEFLASH [28]. The binary interaction parameters were calculated for each isotherm and isobar data by minimizing the objective function (1).

TABLE VI  
COMPUTED BINARY INTERACTION PARAMETERS FOR THE  
PSEUDO-BINARY SYSTEM BURITI OIL/CO<sub>2</sub> FITTED WITH SRK  
EOS

	Interactions Parameters		
	k <sub>ij</sub>	l <sub>ij</sub>	O,F [%]
333 K (Isotherm)	0,15042869	0,14329863	0,1147
25 MPa (Isobar)	0,14895761	0,13427658	0,3358

The performance of Soave-Redlich-Kwong EOS with the van der Waals mixing rule are presented in Tables 7 and 8. The computed k<sub>ij</sub> and l<sub>ij</sub> were used to predict the solubility of Buriti oil in supercritical CO<sub>2</sub>. In addition, experimental and predicted data were presented in terms absolute mean deviations between experimental and calculated gaseous oil phase defined as follows:

$$\Delta Y = \left| y_{\text{Oil}}^{\text{exp}} - y_{\text{Oil}}^{\text{cal}} \right| \quad (10)$$

TABLE VII  
ISOBAR SOLUBILITY DATA FOR PSEUDO BINARY SYSTEMS  
(WEIGHT FRACTION)

T [K]	exp		cal		ΔY
	Y <sub>CER</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CER</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	
	[gOil/KgCO <sub>2</sub> ]	[-]	[gOil/KgCO <sub>2</sub> ]	[-]	
313	10,869	0,9892	7,008	0,9930	0,0038
333	11,774	0,9884	8,852	0,9912	0,0028
353	6,298	0,9937	8,687	0,9914	0,0023

TABLE VIII  
ISOTHERM SOLUBILITY DATA FOR PSEUDO BINARY  
SYSTEMS (WEIGHT FRACTION)

P [MPa]	exp		cal		ΔY
	Y <sub>CER</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CER</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	
	[gOil/KgCO <sub>2</sub> ]	[-]	[gOil/KgCO <sub>2</sub> ]	[-]	
15	1,610	0,9984	2,010	0,9979	0,0004
20	5,092	0,9949	5,409	0,9946	0,0003
25	11,774	0,9884	8,217	0,9918	0,0035

Thermodynamic modeling of equilibrium solubility using the SRK EOS with the van der Waals quadratic mixing rule was able not only to fit well the binary interaction parameters ( $k_{ij}$  and  $l_{ij}$ ) computed for each isotherm and isobar data by minimizing the objective function (1), but also to predict, based on buriti oil composition, estimated critical properties ( $T_{c_{oil}}$  and  $P_{c_{oil}}$ ) and acentric factor ( $\omega_{oil}$ ), the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide.

#### IV. Conclusions

The solubility of buriti oil has been determined experimentally by the static and direct dynamic methods and predicted/correlated using indirect methods by applying an algorithm code developed to compute the solubility by successive linear adjust of extraction kinetic data as well as with the SRK EOS using the van der Waals quadratic mixing rule.

The experimental solubility data measured by direct dynamic method reproduced results close to those measured by the static method, thus corroborating to assert this methodology as feasible for measuring the solubility of vegetable oil in supercritical fluids. For all the isotherms, the solubility of buriti oil in the gaseous phase increases, as pressure increases. For all the isobars, the solubility of buriti oil in the gaseous phase decreases, as temperature increases. In addition, both indirect methods reproduced well not only the experimental solubility data presented in this work but are also in good agreement with solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub> reported in the literature [11]-[12], [20], [35]-[36].

The algorithm code applied to compute the solubility by successive linear adjust of extraction kinetic data reproduced results not only close to those determined experimentally by the static method but are also in good agreement to solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub> reported in the literature [11], [20], [35]-[36]. This corroborates to assert this methodology as feasible to compute the dynamic solubility from kinetic extraction data as suggested in the literature when the solid matrix is rich in easily extractable solutes as in the case of seeds and pulp of lipid rich biomaterials [12]-[14].

The SRK EOS with the van der Waals quadratic mixing rule was able to fit well the binary interaction parameters ( $k_{ij}$  and  $l_{ij}$ ) by minimizing the objective function (1) as well as to predict, based on buriti oil composition and estimated critical properties and acentric factor, the solubility of Buriti oil in supercritical carbon dioxide, showing the ability of EDEFLASH to predict high pressure equilibrium of complex systems vegetable oils/carbon dioxide [11], [28].

#### References

- [1] Maya Manzi; Oliver T. Coomes. Managing Amazonian palms for community use: A case of aguaje palm (*Mauritia flexuosa*) in Peru. *Forest Ecology and Management*, 257 (2009), 510–517.
- [2] Goulding, M.; Smith, N. *Palms: Sentinels for Amazon Conservation* (Missouri Botanical Garden Press, St. Louis, MO, 2007).
- [3] Franca, L. F.; Reber, G.; Meireles, M. A. A.; Machado, N. T.; Brunner, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. *J. Supercrit. Fluid*, 14 (1999), 247–256.
- [4] Veridiana V. de Rosso; Adriana Z. Mercadante. Identification and Quantification of Carotenoids, By HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian Fruits. *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007), 5062-5072.
- [5] Simone M. Silva; Klicia A. Sampaio; Thiago Taham; Silvana A. Rocco; Roberta Ceriani; Antonio J. A. Meirelles. Characterization of Oil Extracted from Buriti Fruit (*Mauritia flexuosa*) Grown in the Brazilian Amazon Region. *J Am Oil Chem Soc* 86 (2009), 611–616.
- [6] Reinaldo Imbrozio Barbosa; Artur Dalton Lima; Moisés Mourão Jr. *Biometry of buriti fruits (Mauritia flexuosa L.f. - Arecaceae): estimative of annual average specific production of pulp and oil in area of Savanna in Roraima* (Internal Report. INPA, MCT, 2009).
- [7] José G. R. Mariath; Magnolia C. C. Lima; Leonor M. P. Santos. Vitamin A activity of buriti (*Mauritia vinifera* Mart) and its effectiveness in the treatment and prevention of xerophthalmia. *Am J Clin Nutr.* 49 (1989), 849-853.
- [8] Daniela Schlemmer; E. R. de Oliveira; M. J. Araújo Sales. Polystyrene/thermoplastic starch blends with different plasticizers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87 (2007), 635-638.
- [9] Cinthia Fernanda Zanatta; Vanessa Ugartondo; Montserrat Mitjans; Pedro A. Rocha-Filho; Maria Pilar Vinardell. Low cytotoxicity of creams and lotions formulated with Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) assessed by the neutral red release test. *Food and chemical Toxicology*, 46 (2008) 2776-2781.
- [10] C.F. Zanatta; M. Mitjans; V. Ugartondo; P.A. Rocha-Filho; M.P. Vinardell. Photoprotective potential of emulsions formulated with Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) against UV irradiation on keratinocytes and fibroblasts cell lines. *Food and chemical Toxicology* 48 (2010) 70-75.
- [11] J.E. Rodrigues, M.E. Araújo, F.F.M. Azevedo and N.T. Machado. Phase equilibrium measurements of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil in supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids* 34 (2005) 223-229.
- [12] H. Sovová, Z. Marie, V. Miroslav and S. Karel, Solubility of two vegetable oils in supercritical carbon dioxide, *J. Supercritical Fluids*, 20 (2001)15–28.
- [13] Lucinewton S. Mouraa; Raul N. Carvalho Jr.; Mirian B. Stefanini; Lin C. Ming; M. Angela A. Meireles. Supercritical fluid extraction from fennel (*Foeniculum vulgare*): global yield, composition and kinetic data. *J. of Supercritical Fluids*, 35 (2005) 212–219.
- [14] Raul N. Carvalho Jr.; Lucinewton S. Moura; Paulo T.V. Rosa; M. Angela A. Meireles. Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. *J. of Supercritical Fluids* , 35 (2005), 197–204.
- [15] Cintia S.G. Kitzberger; Rodrigo H. Lomonaco; Eliane M.Z. Michielin; Leandro Danielski; Jeferson Correia; Sandra R.S. Ferreira. Supercritical fluid extraction of shiitake oil: Curve modeling and extract composition. *Journal of Food Engineering* 90 (2009) 35–43.
- [16] T. Bamberger, J.C. Erickson, C.L. Cooney and S.K. Kumar, Measurement and model prediction of solubilities of pure fatty acids, pure triglycerides, and mixtures of triglycerides in supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 33 (1988), 327–333.
- [17] W.B. Nilsson and J.K. Hudson, Solubility of simple and mixed triacylglycerols in supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70 (1993), 749-754.

- [18] C. Borch-Jensen and J. Møllerup, Phase equilibria of carbon dioxide and tricaprylin. *J. Supercrit. Fluids*, 10 (1997), 87–93.
- [19] W. Weber, S. Petkov and G. Brunner, Vapour–liquid–equilibria and calculations using the Redlich–Kwong–Aspen–equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO<sub>2</sub> and propane, *Fluid Phase Equilibria*, 158 (1999), 695–706.
- [20] N. T. Machado; J. Rüster, L. F. de França; M. E. Araújo: Measurements and calculations of Buriti (*Mauritia flexuosa*) Oil Solubility in Supercritical CO<sub>2</sub>. *Proceedings of the 3th Brazilian Meeting on Supercritical Fluids (EBFS), Rio de Janeiro, 2000*.
- [21] S. G. Özkal, M. E. Yener and L. Bayındırlı, The solubility of apricot kernel oil in supercritical carbon dioxide. *International Journal of Food Science & Technology*, 41 (2005), 399–404.
- [22] B.M.C. Soares, F.M.C. Gamarra, L.C. Paviani, L.A.G. Gonçalves, F.A. Cabra. Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids*, 43 (2007), 25–31.
- [23] D. Firestone. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society* (5<sup>th</sup> Edition, AOCS Press, Champaign, 1998)
- [24] Sócrates Quispe-Condori, Deny Sánchez, Mary A. Foglio, Paulo T.V. Rosa, Carsten Zetzl, Gerd Brunner M. Angela A. Meireles. Global yield isotherms and kinetic of artemisinin extraction from *Artemisia annua* L leaves using supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 36 (2005) 40–48.
- [25] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O’Connell. *The properties of Gases and Liquids* (5th ed., McGraw-Hill, New York, 2000)
- [26] A.T. Souza, M.L. Corazza, L.C. Cardozo-Filho, R. Guirardello, M.A.A. Meireles. Phase equilibrium measurements for the system clove (*Eugenia caryophyllus*) Oil + CO<sub>2</sub>. *J. Chem Eng. Data* 49 (2004) 352–356.
- [27] N.T. Machado. *Fractionation of PFAD-compounds in countercurrent columns using supercritical carbon dioxide as solvent*. Doctoral Thesis, TUHH, Hamburg-Germany, 1998.
- [28] M.E. Araújo, M.A.A. Meireles. Improving phase equilibrium calculation with the Peng-Robinson EOS for fats and oils related compounds/supercritical CO<sub>2</sub> systems. *Fluid Phase Equilibria* 169 (2000) 49–64.
- [29] J.A. Nelder, R. Mead. A simplex method for function minimization. *Comp. Journal*, 7 (1965), 308–313.
- [30] L. Hartmann, R. C. A. Lago. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practices* 22 (1973) 475–477.
- [31] Santos, L. M. P.; Nutritional and ecological aspects of buriti or aguaje (*Mauritia flexuosa* Linnaeus filius): a carotene-rich palm fruit from Latin America. *Ecology of Food and Nutrition*, 44 (2005), 1–14.
- [32] Manhães, L., R.T. Srur, A.U.O.S. Characterization of buriti pulp (*Mauritia Flexuosa*, Mart.): *A powerful functional food*. Master Dissertation, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro-Brazil, 2007.
- [33] Tavares, M.; Aued-Pimentel, S.; Lamardo, L. C. A.; Campos, N. C.; Jorge, L. I. F.; Gonzalez, E. Chemical composition and anatomic study of buriti fruits from the municipality of Buritizal, State of São Paulo. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 62 (2003), 227–232.
- [34] Albuquerque, M.L.S.; Guedes, I.; Alcântara, P.; Moreira, S.G.C. Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil. *Vibrational Spectroscopy*, 33 (2003), 127–131.
- [35] J. Stoldt, G. Brunner. Phase equilibrium measurements in complex systems of fats, fat compounds and supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 146 (1998), 269–295.
- [36] R. Bharath; H. Inomata; T. Adschiri; K. Arai. Phase Equilibrium Study for the Separation and Fractionation of Fatty Oil Components Using Supercritical Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 81 (1992), 307–320.

### **ANEXO 3**

#### **ENRICHING OF CAROTENES FROM PALM OIL BY BATCH ADSORPTION AND SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub> DESORPTION.**

INTERNATIONAL REVIEW OF CHEMICAL ENGINEERING (IRECHE),  
V. 3, n.3 P. 359-369, May 2011.

# Enriching of Carotenes from Palm Oil by Batch Adsorption and Supercritical CO<sub>2</sub> Desorption

F. F. M. Azevedo<sup>1</sup>, M. A. E. Cunha<sup>2</sup>, R. F. Neves<sup>3</sup>, L. F. França<sup>4</sup>, M. E. Araujo<sup>5</sup>, N. T. Machado<sup>6</sup>

---

**Abstract** - The purpose of the physical refining process of palm oil is the removal of free fatty acids, pigments, nonhydratable phosphoacylglycerols, sterols, and other compounds that may be detrimental to the flavor or oxidative stability of the refined oil. Among these compounds, carotenes, sterols, tocopherols, and squalene are of special interest for the food, cosmetic, and pharmaceutical industries. Nevertheless, during the refining process of crude palm oil, chemical and thermal decomposition of most the valuable substances occur, including the carotenes. In this work, crude palm oil related compounds (fatty acids, triglycerides, carotenes, squalene, and others) adsorbed in thermal activated  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65, were desorbed with supercritical CO<sub>2</sub> to obtain fractions rich in carotenes. Desorption experiments have been carried out in a supercritical extraction pilot plant at 25 and 30 MPa, temperature of 333 K, and solvent flow rate of  $Q_{CO_2} = 16-19$  [l/min]. The adsorbent was characterized by X-ray Powder Diffraction, Electron Scanning Microscopy, Particle and Pore Size Distribution, Particle Porosity and Specific Area. A mass transfer model has been applied to describe the kinetic behavior of desorption. Chemical analysis of carotenes has been performed by UV-VIS spectrophotometry. The influence of pressure, specific area of adsorbent and solute loading on the supercritical desorption process has been investigated by analyzing the mass transfer performance. The supercritical desorption of palm oil related compounds adsorbed in activated  $\gamma$ -alumina has proved to be an alternative method for the recovery of carotenes. Copyright © 2011 Praise Worthy Prize S.r.l. - All rights reserved.

**Keywords:** Palm Oil, Carbon Dioxide,  $\gamma$ -Alumina, Supercritical Adsorption, Mass Transfer Modeling.

---

## I. Introduction

Palm oil contains  $\beta$ -carotene, tocopherols, squalene, sterols, fatty alcohols, and other valuable substances [1-2], largely used in the food, cosmetic, and pharmaceutical industries [3-4]. Based on the amount of palm oil processed by the oil chemical industry in 2010 ( $\approx 52 \cdot 10^6$  ton) [5], it is, therefore, easy to concluded that great amounts of natural fat soluble substances could be recovered using the by-products of palm oil physical refining process. However, thermal and chemical degradation of most of the valuable substances occurs during the physical refining process of palm oil. Among those substances, the carotenoids are completely destroyed.

The supercritical separation technology using carbon dioxide as solvent makes possible not only the design of environment-friendly processes, but also the processing of biological materials (carbon dioxide has a near-ambient critical temperature), and manufacture of products free of solvent residuals [6-7].

Since the work of Model *et al.* [8], supercritical CO<sub>2</sub> desorption of synthetic chemicals (e.g. phenol, ethyl

acetate, benzene, toluene, naphthalene, phenanthrene, hexachlorobenzene, pentachlorophenol, and isomeric dimethylnaphthalene mixtures, DDT, *n*-Hexane, Methyl Ethyl Ketone, and Toluene, ethylacetate and furfural, M-Xylene, benzoic acid or salicylic acid) [9-19], desorption of essential oils (e.g. lemon, bergamot, mandarin, lemon, lime and bitter orange oil) [19-24], as well as fat-soluble substances (carotenes,  $\beta$ -catotene, tocopherol acetate,  $\alpha$ -tocopherol) [25-28], impregnated in different adsorbents (e.g. silica gel, aluminum oxides,  $\gamma$ -alumina, activated carbon, cellulose, bentonite, magnesium silicate, zeolite) has been reported in the literature [8-28].

Despite the development of several processes to recover and concentrate carotenes from vegetable oils by traditional methods, particularly crude palm oil (CPO), degummed palm oil (DPO), palm fatty distillates (PFD) and refined, bleached and deodorizer palm oil (RBD), including transesterification of CPO followed by molecular distillation [29], batch adsorption of CPO followed by solvent extraction [30-32], enzymatic hydrolysis of CPO followed by adsorption column chromatography [33], degumming of CPO followed by adsorption column chromatography [34], CPO adsorption column chromatography [35],

transesterification of RBD followed by nanofiltration [36], only a few works have been reported concerning the application of supercritical adsorption/desorption processes to recover and or enrich carotenes from vegetable oils and natural colorants, including batch adsorption of CPO in stirred tanks followed by supercritical desorption [27], coupled supercritical extraction-adsorption of paprika powder [37], transesterification of CPO followed by purification of FAME in counter-current extraction columns and supercritical adsorption of FAME concentrates in silica-gel [25], as well as supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart) in  $\gamma$ -alumina followed by desorption of fat-soluble compounds with carbon dioxide [28].

In this work, coupled batch adsorption of CPO in  $\gamma$ -alumina and supercritical CO<sub>2</sub> desorption has been applied as an alternative method to investigate the feasibility of recovering palm oil fat-soluble compounds, particularly the carotenes. The influence of palm oil/ $\gamma$ -alumina ratio on batch adsorption  $\gamma$ -alumina capacity, free fatty acids content and absorbance of palm oil filtrate, as well as the influence of pressure,  $\gamma$ -alumina capacity and fixed bed characteristics on the recovery and enriching of carotenes by supercritical desorption has been investigated systematically.

## II. Material and Methods

### II.1. Materials

AGROPALMA S/A (Tailândia-Pará-Brazil) delivered palm oil used on the adsorption experiments. Aluminum hydroxide Al(OH)<sub>3</sub> (*Gibbsite*), a mineral of great abundance in the state of Pará-Brazil, used as raw material for the adsorbent preparation was delivered by ALUNORTE S/A (Barcarena-Pará-Brazil). GÁSPARA S/A (Belém-Pará-Brazil) provided carbon dioxide 99.99 % [wt.] pure.

### II.2. Chemical Characterization of Palm Oil

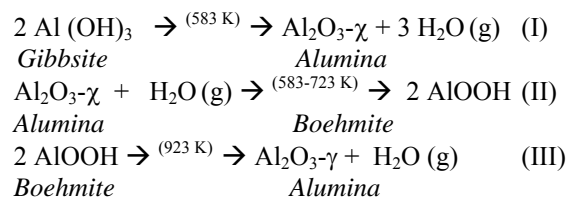
Palm oil has been physical-chemically characterized at the Laboratory of Quality Control (CRA S/A, Belém-Pará-Brazil) according to AOCS official methods [38] in terms of *Free Fatty Acids* by AOCS Ca 5a-40, *Peroxide Value* by AOCS Cd 8b-90, *Iodine Value* by AOCS Cd 1d-92, *Color-Lovibond* by AOCS Cc 13e-92, *Moisture* by AOCS Ca 2c-25, *Melting Point* by AOCS Cc 1-25, *Phosphorous* by AOCS Ca 12-55, *Insoluble Impurities* by AOCS Ca 3a-46, *UV Extinction* by AOCS Ch 5-91, *Dobi* by MS 814:1983 [39], and *Carotenes* by spectrophotometry.

### II.3. Adsorbent Processing

Aluminum hydroxide Al(OH)<sub>3</sub> (*Gibbsite*), the adsorbent precursor, was washed with water at 373 K to remove the residual sodium hydroxide and other undesirable impurities, dried in an oven with air circulation at 333 K for 24 hours (Fabbe, São Paulo, Brazil, Model: 179), and stored in a desiccator.

Thermal transformation (Calcination) of aluminum hydroxide has been carried out at 723 and 923 K using an electrical furnace (Químis, São Paulo, Brazil, Model: Q.318.24) with automatic temperature control. The mineralogical identification of the adsorbents has been performed by X-ray powder diffraction using the powder method (Philips, Holland, Model: PW 3710).

The chemical equations representing the reactions taking place during the thermal decomposition of Aluminum hydroxide Al(OH)<sub>3</sub> (*Gibbsite*) to produce  $\gamma$ -alumina based adsorbents are given as follows.



The morphology of  $\gamma$ -alumina type adsorbent were performed by Scanning Electron Microscopy using an electron microscope (Jeol, Japan, Model: 840A) and a metallization equipment (Edwards, USA, Model: S150) under high vacuum (10<sup>-1</sup> torr) and a potential difference between 1-3 kV. The specific area of adsorbents was measured using the BET method in a surface area analyzer (Quantacrome, USA, Model: Monosorb), and the particle size distribution was carried out in a particle diameter analyzer (Malvern Instruments, USA, Model Mastersize S).

### II.4. Adsorption of Palm Oil in $\gamma$ -Alumina

#### II.4.1. Experimental Apparatus

The experimental apparatus described in Fig. 1, consists of, a stainless steel jacket cylindrical reactor (Refrinox Rep e Comércio Ltda, Belém-PA) of 250 mm height and 55 mm diameter (Adsorption Unit), a stainless steel jacket cylindrical reactor (Refrinox Rep e Comércio Ltda, Belém-PA) of 195 mm height and 45 mm diameter (Filtration Unit), a one-off valve (Niagara S.A, Model: 539-150), which connects both Adsorption and Filtration Units, a mechanical stirrer (Veb-Labortechnik, Model: UR2), a digital thermometer, a sealing flange (Refrinox Rep e Comércio Ltda, Belém-PA) with a sphere valve, a heating system containing a stainless steel water reservoir with 180 mm x 255 mm x 150 mm, a recirculation pump (AL-KO Geräte GmbH, Model: SPI

500), an electrical resistance (Ebulidor Mergulhão, Model: Cherubino-127 volts), a digital temperature control (Weg, Model: CW37.11E), and a vacuum system containing a stainless steel collector (Refrinox Rep e Comércio Ltda, Belém) of 275 mm height and 50 mm internal diameter and a vacuum pump (Edwards, Model: RV3).

#### II.4.2. Experimental Procedure

Initially, crude palm oil was heated up to 313 K in order to better homogenize the mixture. The heating system was turned on and the recirculation pump, which recycles hot water within the jacket reactors of both adsorption and filtration units, was activated. Afterwards, the liquid palm oil mixture was introduced inside the adsorption unit and the mechanical stirrer was turned on. When the temperature of 333 K was achieved, the adsorbent was introduced inside the adsorption unit and the mixture agitated for a period of 30 minutes. After the adsorption process was finished, the on-off valve was

opened, the mixture has fallen to the filtration unit by gravity and the on-off valve was immediately closed. The vacuum pump was activated and the sphere valve coupled to the sealing flange, which connects the filtration unit to the stainless steel collector, was opened. The filtrate/percolate was collected, weighted and the absorbance and free fatty acids content measured. The adsorbent loaded with palm oil was weighted, covered with aluminum paper and stored in a freezer to be used on the desorption experiments. In all the experiments approximately 20 g of  $\gamma$ -alumina type adsorbent (AG.45 or AG.65) and 200 g of crude palm oil have been used. In addition, a series of batch adsorption experiments have been carried out using the filtrate/percolate as raw material for subsequent batch adsorptions and the procedure repeated four times. In these experiments, approximately 20 g of  $\gamma$ -alumina type adsorbent (AG.65) and an initial charge of 200 g crude palm oil has been used on the first experiment while decreasing amounts of filtrate/percolate were used on subsequent experiments for 20 g of  $\gamma$ -alumina.

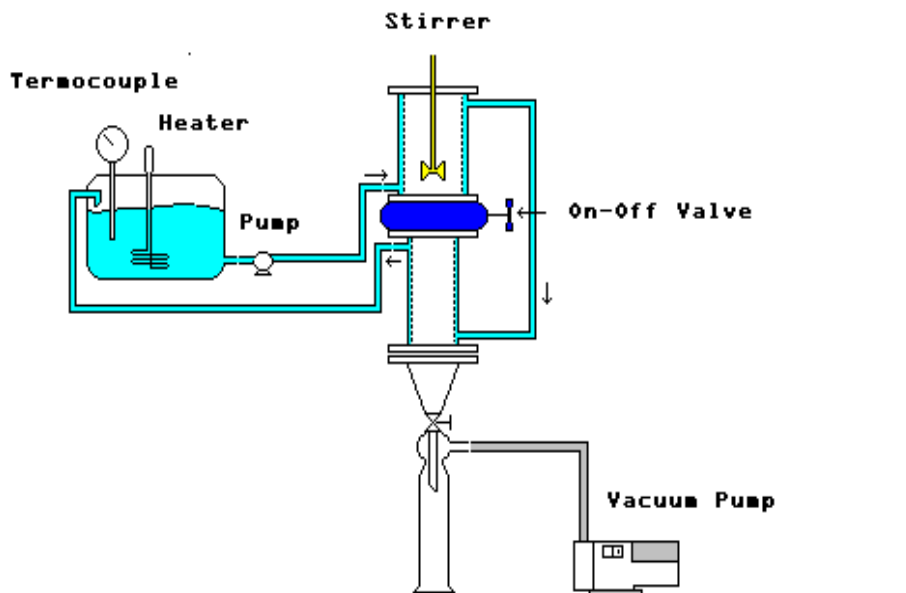


Fig 1: Schematic diagram of the experimental batch adsorption apparatus.

## II.5. Desorption Experiments

### II.5.1. Experimental Apparatus

Desorption experiments were carried out in a supercritical extraction unit (Faculty of Chemical Engineering, UFPA-Brazil). The experimental apparatus consists basically of a jacket autoclave (Mechanical Workshop, TUHH-Germany) with 1000 cm<sup>3</sup>, a diaphragm-type compressor (Andreas Hofer, Germany, Model MKZ 120-50), a stainless steel cylindrical

extractor of 44.2 mm height and 29.4 mm internal diameter, assembled inside the high pressure autoclave and used as desorption cell, a separator with 130 cm<sup>3</sup> (Mechanical Workshop, UFPA), a thermostatic bath (Haake Mess-Technik GmbH, Germany, Model: N3), a carbon dioxide cylinder, a gas flow meter, and a control unit that displays the temperature and pressure inside the extractor. The temperature inside the extractor was measured with NiCr-Ni thermocouples (SAB GmbH & Co, Vierns, Germany, Model: MTE-303) with a precision of  $\pm 0.1$  K, while the pressures was measured by a Bourdon-type gauge (Wika, Germany, 0-400 bar; Model DIN.S) with a precision of  $\pm 2$  bar. A schematic

diagram of the supercritical extraction unit is shown in Fig. 2.

### II.5.2. Experimental Procedure

The experiments were carried out at pressures 25 and 30 MPa, temperature of 333 K and solvent flow rates of  $Q_{CO_2} = 16-19$  L/min. The charge of  $\gamma$ -alumina loaded with palm oil related compounds was placed inside the stainless steel cylinder of 30 cm<sup>3</sup> squeezed in Fig. 3. The cylinder has 02 (two) flanges, whereas 02 (two) slices of filter paper were introduced between to avoid the oil and adsorbent particles to spread outside the cylinder. The cylindrical extractor has been assembled within the high pressure vessel. Carbon dioxide was delivered at the required pressure by the membrane compressor (Andreas Hofer, Germany, Model MKZ 120-50) by opening valves  $V_6$ ,  $V_9$  and  $V_{12}$  and closing valves  $V_7$  (micro-metering valve),  $V_{14}$  and  $V_{17}$  (micro-metering valve), passed through a porous plate to assure a homogeneous flow of carbon dioxide along the fixed bed of  $\gamma$ -alumina loaded with palm oil related compounds place inside a specially constructed carbon steel extractor with 4.42 cm height and 2.94 cm internal diameter. Afterwards, carbon dioxide was recycled in a closed loop for 30 (thirty) minutes, by closing valves  $V_{14}$  and  $V_{17}$ , and opening valve  $V_7$  to maintain the system pressure constant and achieve the desired operating temperature. Then, valve  $V_{17}$  was open and the flow rate was set low (16-19 l<sub>CO<sub>2</sub></sub>/min). After passing through the micro-metering valve  $V_{17}$ , the supercritical carbon dioxide containing the soluble palm oil, was expanded inside a small stainless steel tube used as separator and the extract was collected in a glass tube placed inside the separator. The samples were collected every 10 (ten) minutes. The expanded carbon dioxide passed through a gas flow meter and was released to the atmosphere. For more details see França *et al* [40].

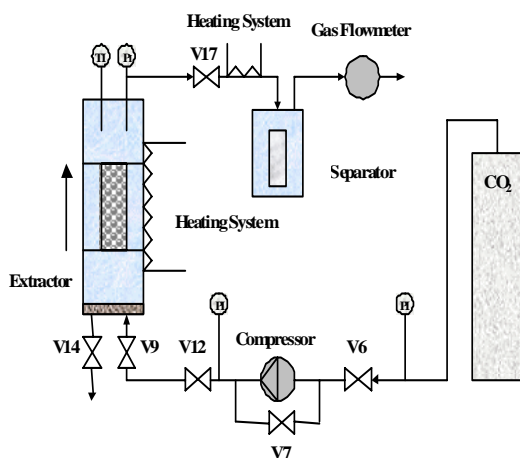


Fig 2: Schematic diagram of the supercritical extraction unit.

### II.5.3. Chemical Analysis of Carotenes

The chemical identification of carotenes, expressed in terms of  $\beta$ -carotene, has been performed by UV-Vis spectrophotometry.  $\beta$ -carotene has eleven double bonds with its absorption maximum between 447-450 nm [40]. A calibration curve was constructed using solutions of pure  $\beta$ -carotene (pa., Merck, Darmstadt) in a mixture of n-hexane and acetone (7:3 vol. /vol.). The absorbency values are related to the concentration of  $\beta$ -carotene in a linear fashion within the range 0-1.0 following Beer's law by equation (1) as follows.

$$C_{\beta\text{-carotene}} (\text{ppm}) = \frac{V(\text{mL}) \cdot A}{1670 \cdot m_{\text{oil}} (\text{g})} \times 10^4 \quad (1)$$

The procedure to quantify the carotenes was conducted as follows: at first, the spectrophotometer (Celms, Model: E22D) was calibrated with n-hexane and acetone (7:3 vol. /vol.) blank, then the samples were weighted in an analytical balance ( ) and dissolved in the organic phase. The absorbency values were read, and the concentration calculated.

### II.5.4. Mass Transfer Modeling

The mathematical model applied to describe the desorption kinetics states that mass transfer in the gaseous phase is described by a non-stationary convective model with a coupling term at the solid-fluid boundary (solute transfer rate leaving the solid boundary is equal to the solute transfer rate entering the gaseous solvent) without considering the axial dispersion through the fixed bed and that desorption rate of lipids in the solid phase is proportional to its concentration (linear first order desorption), similar to the desorption model reported in the literature [10-11]. This phenomenon in the solid phase can be interpreted as transport process with instantaneous equilibrium, based on the variations of solute composition and concentration in the porous solid material and a small mass transfer resistance.

The mathematical model applied to describe the behavior of desorption kinetics of palm oil compounds by supercritical CO<sub>2</sub> has been fitted to experimental kinetic data using Equation (8). Since the physical characteristics of the fixed bed have been determined experimentally and the operating conditions are known, the linear first order desorption constant  $K$  given by Equation (7) is the only remaining parameter to be regressed.

**Mass Balance in the Fluid Phase**

$$\frac{\partial Y(t, z)}{\partial t} + \langle U \rangle \frac{\partial Y(t, z)}{\partial z} = - \frac{(1 - \epsilon_S) \rho_S}{\epsilon_S \rho_f} \frac{\partial X(t)}{\partial t} \quad (2)$$

**Boundary Conditions**

I.  $Y(z, t) = 0, t = 0$  (3)

II.  $Y(z, t) = 0, z = 0$  (4)

**Mass Balance in the Solid Phase**

$$(1 - \epsilon_S) \rho_S \frac{\partial X(t)}{\partial t} = -KX(t) \quad (5)$$

**Boundary Conditions**

III.  $X(t) = X_0, t = 0$  (6)

The solute concentration in the fluid phase at the fixed bed outlet can be obtained by solving simultaneously equations (2) and (3) with the boundary and initial conditions given by equations (3), (4) and (5), resulting in equation (7).

$$Y_{(z=L,t)} = \frac{(1 - \epsilon_S) \rho_S}{\epsilon_S \rho_{CO_2}} X_0 \left\{ \exp \left[ -K \left( t - \frac{L}{\langle U \rangle} \right) \right] \exp(-Kt) \right\} \quad (7)$$

The mass of palm oil desorbed from  $\gamma$ -alumina loaded palm oil during the course of supercritical desorption process is given by the equation (8) as follows.

$$M_{Oil} = \int_0^t \dot{m}_{CO_2} Y_{(z=L,t)} dt \quad (8)$$

Where  $Y_{(z,t)}$  is the solute concentration in  $CO_2$  ( $g_{Solute}/kg_{CO_2}$ ),  $X_0$  is initial adsorbent capacity ( $g_{Solute}/kg_{Solid}$ ),  $\langle U \rangle$  is the interstitial velocity (m/s),  $L$  the fixed bed length (m),  $K$  is the first order desorption constant ( $s^{-1}$ ),  $\dot{m}_{CO_2}$  is the  $CO_2$  mass flow rate (kg/s),  $\rho_S$  the adsorbent density ( $kg/m^3$ ),  $\rho_{CO_2}$  the  $CO_2$  density ( $kg/m^3$ ), and  $\epsilon_S$  the solid phase (fixed bed) porosity.

**II.5.5. Desorption Break-Through Curve**

The desorption break-through curve makes it possible to compute the mass of adsorbed species using equation (9) as follows [16-18].

$$M_{Desorption} = \sum \dot{m}_{CO_2} Y_{(z=L,t)} \Delta t - V_S \epsilon \rho_{CO_2} Y_{(z=L,t)} \quad (9)$$

Where  $Y_{(z=L,t)}$  is the adsorbate concentration at time  $t$ ,  $\Delta t$  is the time interval of desorption and  $V_S$  the fixed bed volume. In all cases, the mass balance closure ( $M_{Adsorption} = V_S \epsilon \rho_S X_{\gamma-alumina} - M_{Desorption} = 0$ ) has delivered quite exact results within the experimental errors.

**III. Results and Discussions**

**III.1. Characterization of Crude Palm Oil**

Table I shows the physical-chemical characterization of CPO (Crude Palm Oil) supplied gently by CRA S/A

TABLE I: PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF CRUDE PALM OIL

Physical-Chemical Analysis	This Work
FFA (C16:0) [%]	<b>4.82</b>
Peroxide Value [mEq/kg]	0.028
Color-Lovibond [1 in]	40 Red-40 Yellow
Melting Point [K]	308.8
Iodine Value [Wijs]	53.20
Phosphorous [ppm]	16.52
Extintion [233–269 nm]	E <sup>1%</sup> <sub>233 nm</sub> =0.66-E <sup>1%</sup> <sub>269 nm</sub> =0.24
Dobi	3.22
Carotenes [ppm]	<b>774</b>
Moisture [%]	0.37
Impurities [%]	0.028

\*Laboratory of Quality Control (CRA S/A, Belém-Pará-Brazil)

**III.2. Characterization of  $\gamma$ -alumina Adsorbents**

The mineralogical identification of the adsorbents performed by X-ray diffraction is shown in Fig. 4 has identified for the adsorbent AG.45 the following: formation of crystalline aluminum monohydroxide (*boehmite*), the non-reacted Aluminum hydroxide  $Al(OH)_3$  (*Gibbsite*) and formation of transition  $\gamma$ -alumina, while for the adsorbent AG.65, all the Aluminum hydroxide  $Al(OH)_3$  (*Gibbsite*) has been transformed to crystalline aluminum monohydroxide (*boehmite*) and transition  $\gamma$ -alumina as indicated in Fig. 4. The formation of crystalline aluminum monohydroxide (*boehmite*) can be justified by the simultaneous reaction between the transition  $\gamma$ -alumina and the water vapor produced during the thermal decomposition.

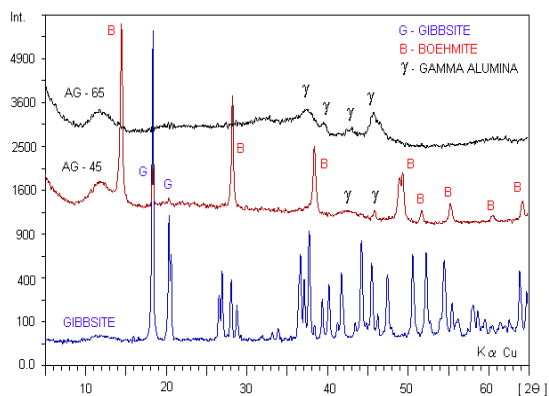


Fig. 4. Diffractogram of gibbsite, boehmite and  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65.

The scanning electron microscopy illustrated in Fig. 5 and Fig. 6 show that  $\gamma$ -alumina AG.45 has a small diameter compared to  $\gamma$ -alumina AG.65.

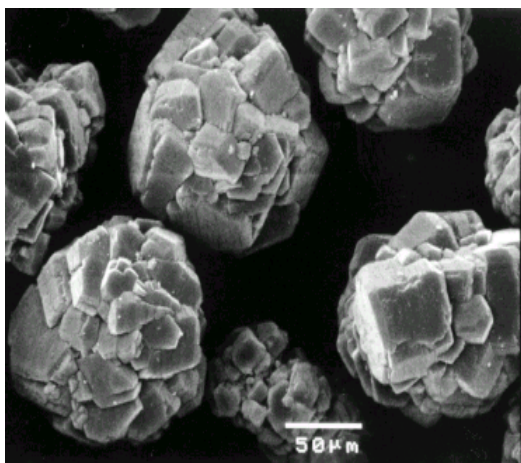


Fig. 5. Scanning electron microscopy of  $\gamma$ -alumina AG.45.

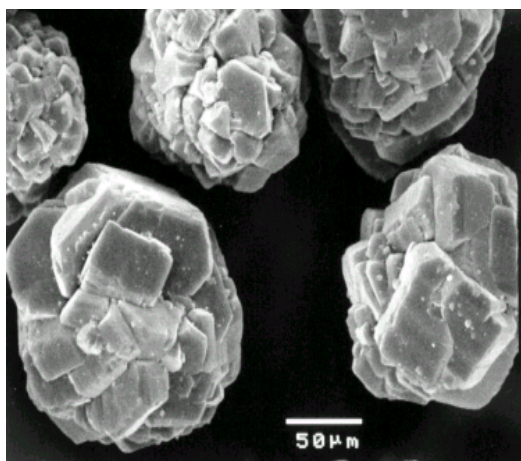


Fig. 6. Scanning electron microscopy of  $\gamma$ -alumina AG.65.

The particle and pore size distribution of  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65 are shown in Fig. 7 and Fig. 8.

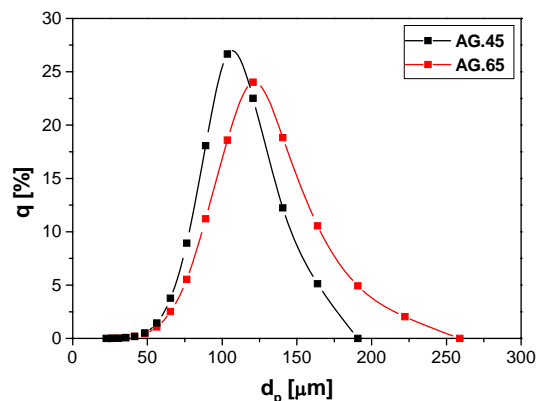


Fig. 7. Particle size distributions of  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65.

It may be observed that  $\gamma$ -alumina AG.45 has smaller mean pore diameter, particle Sauter diameter and specific area compared to  $\gamma$ -alumina AG.65

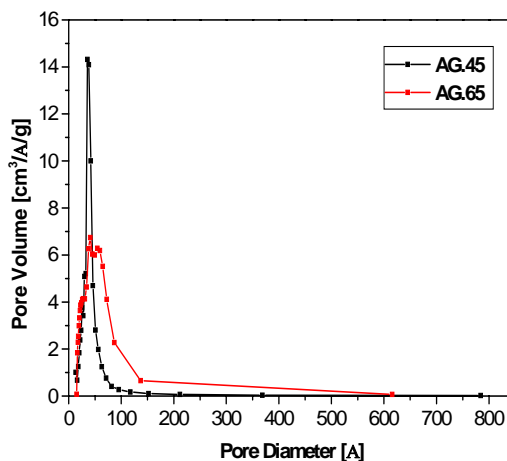


Fig. 8. Pore size distributions of  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65.

Table II summarizes the morphology characterization of  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65. The results show that  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65 have similar specific area, while  $\gamma$ -alumina AG.65 has higher pore and particle Sauter diameter than  $\gamma$ -alumina AG.45. In addition,  $\gamma$ -alumina AG.65 has higher particle porosity than  $\gamma$ -alumina AG.45, and hence, greater ability to absorb molecules compared to  $\gamma$ -alumina AG.45.

TABLE II: MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF  $\gamma$ -ALUMINA AG.45 AND AG.65

$\gamma$ -alumina	Pore Diameter $\phi_p$ [nm]	Particle Porosity $\epsilon_p$ [-]	Sauter Diameter $\phi_s$ [ $\mu$ m]	Specific Area $a_p$ [ $m^2/g$ ]
AG.45	5.545	0.211	118.77	151.95
AG.65	7.893	0.304	141.52	153.79

### III.3. Batch Adsorption Experiments

Table III summarizes all the adsorption experiments. The results shows that  $\gamma$ -alumina AG.65 has higher capacity to absorb Palm Oil than  $\gamma$ -alumina AG.45.

TABLE III: CAPACITY OF  $\gamma$ -ALUMINA AG.45 AND AG.65

$\gamma$ -alumina	$M_{Oil}$ [g]	$M_{\gamma}$ - alumina [g]	$M_{\gamma$ -alumina+Oil [g]	T [K]	$X_{\gamma$ -alumina [gOil/g $\gamma$ -alumina]
AG.45	203.60	20.13	24.74	333	0,2290
AG.45	197.79	20.26	25.59	333	0,2631
AG.45	202.59	20.81	26.05	333	0,2518
AG.45	202.64	20.42	25.61	333	0,2541
$X = \frac{\sum_{n=1}^n X_{\gamma$ -alumina}{n}					0,2495
AG.65	201.70	20.04	27.95	333	0,3947
AG.65	202.02	19.84	29.35	333	0,4793
AG.65	200.28	20.04	28.16	333	0,4052
AG.65	181.60	20.07	28.41	333	0,4157
AG.65	167.00	20.06	28.61	333	0,4262
AG.65	141.50	20.09	29.04	333	0,4455
$X = \frac{\sum_{n=1}^n X_{\gamma$ -alumina}{n}					0,4429

Table IV shows the results of free fatty acids for crude palm oil (FFA<sub>CPO</sub>) and crude palm oil percolate/filtrate (FFA<sub>P</sub>) as well as the absorbance for crude palm oil (A<sub>CPO</sub>) and crude palm oil percolate/filtrate (A<sub>P</sub>). For all the experiments, the results show that after batch adsorption the absorbance and free fatty acid value of crude palm oil percolate/filtrate for both  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65 decreases, showing that the adsorbent has the ability to retain fatty acids and carotenes.

TABLE IV: FFA AND ADSORBANCE VALUES OF CRUDE PALM OIL AND CRUDE PALM OIL PERCOLATE/FILTRATE

$\gamma$ -alumina	FFA <sub>CPO</sub> [mgKOH/gOil]	FFA <sub>P</sub> [mgKOH/gOil]	A <sub>CPO</sub> [nm]	A <sub>P</sub> [nm]
AG.45	4.82	3.24	0.554	0.423
AG.45	4.82	3.69	0.299	0.199
AG.45	4.82	3.47	0.473	0.444
AG.45	4.82	2.84	0.452	0.411
AG.65	4.82	2.73	0.468	0.421
AG.65	4.82	2.73	0.566	0.401
<b>AG.65</b>	<b>4.82</b>	<b>4.82</b>	<b>0.497</b>	<b>0.436</b>
<b>AG.65</b>	<b>2.38</b>	<b>2.38</b>	<b>0.436</b>	<b>0.421</b>
<b>AG.65</b>	<b>0.72</b>	<b>0.72</b>	<b>0.421</b>	<b>0.406</b>
<b>AG.65</b>	<b>0.54</b>	-	<b>0.406</b>	-

Fig. 9 and Fig. 10 show that free fatty acid and absorbance values decreases as the capacity of  $\gamma$ -alumina AG.65 increases for a series of batch adsorption experiments carried out using the filtrate/percolate as raw material for 03 (three) subsequent batch adsorptions. The results confirms that  $\gamma$ -alumina type adsorbent AG.65 has the ability to retain the free fatty acids and carotenes from crude palm oil.

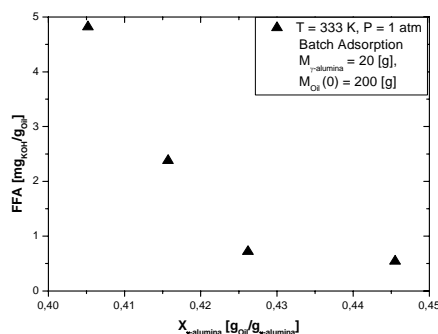


Fig. 9: FFA values as a function of  $\gamma$ -alumina AG.65 capacity for subsequent batch adsorption of crude palm oil.

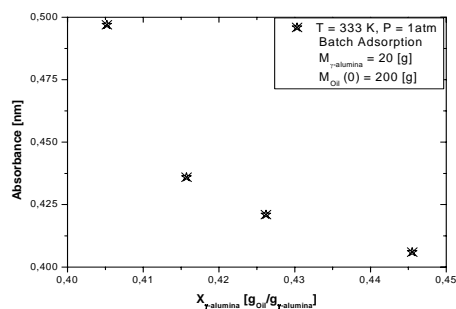


Fig. 10: Fig. Absorbance values as a function of  $\gamma$ -alumina AG.65 capacity for subsequent batch adsorption of crude palm oil.

### III.4. Supercritical Desorption Experiments

The operating conditions and process parameters of supercritical CO<sub>2</sub> desorption process of palm oil related compounds from  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65 are depicted in Table V. The initial concentration of carotenes in crude palm was 774 ppm.

TABLE V. OPERATING CONDITIONS OF SC- DESORPTION OF PALM OI COMPOUNDS WITH CO<sub>2</sub> AT 333 K

Adsorbent	P [MPa]	$M_{CO_2}$ [l/min]	$\tau$ [min]	$\Sigma M_{Oil}$ [g]	Yield [-]
AG.45	25	19.30	100	3.02	60.5
AG.65	25	16.09	160	3.63	58.5
AG.45	30	17.26	100	2.92	40.8
AG.65	30	18.93	120	5.77	65.1

Fig. 10 shows the results of the supercritical desorption of crude palm oil related compounds from  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.6 with CO<sub>2</sub> at 25 and 30 MPa and 333 K. It could be observed for both adsorbents AG.45 and AG.65 that accumulated mass of oil ( $\Sigma M_{Oil}$ ) increases with increasing system pressure. This is due to an increase in the supercritical solvent density. The solvating power of supercritical fluids is directly proportional to the density. For all isobars, the yield of the supercritical desorption process of crude palm oil

related compounds from  $\gamma$ -alumina adsorbents AG.45 and AG.6 was higher when using  $\gamma$ -alumina AG.65.

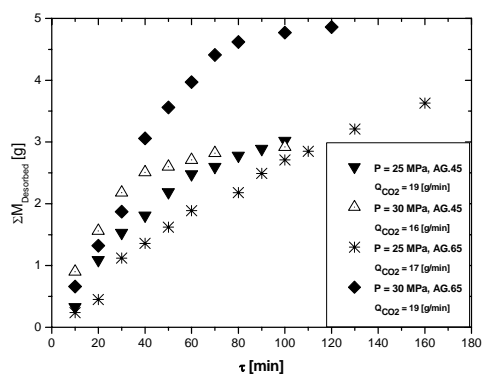


Fig. 11: Supercritical desorption kinetic of crude palm oil related compounds from  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65.

The physical mechanism of adsorption of complex mixtures depends on the chemical structure and volume of all components in the mixture, mutual solubility, and concentration, molecular structure of the adsorbent, specific area, void volume, temperature and others. In general, if the adsorbent's particle size distribution decreases, the adsorbent specific area and capacity increases considerably. The atoms of alumina are highly electronegative, thus giving raise to positive sites on the surface of  $\gamma$ -alumina adsorbents. The positive sites on the surface of  $\gamma$ -alumina adsorbents attracts electronegative molecules such as the group OH present in the fatty acids and the group R-O-C=O-R' in the triglycerides. The groups OH present in the fatty acids are more electronegative than groups R-O-C=O-R' in the triglycerides. The adsorption experiments indicates that  $\gamma$ -alumina AG.65 was more effective to retain palm oil related compounds than  $\gamma$ -alumina AG.45. This is due to a higher quantity of positive charges on the surface of  $\gamma$ -alumina AG.65 available to capture the groups OH and R-O-C=O-R', caused by a higher dehydroxilation rate of  $\gamma$ -alumina AG.65 compared to  $\gamma$ -alumina AG.45 during the calcination process. The higher the dehydroxilation rate, the higher the quantity of positive charges on the surface of  $\gamma$ -alumina adsorbents.

Fig. 12 shows the carotenes behavior in the extracts/condensates during the course of supercritical CO<sub>2</sub> desorption of crude palm oil related compounds from  $\gamma$ -alumina adsorbents AG.45 and AG.65 loaded with palm oil at 25 MPa and 333K. The results show that concentration of carotenes in the extracts increases during the course of desorption process, reaching a maximum of 1830 ppm and 1840 ppm, at the end of desorption, for  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65 respectively. In both cases a concentration and or enriching fold of approximately 2.4 was achieved.

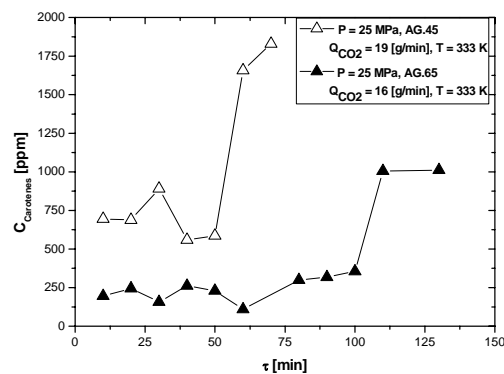


Fig. 12: Course of carotenes concentration in the extracts on SC-CO<sub>2</sub> desorption of palm oil from  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65.

Fig. 13 shows the carotenes behavior in the extracts/condensates during the course of supercritical CO<sub>2</sub> desorption of crude palm oil related compounds from  $\gamma$ -alumina adsorbent AG.65 at 25 and 30 MPa and 333K. Once again, the results show a tendency of increasing the concentration of carotenes in the extracts during the course of desorption process, reaching a maximum of 1010 ppm and 2820 ppm, at the end of desorption, for  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65 respectively at 25 and 30 MPa. For  $\gamma$ -alumina AG.65 at 30 MPa a concentration and or enriching fold of approximately 4.0 was achieved, corroborating to assert this methodology as feasible to concentrate carotenes from CPO with the advantage compared to the methods described in the literature, whereas chemical transformation and thermal separation processes takes place, thus causing degradation of fat-soluble, such as transesterification of CPO followed by molecular distillation [29], batch adsorption of CPO followed by solvent extraction [30-32], enzymatic hydrolysis of CPO followed by adsorption column chromatography [33], and transesterification of RBD followed by nanofiltration [36].

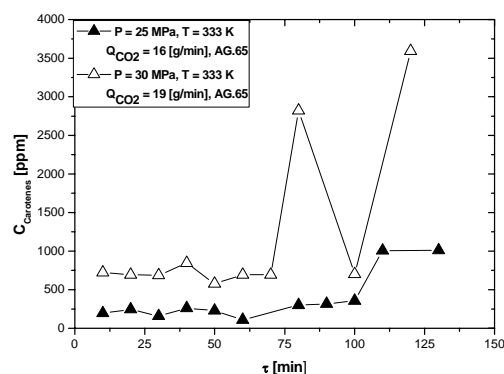


Fig. 13: Course of carotenes concentration in the extracts on SC-CO<sub>2</sub> desorption of palm oil from  $\gamma$ -alumina AG.65.

III.4.1. Mass Transfer Modeling

Table VI shows the physical characteristics of fixed bed, physical properties and process conditions for all the desorption experiments under supercritical conditions.

TABLE VI: CHARACTERISTICS OF FIXED BED, PHYSICAL PROPERTIES AND PROCESS CONDITIONS

	EXP. I AG.45	EXP. II AG.65	EXP.III AG.45	EXP. IV AG.65
T [K]	333	333	333	333
P [MPa]	25	25	30	30
L [m]	0,011	0,020	0,013	0,019
$\phi_s$ [m]	0,029	0,029	0,029	0,029
$L/\phi_s$ [-]	0,45	0,48	0,45	0,45
$S \cdot 10^4$ [m <sup>2</sup> ]	6,61	6,61	6,61	6,61
$V_s \cdot 10^5$ [m <sup>3</sup> ]	0,925	1,32	0,859	1,25
$Q_{CO_2} \cdot 10^4$ [kg/s]	3,22	2,88	2,68	3,15
$\langle U \rangle \cdot 10^4$ [m/s]	6,20	5,55	4,90	5,75
$\rho_{CO_2}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	786	829	786	829
$\rho_s$ [kg/m <sup>3</sup> ]	2627	2183	2627	2183
$\phi_p$ [µm]	118.7	141.5	118.7	141.5
$\epsilon_p$ [-]	0,211	0,304	0,211	0,304
$\epsilon_s$ [-]	0,45	0,46	0,46	0,46
$X_0$ [g <sub>Oil</sub> /g <sub><math>\gamma</math>-alumina</sub> ]	0,249	0,442	0,249	0,442

Where S is the fixed bed transversal area and  $\phi_s$  is the fixed bed internal diameter. Fig. 14 shows that *Tan and Liou* model [10-11] was able to fit well experimental desorption kinetic data by adjusting the parameter K in equation (7). Table VII summarizes the adjusted K values using equation (7).

TABLE VII: ADJUSTED K VALUES

	EXP. I AG.45	EXP. II AG.65	EXP.III AG.45	EXP. IV AG.60
K [s <sup>-1</sup> ]	3.51E-04	6.45E-04	8.21E-05	2.36E-04

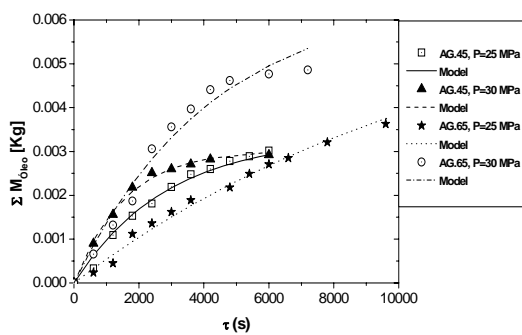


Fig. 14: Fitted experimental desorption kinetic data with Tan and Liou model [10-11].

IV. Conclusions

Based on the experimental results the following can be stated: 1.  $\gamma$ -alumina AG.45 and AG.65 has the ability to

retain fatty acids and carotenes, 2.  $\gamma$ -alumina AG.65 was more effective to retain palm oil related compounds than  $\gamma$ -alumina AG.45 due to a higher quantity of positive charges on the surface of  $\gamma$ -alumina AG.65 available to capture the groups OH and R-O-C=O-R, 3. Subsequent batch adsorptions experiments confirms that  $\gamma$ -alumina type adsorbent AG.65 can be used as an alternative method to deodorize and bleach CPO, 4. For  $\gamma$ -alumina AG.65 at 30 MPa a concentration and or enriching fold of approximately 4.0 was achieved, corroborating to assert this methodology as feasible to concentrate carotenes from CPO, 5. This methodology has the advantage that no degradation of fat-soluble takes place, 6. *Tan and Liou* model was able to fit well experimental desorption kinetic data by adjusting the parameter K in equation (7), 7. The results corroborates to assert this methodology as feasible to concentrate and enrich carotenes from CPO by coupled batch adsorption and supercritical desorption.

References

- [1] Loncin, M. Über das Palmöl. *Fette Seifen Anstrichmittel* 1974, 1, 104-112.
- [2] Stage, H. The Physical Refining Process. *Journal American Oil Chem. Society* 1985, 62 (2), 299-308.
- [3] Kalustian, P. Pharmaceutical and Cosmetic Uses of Palm and Lauric Products. *Journal American Oil Chem. Society* 1985, 62 (2), 431-433.
- [4] Yoshiteru, A. Other Oleochemical Uses: Palm Oil Products. *Journal American Oil Chem. Society* 1985, 62 (2), 456-458.
- [5] USAD, Foreign Agricultural Service. Commodity Intelygent Report, October 2010.
- [6] Brunner, G. Gas Extraction. An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes. Springer, New York, 1994.
- [7] Krukons, V.; Brunner, G.; Perrut, M. Industrial Operations with Supercritical Fluids: Current Processes and Perspective on the Future. *Proc. 3<sup>rd</sup>. International Symposium on Supercritical Fluids* 1994, Strasburg, France, Vol.1, 1-8.
- [8] Modell, M.; Robey, R.J.; Krukons, V.J.; de Filippi, R.P.; Oestreich, D. Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon. *87<sup>th</sup> Annual American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Meeting*, 1979, Boston.
- [9] Kander, R.G.; Paulatis, M.E. The adsorption of phenol from dense carbon dioxide onto activated carbon. In: *Chemical Engineering at Supercritical Conditions* 1983, 461-476, Ann Arbour Science, Ann Arbour, MI.
- [10] Tan, C.S.; Liou, D.C. Desorption of Ethyl Acetate from Activated Carbon by Supercritical Carbon Dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1988, 27 (6), 988-991
- [11] Tan, C.S.; Liou, D.C. Supercritical Regeneration of Activated Carbon loaded with Benzene and Toluene. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1989, 28 (8), 1222-1226
- [12] Madras, G.; Erkey, C.; Akgerman, A. Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon Loaded with Heavy Molecular Weight Organics. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1993, 32, 1163-1168
- [13] Iwai, Y.; Uchida, H.; Mori, Y.; Higashi, H.; Matsuki, T.; Furuya, T.; Arai, Y. Separation of Isomeric Dimethylnaphthalene Mixture in Supercritical Carbon Dioxide by Using Zeolite. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1994, 33, 2157-2160
- [14] Stuart J. Macnaughton, Neil R. Foster. Supercritical Adsorption and Desorption Behavior of DDT on Activated Carbon Using Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34 (1), 275-282

- [15] Young-Ki Ryu, Kyung-Lim Kim,<sup>‡</sup> and Chang-Ha Lee. Adsorption and Desorption of *n*-Hexane, Methyl Ethyl Ketone, and Toluene on an Activated Carbon Fiber from Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39 (7), 2510–2518
- [16] Susana Lucas, M<sup>o</sup> José Cocero, Carsten Zetzl and Gerd Brunner. Adsorption isotherms for ethylacetate and furfural on activated carbon from supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 219 (2), 2004, 171-179
- [17] Pascale Subra, Arlette Vega-Bancel and Ernesto Reverchon. Breakthrough curves and adsorption isotherms of terpene mixtures in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 12 (1), 1998, 43-57
- [18] Jamal Benkhedda; Jean-Noël Jaubert; Danielle Barth; Carsten Zetzl; Gerd Brunner. Adsorption and Desorption of *m*-Xylene from Supercritical carbon Dioxide on Activated Carbon. *Separation Science and Technology*, 36 (10), 2001, 2197 – 2211
- [19] E. Reverchon, G. Lamberti and P. Subra. Modelling and simulation of the supercritical adsorption of complex terpene mixtures. *Chemical Engineering Science*, 53 (20), 1998, 3537-3544
- [20] C Domingo, J Garcia-Carmona, M.A Fanovich, J Llibre and R Rodríguez-Clemente. Single or two-solute adsorption processes at supercritical conditions: an experimental study. *The Journal of Supercritical Fluids*, 21 (2), 2001, 147-157
- [21] Chouchi, D.; Barth, D.; Reverchon, E.; Della Porta, G. Supercritical CO<sub>2</sub> Desorption of Bergamot Oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1995, 34, 4508-4513.
- [22] Barth, D.; Chouchi, D.; Della Porta, G.; Reverchon, E.; Perrut, M. Desorption of Lemon Peel Oil by Supercritical Carbon Dioxide: Deterpenation and Psoralens Elimination. *Journal Supercritical Fluids* 1994, 7, 177-183.
- [23] Della Porta, G.; Reverchon, E.; Chouchi, D.; Barth, D. Citrus Peel Oils Processing by SC-CO<sub>2</sub> desorption: deterpenation and high molecular weight compounds elimination. In: I. Kikic, P. Alessi (Eds.), *Proceedings of the Third Congresso sui Fluidi Supercritici e loro Applicazioni*, 1995, pp. 139.
- [24] Reverchon, E.; Iacuzio, G. Supercritical Desorption of Bergamot Peel Oil from Silica Gel: Experiments and Mathematical Modelling. *Chemical Engineering Science* 1997, 52 (20), 3553-3559
- [25] Meng-Han Chuang and Gerd Brunner. Concentration of minor components in crude palm oil. *The Journal of Supercritical Fluids*, 37 (2), 2006, 151-156
- [26] Meng-Han Chuang and Monika Johannsen. Solubilities and Adsorption Equilibria of  $\beta$ -Carotene in Supercritical and Near-Critical Fluids. *J. Chem. Eng. Data*, Article ASAP, DOI: 10.1021/je100229f, 2011
- [27] Raiol, I.A., Araújo, M.E., Neves, R.F., França, L.F., Machado, N. T. Supercritical CO<sub>2</sub> Recovery of Palm Oil from Activated Alumina. In: 5th International Symposium on Supercritical Fluids, ISSF, 2000, Atlanta. Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids, ISSF, 2000. Vol. 1. p. 10
- [28] Cunha, M. A. E. ; Machado, N. T., Araújo, M. E. ; França, L.F. . Adsorption of Buriti Oil (*Mauritia Flexuosa*, Mart.) in gamma-Alumina Adsorbents in Supercritical CO<sub>2</sub>. In: VII European Meeting on Supercritical Fluids, 2010, Graz (Austria)
- [29] C. K. Ooi; Y. M. Choo; S. C. Yap; Y. Basiron; A. S. H. Ong. Recovery of carotenoids from palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71 (4), 1994, 423-426
- [30] B. S. Baharin; R. A. Latip; Y. B. Che Man; R. Abdul Rahman. The effect of carotene extraction system on crude palm oil quality, carotene composition, and carotene stability during storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78 (8), 2001, 851-855
- [31] R. A. Latip; B. S. Baharin; Y. B. Che Man; R. Abdul Rahman. Effect of adsorption and solvent extraction process on the percentage of carotene extracted from crude palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78 (1), 2001, 83-87
- [32] R. A. Latip; B. S. Baharin; Y. B. Che Man; R. Abdul Rahman. Evaluation of different types of synthetic adsorbents for carotene extraction from crude palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78 (8), 2001, 1277-1282
- [33] L. L. You; B. S. Baharin; S. Y. Quek; M. A. Abdullah; S. Takagi. Recovery of Palm Carotene from Palm Oil and Hydrolyzed Palm Oil by Adsorption Column Chromatography. *Journal of Food Lipids*, 9 (2), 2002, 87-93
- [34] L. L. You; B.S. Baharin; Y.B. Che Man; S. Takagi. Effect of Deguming Process on Chromatographic Separation of Carotenes from Crude and Degummed Palm. *Journal of Food Lipids*, 8 (1), 2001, 27-35
- [35] B. S. Baharin; K. Abdul Rahman; M. I. Abdul Karim; T. Oyaizu; K. Tanaka; Y. Tanaka; S. Takagi. Separation of palm carotene from crude palm oil by adsorption chromatography with a synthetic polymer adsorbent. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75 (3), 1998, 399-404
- [36] D. Darnoko and Munir Cheryan. Carotenoids from red palm methyl esters by nanofiltration. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83 (4), 2006, 365-370
- [37] Ambrogi, A.; Carderelli, D. A.; Eggers, R.. Separation of natural colorants using a combined high pressure extraction-adsorption process. *Lat. Am. appl. res.*, 33 (3), 2003, 323-326.
- [38] D. Firestone. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society* (5<sup>th</sup> Edition, AOCS Press, Champaign, 1998)
- [39] Malaysian Standard MS 814:1983, Specification for Crude Palm Oil, Standards Research Institute of Malaysia, Kuala Lumpur, 1983, 30 pp.
- [40] França, L. F.; Meireles, M. A. A.; Machado, N. T.; Reber, G.; Brunner, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*) a fruit from amazon region. *Journal Supercritical Fluids* 14 (1999), 247-258

## **ANEXO 4**

### **ADSORPTION OF BURITI OIL (*Mauritia Flexousa*, MART.) ON $\gamma$ -ALUMINA ADSORBENTS IN SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>.**

IN: VII EUROPEAN MEETING ON SUPERCRITICAL FLUIDS, GRAZ. ,  
V. 1. P. 1-10, 2010.

# ADSORPTION OF BURITI OIL (*Mauritia flexuosa*, Mart.) ON $\gamma$ -ALUMINA ADSORBENTS IN SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>

<sup>1</sup> Cunha, M.A.E.; <sup>2</sup> Machado, N. T\*.; <sup>2</sup> Araújo, M. E, <sup>3</sup> França, L.F.

<sup>1</sup> University of the State of Pará. Center for Natural Science and Technology. Travessa Enéas Pinheiro 2626, Campus V, Belém-Pará-Brazil. Phone: 55-091-32769511, Fax: 55-091-237617, CEP: 66095-100 <sup>2</sup> Laboratory of Separation Processes and Applied Process Thermodynamics, Faculty of Chemical Engineering-UFPA

<sup>3</sup> Laboratory of Separation Processes, Faculty of Food Engineering-UFPA, Belém-Pará-Brazil  
[machado@ufpa.br](mailto:machado@ufpa.br), Fax: 0051-91-32017291

**Abstract:** In this work, in order to study systematically the enriching of fat-soluble substances by supercritical adsorption/desorption processes, adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.) in columns packed with  $\gamma$ -alumina has been determined experimentally. The experiments were carried out in a laboratory scale high pressure extraction unit, adapted to be used as an adsorption cell, at 15, 20, and 25 MPa, 333 K, and solvent flow rate of  $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min, using an assemble of packed columns of 22 cm<sup>3</sup> filled with 50 g of  $\gamma$ -alumina adsorbent, as well as by traditional methods reported in the literature to measure the adsorption of diluted liquid solutions within porous solids. The adsorbent was characterized by x-ray powder diffraction, particle and pore size distribution, particle porosity and specific area. A Freundlich type isotherm has been used to model the experimental data. The results show that adsorbent capacity increases with higher pressures, showing a maximum of 82.42 mg buriti oil/g at 25 MPa. In addition, experimental results show that equilibrium capacity of buriti oil in  $\gamma$ -alumina measured by both methods give similar results.

**Keywords:** Adsorption, supercritical carbon dioxide, vegetable oils, buriti.

## 1. Introduction

The oil of buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart.), a native occurring palm in the Amazon region, obtained by mechanical pressing of pulp, contains between 20-30 % (wt.) of a yellow-orange oil with the highest content of carotenes (~ 3600 ppm) in vegetable oils reported in the literature (França *et al.*, 1999), a natural substance of special interest in the food and pharmaceutical industries.

Despite the development of several processes to recover and enrich carotenes from the palm oil reported in the literature including esterification, and transesterification of palm oil, followed by selective adsorption of the carotenes in packed columns and desorption by using organic solvents (Choo *et al.*, 1991), sterification of palm oil, followed by distillation under high vacuum (Ooi *et al.*, 1991), and adsorption of palm oil within alumina based adsorbents in stirred tanks, followed by supercritical desorption in packed columns using carbon dioxide as solvent (Raiol *et al.*, 2000), no data has been reported concerning the development of methods and or processes to recover and enrich carotenes from buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.).

Studies reported in the literature concerning the selective separations of substances adsorbed within porous adsorbents by supercritical adsorption/desorption processes, particularly fat-soluble substances presented in vegetable oils, are scarce. Among those, the separation of  $\alpha$ -tocopherol acetate from a synthetic mixture of tocopherols using silica gel as adsorbent (Fleck, 2000), desorption of andiroba oil (*Carapa Guianensis*, Aubl.) compounds in packed beds of  $\gamma$ -alumina

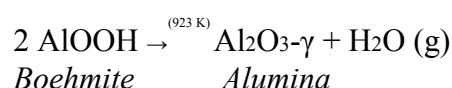
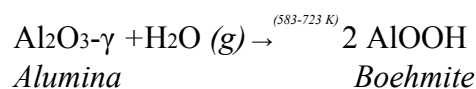
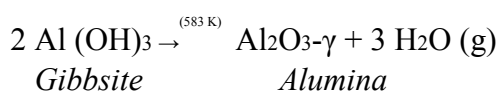
loaded with andiroba oil at different state conditions (Machado *et al.*, 2005), adsorption isotherms of oleic acid (Machado *et al.*, 2007) and  $\alpha$ -tocopherol acetate (Machado *et al.*, 2007) in packed columns using  $\gamma$ -alumina as adsorbents at different state conditions, fractionation of copaíba oil resin (*Copaifera officinalis*) by supercritical desorption in packed columns with  $\gamma$ -Alumina as adsorbent (Machado *et al.*, 2009). In addition, adsorption of chemical species or solutes of diluted liquid solutions in solids adsorbents at normal pressures may also be carried out in stirred tanks and or orbital shakers as described elsewhere (C. J. Radke, J. M. Prausnitz, 1972).

In this work, in order to develop a data basis to study systematically the performance of  $\gamma$ -alumina to selectively fractionate and enrich fat-soluble substances present in buriti oil, particularly carotenes and tocopherols, adsorption of buriti oil in  $\gamma$ -alumina using supercritical CO<sub>2</sub> has been investigated in a laboratory scale high pressure extraction unit, adapted to be used as an adsorption cell, at 15, 20, and 25 MPa, 333 K, and solvent flow rate of Q<sub>CO2</sub> = 10.6 L/min, and the results compared with adsorption measurements of buriti oil diluted in n-hexane within porous  $\gamma$ -alumina carried out in orbital shakers at 0.1013 MPa and 333 K.

## 2. Materials and Methods

**2.1 Materials** -Aluminum hydroxide used as raw material for the adsorbent preparation was delivered by Alunorte S/A (Barcarena-Pará-Brazil). Carbon dioxide 99.90 % [vol/vol] pure was supplied by Linde Gases Ltda (Belém-Pará-Brazil). Buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.) was obtained by exhaustive supercritical carbon dioxide extraction of buriti pulp at 25 MPa and 333 K using a SFE unit described elsewhere (França *et al.*, 1999).

**2.2 Absorbent Preparation and Characterization** -Aluminum hydroxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Gibbsite*), the precursor of  $\gamma$ -alumina, was washed with water at 373 K to remove the residual sodium hydroxide, dried in an oven with air circulation at 333 K for 24 hours (Fabbe, São Paulo, Brazil, Model 179), and stored in a desiccator. Thermal transformation of aluminum hydroxide have been carried out at 673 K, 773 K, 873 K and 923 K during 03 (three) hour in an electrical furnace (Químis, São Paulo, Brazil, Model: 5B) with automatic temperature control, to produce predominately alumina of  $\gamma$  type as shown in Figure 1, showing a mass loss of 35 % [wt.] at 673 K, 15 % [wt.] at 773 K, resulting a total mass loss of 50% [wt.], caused by the loss a hydroxyl (OH) group. No mass loss has been observed at 873 and 923 K. The X-ray diffraction depicted in Figure 1 has identified the following: formation of crystalline aluminum mono-hydroxide (*Boehmite*) and formation of transition  $\gamma$ -alumina. The chemical equations representing the thermal decomposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and formation of  $\gamma$ -alumina are shown bellow.



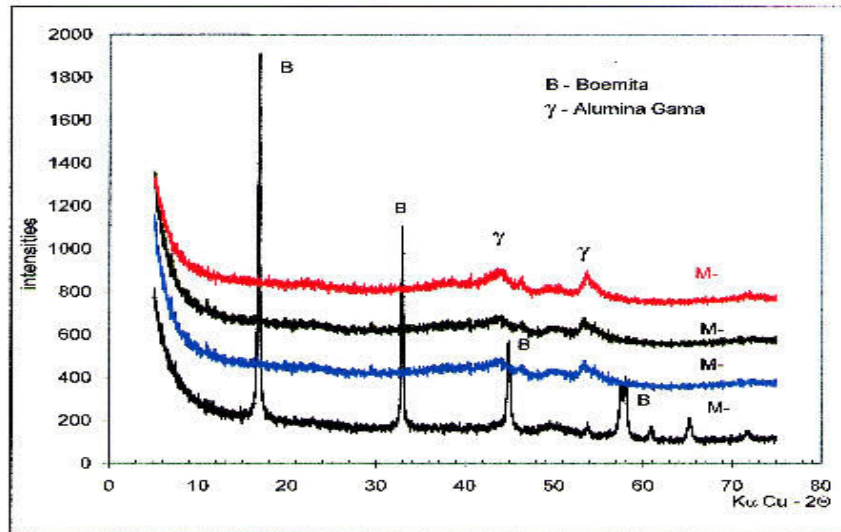


Figure 1: X-ray diffraction of boehmite and  $\gamma$ -alumina.

The adsorbent ( $\gamma$ -Alumina) was characterized by X-Ray Powder Diffraction, Scanning Electron Microscopy, Particle Size Distribution, Pore Size Distribution, Particle Porosity and Specific Area. The mineralogical identification of the adsorbents has been performed by X-ray powder diffraction using the powder method (Philips, Holland, Model PW 3710). The particle size distribution was carried out in and particle diameter analyzer (Malvern Instruments, USA, Model Mastersize S), and the results are shown in Figure 2. The specific area and pore size distributions of adsorbents were measured using the BET method (Monosorb Quantacrome, USA) as shown in Figure 3.

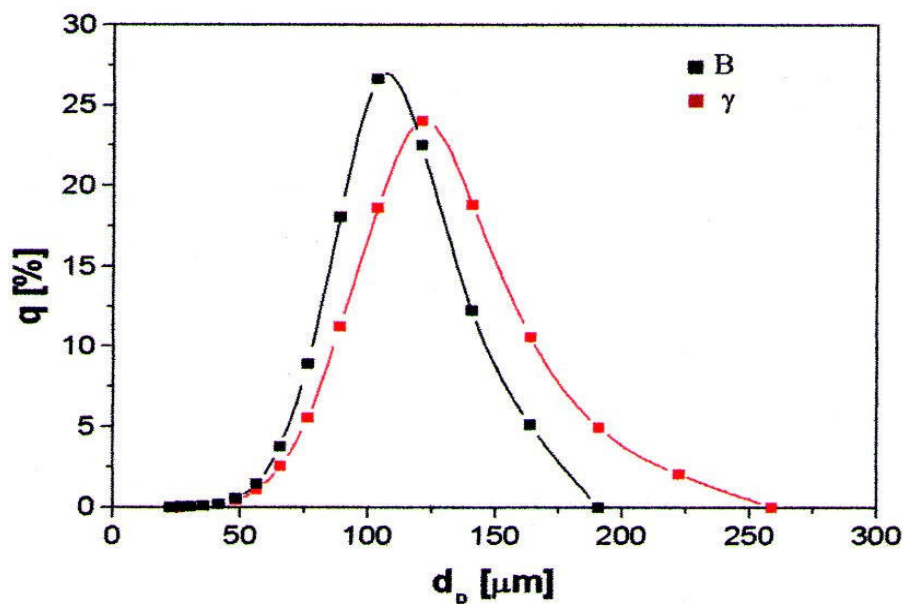


Figure 2: Particle size distributions of boehmite (B) and  $\gamma$ -alumina.

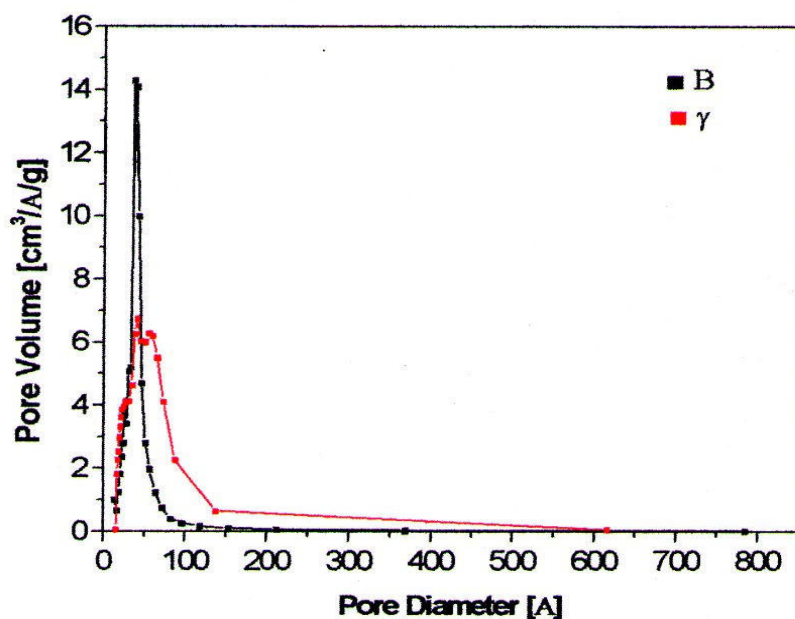
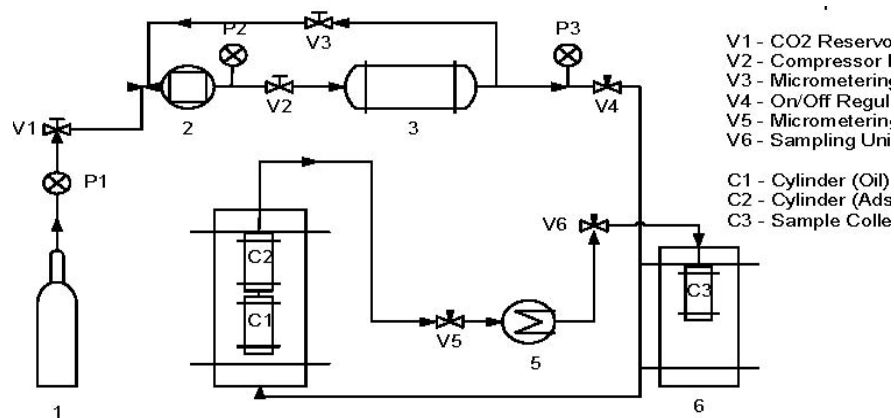


Figure 3: Pore size distributions of boehmite (B) and  $\gamma$ -alumina.

The experimental values for particle average pore diameter, particle porosity, particle mean sauter diameter, and particle specific area of  $\gamma$ -alumina are depicted in Table 1. Table 1: Particle average pore diameter, particle porosity, particle mean sauter diameter, and particle specific area of Boehmite and  $\gamma$ -alumina.

Alumina	Average Pore Diameter [nm]	Particle Porosity $\varepsilon_p$ [-]	Sauter Diameter $d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	Specific area $a_p$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
Boehmite	5.535	0.210	118.77	151.92
$\gamma$ -Alumina	7.883	0.305	141.52	153.79

**2.3 Experimental Apparatus** – A schematic diagram of the high pressure apparatus used in this work is depicted in Figure 4. The unit consists of high pressure vessel of  $1000 \text{ cm}^3$ , adapted to be used as an adsorption cell, two cylinders of  $22 \text{ cm}^3$ , a membrane compressor, which raises the pressure from 3 to 40 MPa, a carbon dioxide reservoir, a sampling system, a gas meter, and a control unit that displays the system temperature and pressure. A complete description of the high pressure unit is found elsewhere (França *et al.*, 1999).



1 -CO2 Reservoir 2 -Compressor 3 -CO2 Compressed Vessel 4 -Adsorption Cell 5 -Heating System (Cooler) 6 -Sampling Unit

P1 -CO2 Manometer P2 -Compressor Manometer P3 -Adsorption Cell Manometer

V1 -CO2 Reservoir Valve V2 -Compressor Regulation Valve V3 -Micrometering Valve V4 -On/Off Regulation Valve V5 -Micrometering Valve V6 -Sampling Unit Valve

C2 -Cylinder (Adsorbent) C3 -Sample Collector

4

Figure 4: Experimental set-up of the high pressure adsorption unit.

**2.4 Experimental Procedure (Supercritical Adsorption)** – All the adsorption experiments were carried out using 20 g of buriti oil and 50 g of  $\gamma$ -alumina. The oil was placed inside the lower cylinder of 22 cm<sup>3</sup> (C1) depicted in Photography 1, while  $\gamma$ -alumina is placed inside the upper cylinder of 22 cm<sup>3</sup> (C2) depicted in Photography 2.



Photography 1: Stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup>.

Both cylinders have 02 (two) flanges, whereas 03 (three) slices of filter paper between 02 (two) external stainless steel screens of mesh 200# were placed in order to avoid the oil to spread outside the lower cylinder and the adsorbent particles to spread out the upper cylinder. Afterwards the cylinders were assembled within the high pressure vessel as depicted in Photography 2.



**Photography 2: Assemble used to measure the solubility by the dynamic method.**

The carbon dioxide was recycled in a closed loop for at least for 05 (five) hours, by closing valves  $V_5$  and  $V_6$ , and opening valves  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  (micrometer/recycle valve), and  $V_4$ , in order to maintain the system pressure constant as well as to saturate carbon dioxide until equilibrium was reached. Afterwards, valves  $V_5$  and  $V_6$  were open and the flow rate was set low (9.6-10  $\text{gCO}_2/\text{min}$ ). The low flow rate makes it possible the fresh carbon dioxide that enters the high pressure vessel to achieve equilibrium within the sampling intervals of time. Carbon dioxide saturated with buriti oil passed through the fixed bed of  $\gamma$ -alumina where the oil adsorbed within the adsorbent. Samples from the gaseous phase were taken every 05 (five) minutes by opening valves  $V_5$  and  $V_6$ . The condensed phase was weighted by gravimetric method. The  $\text{CO}_2$  released into the atmosphere was measured using a gas flow meter. Since, ambient pressure and temperature are measured at gas meter inlet, the density of carbon dioxide can be computed using the Bender equation of state. The equilibrium capacity of  $\gamma$ -alumina adsorbent is achieved when the weight of condensates was kept constant within the sampling intervals of time when the exit gaseous concentration equal the solubility of buriti oil under the investigated state conditions. The equilibrium capacity of  $\gamma$ -alumina adsorbent is computed as the mass of oil adsorbed, determined by gravimetric methods, divided by the initial mass of  $\gamma$ -alumina. The total time interval for the adsorption experiments carried out at 333 K, and pressures of 15, 20, and 25 MPa was 05 (five), 05 (five), and 03 (three) hours respectively.

**2.4.1 Experimental Procedure (Adsorption of Diluted Liquid Solutions in Solids)** -All the adsorption experiments were carried out using approximately 1.0 gram of buriti oil diluted in 19.0 grams of n-hexane and 5.0 grams of  $\gamma$ -alumina at 0.1013 MPa and 333 K using an orbital shaker with agitation and temperature control. Buriti oil and n-hexane weighted by gravimetric methods were placed inside an *Elermeyer* of 250. Afterwards, the mixture was shaken until homogenization and the mass of  $\gamma$ -alumina added to the solution. The *Elermeyer* has been closed hermetically and placed inside the orbital shaker (Marconi, São Paulo, Model: JKL10) and let the solids and

solution in contact for 03 (three) hours until equilibrium between the condensed phase and solids were achieved. Afterwards, the filtrate was separated by filtration and dried in an oven with air circulation at 338 K for 24 hours (Fabbe, São Paulo, Brazil, Model 179) in order to remove the organic solvent. The mass of buriti oil adsorbed within porous  $\gamma$ -alumina was determined by gravimetric methods and the capacity, expressed in grams of oil per gram of  $\gamma$ -alumina, was computed.

**2.5 Adsorption Isotherms** – The adsorption isotherms for oil buriti were determined experimentally using a new methodology described as follows. Since, the solubility of buriti oil has been measured for the same state conditions (  $T = 333$  K, and 15, 20, 25 and 30 MPa), showing a linear behavior for the cumulative mass of oil versus time, using the same apparatus configuration, experimental procedures, and process parameters of the adsorption experiments, except the absence of  $\gamma$ -alumina adsorbents within cylinder (C2), application of a mass balance makes it possible to obtain the adsorption kinetics by the difference of cumulative mass of buriti oil versus time between equilibrium and adsorption experiments for the same state conditions and process parameters as shown in equation (1).

$$m_{\text{Adsorption}} = \sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Solubility}} - \sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Adsorption}} \quad (1)$$

Where  $\sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Solubility}}$  and  $\sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Adsorption}}$  are the cumulative mass of condensates weighted within the sampling intervals of time for the solubility and adsorption experiments respectively,  $\Delta t$  is the total time intervals of both solubility and adsorption experiments, equal in both experiments. Equation (2) shows a mass balance of buriti oil for the adsorption in supercritical media.

$$M_{\text{Buriti Oil (C2)}} \Big|_{(0)} = M_{\text{Buriti Oil (C2)}} \Big|_{(t)} + m_{\text{Adsorption}} \Big|_{(t)} + \sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Adsorption}} \quad (2)$$

Equation (2) shows that initial mass of buriti oil in cylinder (2) is the sum of remaining mass of buriti oil in cylinder (2), mass of buriti oil adsorbed inside the fixed bed of  $\gamma$ -alumina adsorbent, and the cumulative mass of buriti oil inside cylinder (C3) for  $t > 0$ . In all cases, the mass balance closure delivered quite exact results. A Freundlich type isotherm has been used to model the experimental data. Since, the concentration of buriti oil in the gaseous phase was for a fixed pair (T, P), the adsorbent capacity was described as a function of pressure as follows.

$q = K * P^N$  (3) Figure 5: Adsorption kinetic of oil buriti in  $\gamma$ -alumina using SC-CO<sub>2</sub> at 333 K and 25 MPa.

Where  $K$  and  $N$  are the capacity coefficient and the exponent respectively, determined by fitting the experimental data.

### 3. Results and Discussion

The adsorption experiments of buriti oil in  $\gamma$ -alumina using supercritical  $\text{CO}_2$  as carrier gas were carried out at 15, 20, and 25 MPa, 323 K, and solvent flow rate of  $Q_{\text{CO}_2} = 10$  L/min. The adsorption break-through curves were used to correlate the Freundlich type isotherm constants, given by equation (3). Figure 5 shows the adsorption break-through kinetic at 333 K and 25 MPa expressed in form of cumulative mass of buriti oil adsorbed in  $\gamma$ -alumina versus time. It may be observed that buriti oil soluble in supercritical  $\text{CO}_2$  has been continuously adsorbed in the fixed bed of  $\gamma$ -alumina until saturation, confirmed by a flat line in Figure 5.

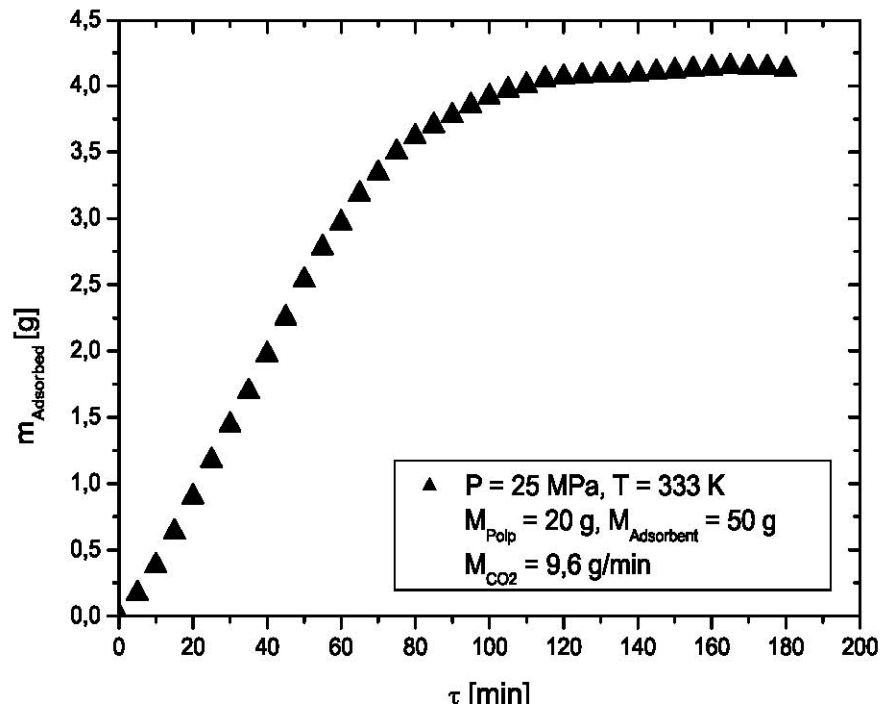


Table 2 shows the capacity of  $\gamma$ -alumina to absorb buriti oil using supercritical  $\text{CO}_2$  as carrier gas at 25 MPa and 333 K, and  $\gamma$ -alumina at 0.1013 MPa and 333 K using traditional methods. The results shows that capacity of  $\gamma$ -alumina obtained in both methods are very close, which corroborates to assert this methodology to measure the adsorption of vegetable oils in supercritical carbon dioxide.

Table 2: Capacity of  $\gamma$ -alumina adsorbent using supercritical CO<sub>2</sub> and traditional methods.

P [MPa]	T [K]	Mass $\gamma$ -alumina [g]	Mass oil [g]	Mass n-hexane [g]	Mass oil adsorbed [g]	Adsorbent Capacity [mgOil/g $\gamma$ -alumina]
0.10	333	5.0095	1.014	19.0030	0.4257	84.98
0.10	333	5.0063	1.012	19.0118	0.4298	85.85
25	333	50.001	20.001	-	4.1212	82.42

The capacity of  $\gamma$ -alumina to adsorb buriti oil as has been investigated by means of a Freundlich type isotherm as shown in Figure 6. The experimental results show that capacity of  $\gamma$ -alumina increases as pressure increases, showing a maximum of approximately 82.424 mg<sub>Buriti Oil</sub>/g $\gamma$ -Alumina by 25 MPa. This is due to the fact that the solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub> increases at higher pressures.

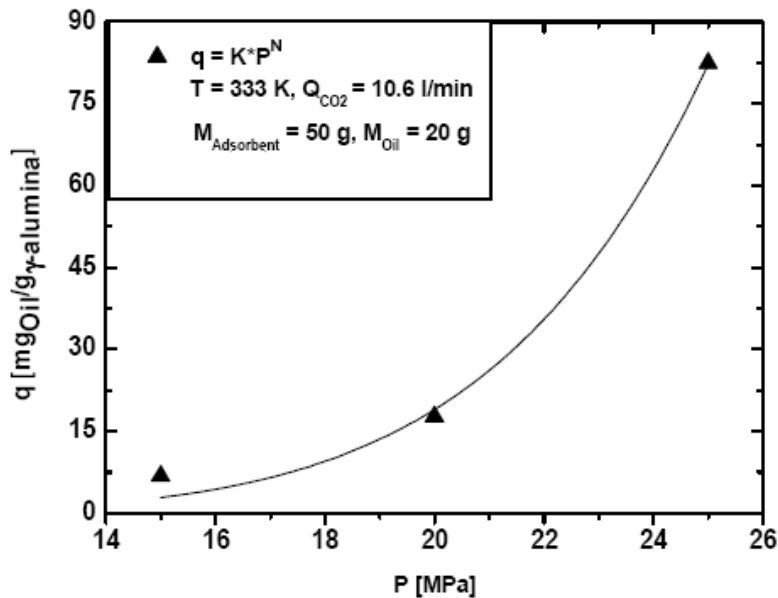


Figure 6: Capacity of oil buriti in  $\gamma$ -alumina using supercritical CO<sub>2</sub>.

Table 2 shows the capacity of  $\gamma$ -alumina adsorbent and the values K and N. Table 2: Capacity of  $\gamma$ -alumina adsorbent and the values K and N.

P [MPa]	q [mgOil/gAdsorbent]	K [gOil/gAdsorbent*MPa <sup>N</sup> ]	N [-]	R <sub>2</sub>
15	6.762	10 <sup>-5</sup>	4.821	0.957
20	17.652			
82.424				

#### 4. Conclusions

The experimental results show that buriti oil can be adsorbed under supercritical conditions on  $\gamma$ -alumina type adsorbent. Loading rates up to 82.424 mg of buriti oil/g adsorbent have been achieved at 25 MPa and 333 K and may be recovered by supercritical desorption, in order to enrich fat-soluble substances. In addition, the capacity of  $\gamma$ -alumina obtained in both methods are very close, which corroborates to assert this methodology to measure the adsorption of vegetable oils in supercritical carbon dioxide.

## References

- [1] L.F. França; G. Reber; M.A.M. Meireles; N.T. Machado and G. Brunner, Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region, *The Journal of Supercritical Fluids* 18 (1999), 35–47.
- [2] Choo, Y. M.; Goh, S. H., Ong, A. S. H. and Kam, T. S. Recovery of carotenoids, tocopherols, tocotrienols and sterols from esterified palm oil, U. K. patent n. GB 2218989 B, (1991).
- [3] Ooi, C. K.; Choo, Y. M. and Ong, A. S. H. Recovery of carotenoids, U. S. Patent n. 5019668, (1991).
- [4] Raiol, I. A. S, Araújo, M. E, França, L.F; Neves, R. F, Machado, N. T. Recovery of Carotenoids from Activated Alumina by Supercritical CO<sub>2</sub>. Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids, Atlanta, USA, 2000.
- [5] Fleck, U.: Reinigung schwer flüchtiger Substanzen mittels Extraktion mit überkritischen Gasen, Doctor thesis at the Technical University Hamburg-Harburg, 2000.
- [6] Rodrigues, J. E.; França, L.F.; Araújo, M.E.; Machado, N. T. Kinetics of Supercritical Carbon Dioxide Desorption of Andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.) Oil Compounds. In: Proceedings of the 7th ISSF, Orlando-USA, 2005. v. 1. p. 1-2.
- [7] França, L. F.; Machado, N. T.; Corrêa, N. C. F. ; Zetzl, C.; Brunner, G. Measurement of adsorption isotherms of oleic acid in supercritical CO<sub>2</sub> using  $\gamma$ -alumina as adsorbent. In: Anais VII SLACA, 2007, Campinas-São Paulo, Brazil.
- [8] França, L. F.; Machado, N. T.; Corrêa, N. C. F.; Zetzl, C.; Brunner, G. Measurement of Adsorption Isotherms of  $\alpha$ -Tocopherol Acetate in Supercritical CO<sub>2</sub> using  $\gamma$ -Alumina as Adsorbent. In: Anais VII SLACA, 2007, Campinas-São Paulo, Brazil.
- [9] Möbius. C; N. C. F. Corrêa; L. F. França; N. T. Machado; Zetzl, C; Brunner. G. Fractionation of Copaíba Oil resin (*Copaifera officinalis*) by Supercritical Desorption in Packed Columns with  $\gamma$ -Alumina as Adsorbent. Proceedings of 9th ISSF, Arcachon, France, 2009.
- [10] C. J. Radke, J. M. Prausnitz. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 1972, 11 (4), 445-451.

## **ANEXO 5**

### **MEASUREMENT OF BURITI OIL (*Mauritia Flexousa*, MART.) SOLUBILITY IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE.**

IN: VII EUROPEAN MEETING ON SUPERCRITICAL FLUIDS,, GRAZ.,  
V. 1. P. 1-10, 2010.

# MEASUREMENT OF BURITI OIL (*Mauritia Flexuosa*, Mart.) SOLUBILITY IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

<sup>1</sup>Cunha, M.A.E.; <sup>2</sup>Machado, N. T\*.; <sup>2</sup>Araújo, M. E, <sup>3</sup>França, L.F.

<sup>1</sup>University of the State of Pará.Center for Natural Science and Technology.

Travessa Enéas Pinheiro 2626, Campus V, Belém-Pará-Brazil.

Phone: 55-091-32769511, Fax: 55-091-237617, CEP: 66095-100

<sup>2</sup>Laboratory of Separation Processes and Applied Process Thermodynamics, Faculty of Chemical Engineering-UFGA

<sup>3</sup>Laboratory of Separation Processes, Faculty of Food Engineering-UFGA, Belém-Pará-Brazil

[machado@ufpa.br](mailto:machado@ufpa.br), Fax: 0051-91-32017291

**Abstract:** In this work, the solubility of buriti oil in supercritical CO<sub>2</sub> has been determined experimentally by the dynamic method. Experiments have been carried at pressures of 15, 20, 25, and 30 MPa, temperatures of 313, 323 and 333 K and solvent flow rate of  $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min, using a high pressure vessel of 1000 cm<sup>3</sup>, and a stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup>, assembled within the high pressure vessel. The solubility was determined by computing the slope of the straight line *accumulated mass of condensates x accumulated mass of solvent*. Experimental results show that solubility of buriti oil increases with pressure at fixed temperature, showing a maximum of 4.85 gOil/kgCO<sub>2</sub> at 25 MPa and 333 K, and increases with increasing temperature at 25 MPa, which is in agreement not only with experimental data reported in the literature for the solubility of vegetable oils in supercritical carbon dioxide under the investigated state condition, but also with the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide measured using an equilibrium cell by the static method at 25 MPa and 323 K, showing a deviation of 11.8 %. The experimental results corroborate on the sense that this methodology is suitable for measuring the solubility of vegetable oils in supercritical carbon dioxide.

**Keywords:** Solubility, supercritical carbon dioxide, vegetable oils, buriti.

## 1. Introduction

The dried pulp of the fruit buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart.), a native occurring palm in the Amazon region, contains between 20-30 % (wt.) of a yellow-orange oil with the highest content of carotenes (~ 3600 ppm) in vegetable oils reported in the literature (França *et al.*, 1999), a natural substance of special interest in the food and pharmaceutical industries.

Several methods to recover and enrich carotenes from the palm oil have been studied and developed recently. Among these esterification, transesterification followed by selective adsorption of the carotenes in packed columns and desorption by using organic solvents (Choo *et al.*, 1991), esterification followed by distillation under high vacuum (Ooi *et al.*, 1991), and adsorption in stirred tanks followed by supercritical desorption in packed columns using carbon dioxide as solvent (Raiol *et al.*, 2000) are included.

Of special importance in fractionation and enriching of fat-soluble substances (e.g: carotenes, tocopherols, etc.) present in vegetable oils using supercritical fluids are phase equilibrium data, particularly in the gaseous phase known as solubility. Equilibrium solubility can be determined by the static or dynamic method (Sosová *et al.*, 2001; Rodrigues *et al.*,

2005). Measurement of solubility by the dynamic method makes use of the extraction curve experiments. In this case, particularly for natural products including lipids, the dynamic solubility, also called operational solubility, is computed using the data of the integral extraction curve, and the solvent flow rate chosen must ensure that the solvent leaving the fixed bed must be saturated with the solute as reported in the literature (Sosová *et al.*, 2001).

In the last two decades a number of works have been reported in the literature concerning vapor-liquid equilibrium data for binary systems triglycerides/supercritical CO<sub>2</sub>, multi-compound systems vegetable oil/supercritical CO<sub>2</sub> as well the solubility of vegetable oils, pure and mixed triglycerides in supercritical CO<sub>2</sub>. Among those, the solubility of pure triglycerides in supercritical CO<sub>2</sub> (Bamberger *et al.*, 1988), the solubility of simple and mixed simple and mixed triacylglycerols (TAGs) in supercritical CO<sub>2</sub> (Nilsson and J.K. Hudson, 1993), vapor-liquid equilibrium of the binary system tricaprylin/supercritical CO<sub>2</sub> (C. Borch-Jensen and J. Mollerup, 1997), vapor-liquid equilibrium for the binary systems tristearin, tripalmitin, and triolein in Supercritical CO<sub>2</sub> (Weber *et al.*, 1999), the solubility of oils from the seed of blackcurrant (*Ribes nigrum*) and grape-vine (*Vitis vinifera*) in supercritical CO<sub>2</sub> measured by the dynamic method (Sosová *et al.*, 2001). vapor-liquid equilibrium of the pseudo-binary system buriti (*Mauritia flexuosa*) oil/supercritical CO<sub>2</sub> (Rüster *et al.*, 2001), measured by the static method, vapor-liquid equilibrium of the pseudo-binary system Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil/supercritical CO<sub>2</sub> (Rodrigues *et al.*, 2001), S. G. Özkal, M. E. Yener and L. Bayındırlı, the solubility of apricot kernel oil in supercritical carbon dioxide (Özkal *et al.*, 2005), the solubility of refined corn and sunflower seed oils, babassu (*Attalea funifera*) and ucuuba (*Virola sebifera*) fats in supercritical carbon dioxide (Soares *et al.*, 2007) are included.

In this work, the solubility of buriti oil in supercritical CO<sub>2</sub> has been determined experimentally by the dynamic method using a new methodology, and the experimental results compared with data available for the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide measured by the static method.

## 2. Materials and Methods

**2.1 *Materials*** - Carbon dioxide with 99.95 % [vol/vol] purity was supplied by White Martins S.A (Belém-Pará-Brazil). The oil was obtained by exhaustive extraction of buriti pulp, dried for 24 hours at 333 K in order to remove water, using supercritical carbon dioxide as solvent using a SFE unit described elsewhere (França *et al.*, 1999).

**2.2 *Experimental Apparatus*** – A schematic diagram of the high pressure apparatus used in this work is depicted in Figure 1. The unit consists of high pressure vessel of 1000 cm<sup>3</sup>, adapted to be used as an equilibrium cell, a cylinder of 22 cm<sup>3</sup>, a membrane compressor, which raises the pressure from 3 to 40 MPa, a carbon dioxide reservoir, a sampling system, a gas meter, and a control unit that displays the system temperature and pressure. The complete description of the high pressure unit can be found elsewhere (França *et al.*, 1999).

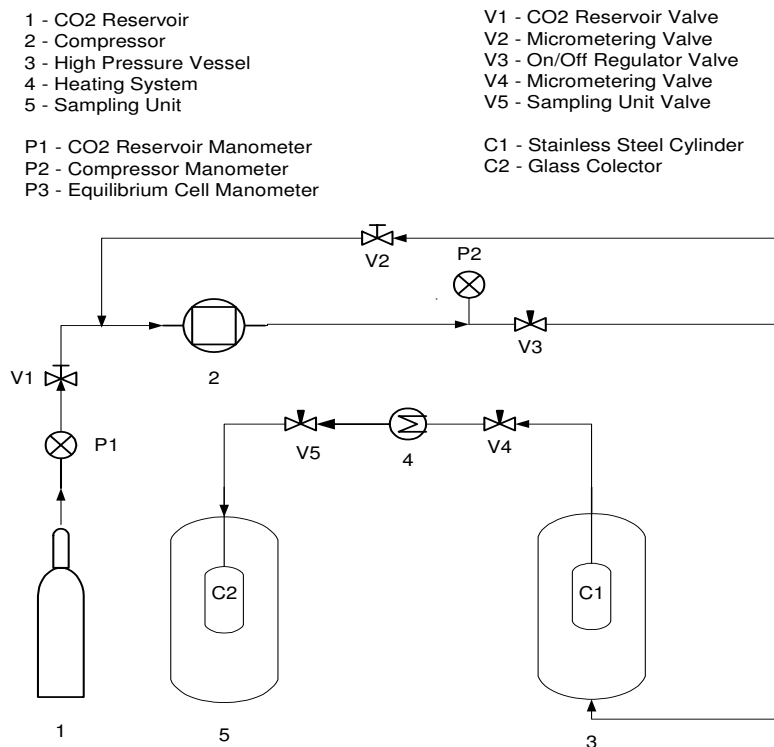


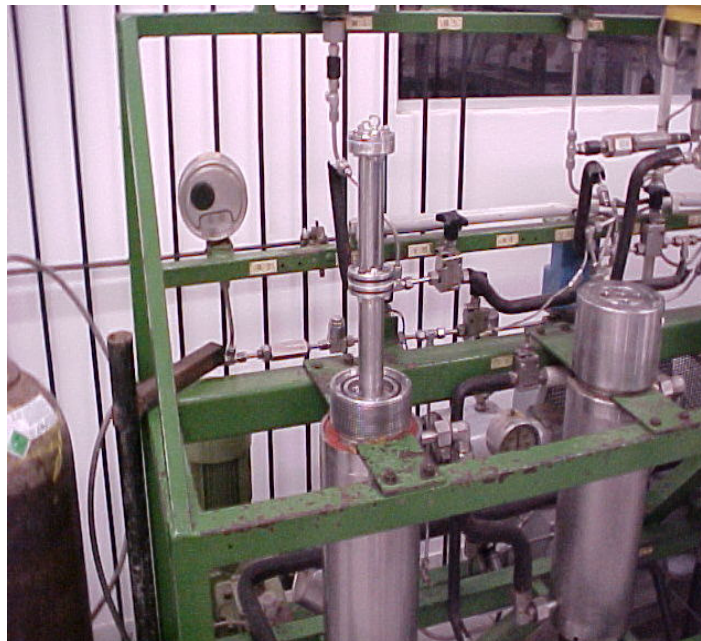
Figure 1: Experimental apparatus used to measure the solubility of buriti oil by the dynamic method.

2.3 *Experimental Procedure* – All the equilibrium experiments were carried out using 20 grams of buriti oil. The oil was placed inside a stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup> depicted in Photography 1. The cylinder has 02 (two) flanges, whereas 03 (three) slices of filter paper between 02 (two) external stainless steel screens of mesh 200# were placed in order to avoid the oil to spread outside the cylinder. Afterwards it was assembled within the high pressure vessel as depicted in Photography 2. The carbon dioxide was recycled in a closed loop for at least for 05 (five) hours, by closing valves V<sub>4</sub> and V<sub>5</sub>, and opening valves V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, and V<sub>3</sub> (micrometer/recycle valve), in order to maintain the system pressure constant as well as to saturate carbon dioxide until equilibrium was reached. Afterwards, valves V<sub>4</sub> and V<sub>5</sub> were open and the flow rate was set low (10 gCO<sub>2</sub>/min). The low flow rate makes it possible the fresh carbon dioxide that enters the high pressure vessel to achieve equilibrium within the sampling intervals of time. Samples from the gaseous phase were taken every 05 (five) minutes by opening valves V<sub>4</sub> and V<sub>5</sub>. This experimental arrangement functions identical to a buffer autoclave on a static equilibrium cells. The condensed phase was weighted by gravimetric method. The CO<sub>2</sub> released into the atmosphere was measured using a gas flow meter. Since, ambient pressure and temperature are measured at gas meter inlet, the density of carbon dioxide can be computed using the bender equation of state. The solubility is computed by plotting the cumulative mass of oil as a function of time or cumulative mass of

carbon dioxide and taking the slope of the straight line using the equation below. The slope represents the amount of oil dissolved in the gas phase which is defined as gaseous solubility.



Photography 1: Stainless steel cylinder of 22 cm<sup>2</sup>.



Photography 2: Assemble used to measure the solubility by the dynamic method.

### 3. Results and Discussion

The experimental results obtained in this work are shown in Figures 2 and 3 and the data compared with experiments for the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide measured in an equilibrium cell by the static method at 25 MPa and 323 K in Table 1. In all the experiments, the accumulated mass of buriti oil versus time shows a linear behavior, that is, the slope is constant, which is a measure for the solubility of buriti oil in the gaseous phase.

**3.1 Influence of Pressure** – The influence of system pressure on the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide is shown in Figure 1. The results show that solubility increases as system pressure increases, until the pressure crossover, with a maximum at 25 MPa, showing a retrograde behavior. This is in agreement with experimental data concerning the solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub> (França *et al.*, 1999).

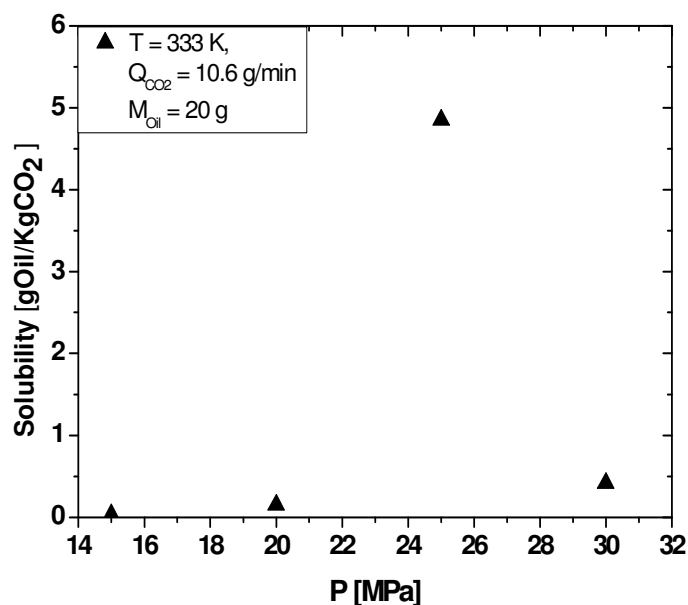


Figure 2: Solubility behavior of buriti oil in supercritical CO<sub>2</sub> as a function of pressure.

**3.1 Influence of Temperature** – The influence of temperature on the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide is shown in Figure 3. The results show that solubility increases as temperature increases. In general, the solubility of vegetable oils in supercritical carbon dioxide increases with increasing solvent power, which is a function of solvent density, the density depends on the state conditions (T, P), on the other hand, temperature has a strong effect on vapor pressure, thus those effects compete, showing in this case that the temperature effect overcame the density.

Table 1 shows the computed values for the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide with the respective R-Square, a measure for the quality of experimental data, showing a minimum of 0.88559 at 30 MPa. This is due to the fact that the solubility of vegetable oils in

supercritical carbon dioxide at pressures above the crossover pressure has the order of magnitude  $10^{-1} \text{ g}_{\text{Oil}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ , thus causing uncertainty on the experimental measurements. Table 1 makes also a comparison between experimental data obtained in this work with data available for the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide measured by the static method at 25 MPa and 323 K (Rüster *et al.*, 2001), which is in good agreement.

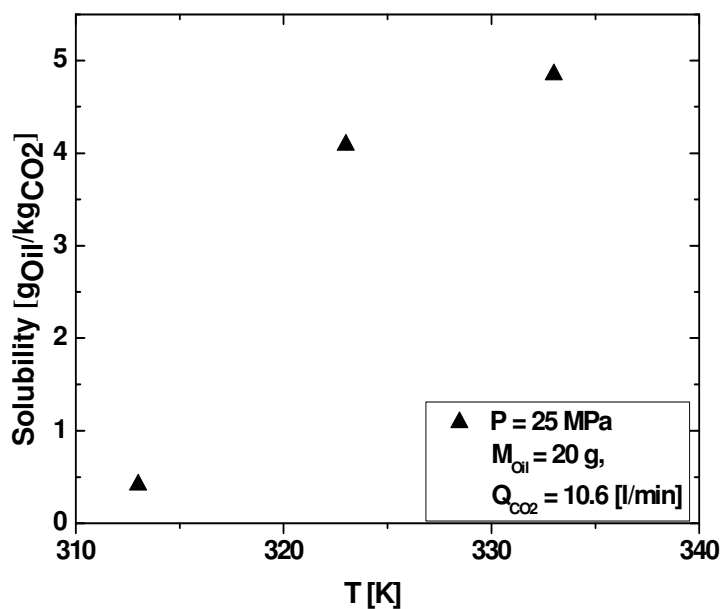


Figure 3: Solubility behavior of buriti oil in supercritical  $\text{CO}_2$  as a function of temperature.

Table 1: Experimental data computed for the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide.

References	T [K]	P [MPa]	Solubility [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ ]	R-Square [-]
This work	333	15	$3.3434 \cdot 10^{-2}$	0.98629
	333	20	$1.5234 \cdot 10^{-1}$	0.91204
	333	25	4.85	0.99981
	333	30	$4.1520 \cdot 10^{-1}$	0.88559
	313	25	$4.1548 \cdot 10^{-1}$	0.91743
	323	25	4.09	0.98308
(Rüster <i>et al.</i> , 2001)	323	25	4.6400	

#### 4. Conclusions

The experimental results show that solubility of buriti oil in supercritical  $\text{CO}_2$  increases as system pressure increases, until the pressure crossover, showing a retrograde behavior at

333K, and increases with increasing temperature at 25MPa. The dynamic method proposed in this work is suitable for measuring the solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub>.

## References

- [1] L.F. França, G. Reber, M.A.M. Meireles, N.T. Machado and G. Brunner, Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region, *The Journal of Supercritical Fluids* 18 (1999), 35–47.
- [2] Choo, Y. M., Goh, S. H., Ong, A. S. H. and Kam, T. S. Recovery of carotenoids, tocopherols, tocotrienols and sterols from esterified palm oil, U. K. patent n. GB 2218989 B, (1991).
- [3] Ooi, C. K., Choo, Y. M. and Ong, A. S. H. Recovery of carotenoids, U. S. Patent n. 5019668, (1991).
- [4] Ivoalberto A. S. Raiol, Marilena E. Araujo, Luiz F. França; Roberto F. Neves, Nélio. T. Machado. Recovery of Carotenoids from Activated Alumina by Supercritical CO<sub>2</sub>. Proceedings of the 5th ISSF, Atlanta (USA), 2000.
- [5] J.E. Rodrigues, M.E. Araújo, F.F.M. Azevedo and N.T. Machado. Phase equilibrium measurements of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit Fluids*. 34 (2005), 223-229.
- [6] H. Sovová, Z. Marie, V. Miroslav and S. Karel, Solubility of two vegetable oils in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 20 (2001), 15–28.
- [7] T. Bamberger, J.C. Erickson, C.L. Cooney and S.K. Kumar, Measurement and model prediction of solubilities of pure fatty acids, pure triglycerides, and mixtures of triglycerides in supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Data* 33 (3) (1988), 327–333.
- [8] W.B. Nilsson and J.K. Hudson, Solubility of simple and mixed triacylglycerols in supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70 8 (1993), 749-754.
- [9] C. Borch-Jensen and J. Mollerup, Phase equilibria of carbon dioxide and tricaprylin. *J. Supercrit. Fluids* 10 (1997), 87–93.
- [10] W. Weber, S. Petkov and G. Brunner, Vapour–liquid-equilibria and calculations using the Redlich–Kwong–Aspen–equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO<sub>2</sub> and propane, *Fluid Phase Equilibria*. 158 (1999), 695–706.
- [11] N. T. Machado; J. Rüster, L. F. de França; M. E. Araújo. Measurements and calculations of Buriti (*Mauritia flexuosa*) Oil Solubility In Supercritical CO<sub>2</sub>. Proceedings of the 3th Brazilian Meeting on Supercritical Fluids (EBFS), Rio de Janeiro, 2000.
- [12] S. G. Özkal, M. E. Yener and L. Bayındırlı, The solubility of apricot kernel oil in supercritical carbon dioxide, *International Journal of Food Science & Technology*, 41 (2005), 399-404.
- [13] B.M.C. Soares, F.M.C. Gamarra, L.C. Paviani, L.A.G. Gonçalves, F.A. Cabra. Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit Fluids*. 43 (2007), 25-31.

## **ANEXO 6**

### **DESORPTION OF BURITI OIL (*Mauritia Flexousa*, MART.) FROM $\gamma$ - ALUMINA USING SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>.**

IN: VII EUROPEAN MEETING ON SUPERCRITICAL FLUIDS, GRAZ.,  
V. 1. P. 1-8, 2010.

# DESORPTION OF BURITI OIL (*Mauritia flexuosa*, Mart.) From $\gamma$ -ALUMINA USING SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Cunha, M.A.E.; <sup>2</sup>Machado, N. T\*.; <sup>2</sup>Araújo, M. E., <sup>3</sup>França, L.F.

<sup>1</sup>University of the State of Pará.Center for Natural Science and Technology.

Travessa Enéas Pinheiro 2626, Campus V, Belém-Pará-Brazil.

Phone: 55-091-32769511, Fax: 55-091-237617, CEP: 66095-100

<sup>2</sup>Laboratory of Separation Processes and Applied Process Thermodynamics, Faculty of Chemical Engineering-UFPA

<sup>3</sup>Laboratory of Separation Processes, Faculty of Food Engineering-UFPA, Belém-Pará-Brazil

[machado@ufpa.br](mailto:machado@ufpa.br), Fax: 0051-91-32017291

**Abstract:** In this work, in order to study systematically the enriching of fat-soluble substances by supercritical adsorption/desorption processes, desorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.) previously adsorbed in columns packed with  $\gamma$ -alumina has been determined experimentally using supercritical carbon dioxide as solvent. The experiments were carried out in a laboratory scale high pressure extraction unit, adapted to be used as a desorption cell, at 20, and 25 MPa, 333 K, and solvent i rate of  $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min, using a packed column of 22 cm<sup>3</sup> filled with approximately 54-55 grams of  $\gamma$ -alumina + Oil. The results show that buriti oil can be desorbed using supercritical CO<sub>2</sub> and the desorption rate increases with increasing pressure, showing a maximum recovery of 8.53 % [wt.] at 25 MPa.

**Keywords:** Desorption, supercritical carbon dioxide, vegetable oils, buriti.

## 1. Introduction

The oil of buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart.), a native occurring palm in the Amazon region, obtained by mechanical pressing of pulp, contains between 20-30 % (wt.) of a yellow-orange oil with the highest content of carotenes (~ 3600 ppm) in vegetable oils reported in the literature (França *et al.*, 1999), a natural substance of special interest in the food and pharmaceutical industries.

Despite the development of several processes to recover and enrich carotenes from the palm oil reported in the literature including esterification, and transesterification of palm oil, followed by selective adsorption of the carotenes in packed columns and desorption by using organic solvents (Choo *et al.*, 1991), sterification of palm oil, followed by distillation under high vacuum (Ooi *et al.*, 1991), and adsorption of palm oil within alumina based adsorbents in stirred tanks, followed by supercritical desorption in packed columns using carbon dioxide as solvent (Raiol *et al.*, 2000), no data has been reported concerning the development of methods and or processes to recover and enrich carotenes from buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.). Studies reported in the literature concerning the selective separations of substances adsorbed within porous adsorbents by supercritical desorption processes, particularly fat-soluble substances presented in vegetable oils, are scarce. Among those, the desorption of andiroba oil (*Carapa Guianensis*, Aubl.) compounds in packed beds of  $\gamma$ -alumina loaded with andiroba oil at different state conditions (Machado *et al.*, 2005) and fractionation of copaíba oil resin (*Copaifera officinalis*) by supercritical desorption in packed columns with  $\gamma$ -Alumina as adsorbent (Machado *et al.*, 2009).

In this work, in order to develop a data basis to study systematically the performance of  $\gamma$ -alumina to selectively fractionate and enrich fat-soluble substances present in buriti oil,

particularly carotenes and tocopherols, desorption of buriti oil from  $\gamma$ -alumina using SC-CO<sub>2</sub> has been investigated in a laboratory scale high pressure extraction unit, adapted to be used as a desorption cell, at 20, and 25 MPa, 333 K, and solvent flow rate of  $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min.

## 2. Materials and Methods

**2.1 Materials** - Aluminum hydroxide used as raw material for the adsorbent preparation was delivered by Alunorte S/A (Barcarena-Pará-Brazil). Carbon dioxide 99.90 % [vol/vol] pure was supplied by Linde Gases Ltda (Belém-Pará-Brasil). Buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.) was obtained by exhaustive supercritical carbon dioxide extraction of buriti pulp at 25 MPa and 333 K using a SFE unit described elsewhere (França *et al.*, 1999).

**2.2 Absorbent Preparation and Characterization** - Aluminum hydroxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Gibbsite*), the precursor of  $\gamma$ -alumina has been obtained by the methodology described elsewhere (Machado *et. all.*, 2009). The characterization of  $\gamma$ -alumina is depicted in Table 1.

Table 1: Particle average pore diameter ( $\phi$ ), particle porosity ( $\epsilon_p$ ), particle mean sauter diameter ( $d_p$ ), and particle specific area ( $a_p$ ) of Boehmite and  $\gamma$ -alumina.

Alumina	$\phi$ [nm]	$\epsilon_p$ [-]	$d_p$ [ $\mu$ m]	$a_p$ [m <sup>2</sup> /g]
Boehmite	5.535	0.210	118.77	151.92
$\gamma$ -Alumina	7.883	0.305	141.52	153.79

**2.3 Experimental Apparatus** – A schematic diagram of the high pressure apparatus used in this work is depicted in Figure 1. The unit consists of high pressure vessel of 1000 cm<sup>3</sup>, adapted to be used as a desorption cell, one cylinder of 22 cm<sup>3</sup>, a membrane compressor, a CO<sub>2</sub> reservoir, a sampling system, a gas meter, for more details see (França *et al.*, 1999).

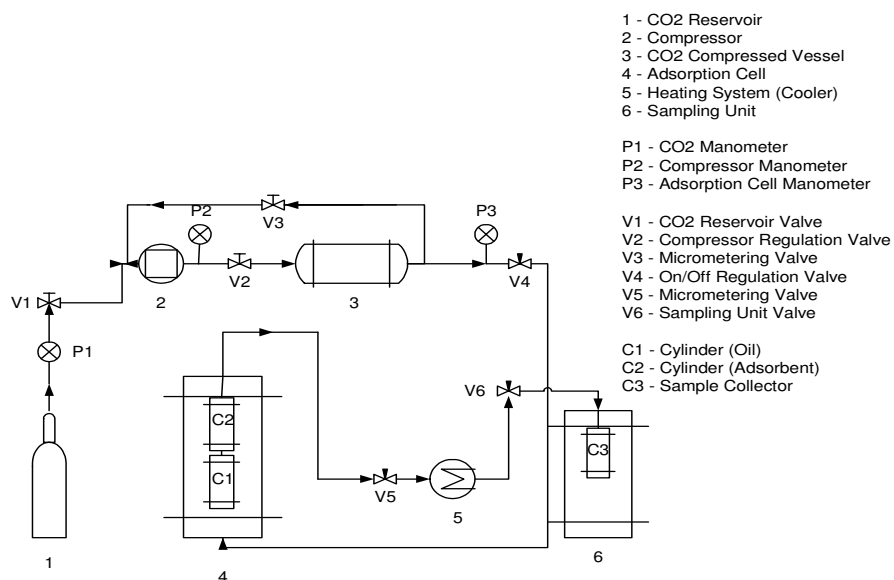


Figure 1: Experimental set-up of the high pressure desorption unit.

**2.4 Experimental Procedure (Supercritical Desorption)** – The desorption experiments were carried out using approximately 54-55 g of  $\gamma$ -alumina loaded with buriti oil.  $\gamma$ -alumina loaded with buriti oil was placed inside the upper cylinder of 22 cm<sup>3</sup> (C2) depicted in Photography 1.



Photography 1: Stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup>.

The cylinder has 02 (two) flanges, whereas 03 (three) slices of filter paper between 02 (two) external stainless steel screens of mesh 200# were placed in order to avoid the adsorbent particles loaded with buriti oil to spread out the upper cylinder.

The carbon dioxide was recycled in a closed loop for at least for 20 (twenty) minutes, by closing valves V<sub>5</sub> and V<sub>6</sub>, and opening valves V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub> (micrometer/recycle valve), and V<sub>4</sub>, in order to maintain the system pressure constant. Afterwards, valves V<sub>5</sub> and V<sub>6</sub> were open and the flow rate was set low (9.6-10 g<sub>CO2</sub>/min). The low flow rate makes it possible the fresh carbon dioxide that enters the high pressure vessel to recover the oil adsorbed in  $\gamma$ -alumina. Samples from the gaseous phase were taken every 05 (five) minutes by opening valves V<sub>5</sub> and V<sub>6</sub>. The condensed phase was weighted by gravimetric method. The CO<sub>2</sub> released into the atmosphere was measured using a gas flow meter. Since, ambient pressure and temperature are measured at gas meter inlet, the density of carbon dioxide can be computed using the bender equation of state. The desorption kinetics is computed by the cumulative mass of oil versus time. The total time interval for the desorption experiments carried out at 333 K, and pressures of 20, and 25 MPa were 300 and 195 minutes respectively.

**2.5 Desorption Kinetics** – The desorption kinetics is computed by the cumulative mass of buriti oil versus time for the desorption experiments using equation (1) as follows.

$$M_{\text{Oil Desorbed}} = \sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Desorption}} \quad (1)$$

Where  $\sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Desorption}}$  is the cumulative mass of condensates weighted within the sampling intervals of time during the desorption experiments,  $\Delta t$  is the total time interval. Equation (2) shows a mass balance of buriti oil adsorbed in  $\gamma$ -alumina for the desorption process in supercritical media.

$$M_{\text{Buriti Oil in } \gamma\text{-alumina}} \Big|_{(0)} = M_{\text{Buriti Oil in } \gamma\text{-alumina}} \Big|_{(t)} + \sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Adsorption}} \quad (2)$$

Equation (2) shows that initial mass of buriti oil adsorbed in  $\gamma$ -alumina is the sum of remaining mass of buriti oil in  $\gamma$ -alumina and the mass of buriti oil desorbed for  $t > 0$ . In all cases, the mass balance closure delivered quite exact results.

### 3. Results and Discussion

The desorption experiments of  $\gamma$ -alumina loaded with buriti oil using supercritical  $\text{CO}_2$  as solvent were carried out at 20, and 25 MPa, 323 K, and solvent flow rate of  $Q_{\text{CO}_2} = 10.6$  L/min. The desorption kinetics is shown in Figure 2. The experimental results show that the desorption rate increases as pressure increases, showing a maximum recovery of 8.53 % [wt.] at 25 MPa, and that supercritical carbon dioxide is able to recover buriti oil adsorbed in  $\gamma$ -alumina.

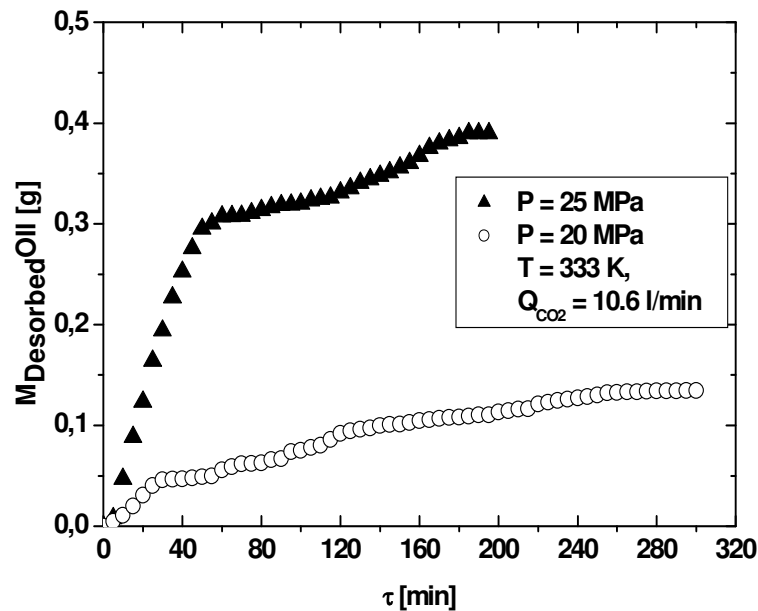


Figure 2: Desorption kinetic of oil buriti in using SC- $\text{CO}_2$  at 20, and 25 MPa and 333 K.

Table 2 shows the capacity of  $\gamma$ -alumina used on the desorption experiments using supercritical CO<sub>2</sub> as solvent and the total mass of buriti oil desorbed.

Table 2: Capacity of  $\gamma$ -alumina used on the desorption experiments using supercritical CO<sub>2</sub> as solvent and the total mass of buriti oil desorbed at 20, and 25 MPa and 333 K.

P [MPa]	T [K]	Mass $\gamma$ -alumina + Oil [g]	Mass Oil [g]	Capacity [mg <sub>Oil</sub> /g <sub><math>\gamma</math>-alumina</sub> ]	M <sub>Oil Desorbed</sub> [g]
20	333	54.9743	4.9681	99.35	0.1343
25	333	54.9743	4.9681	99.35	0.4171

#### 4. Conclusions

The experimental results show that the desorption rate increases as pressure increases, showing a maximum recovery of 8.53 % [wt.] at 25 MPa, and that supercritical carbon dioxide is able to recover buriti oil adsorbed in  $\gamma$ -alumina, in order to enrich fat-soluble substances.

#### References

- [1] L.F. França; G. Reber; M.A.M. Meireles; N.T. Machado and G. Brunner, Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region, *The Journal of Supercritical Fluids* 18 (1999), 35–47.
- [2] Choo, Y. M.; Goh, S. H., Ong, A. S. H. and Kam, T. S. Recovery of carotenoids, tocopherols, tocotrienols and sterols from esterified palm oil, U. K. patent n. GB 2218989 B, (1991).
- [3] Ooi, C. K.; Choo, Y. M. and Ong, A. S. H. Recovery of carotenoids, U. S. Patent n. 5019668, (1991).
- [4] Raiol, I. A. S, Araújo, M. E, França, L.F; Neves, R. F, Machado, N. T. Recovery of Carotenoids from Activated Alumina by Supercritical CO<sub>2</sub>. Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids, Atlanta, USA, 2000.
- [5] Rodrigues, J. E.; França, L.F.; Araújo, M.E.; Machado, N. T. Kinetics of Supercritical Carbon Dioxide Desorption of Andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.) Oil Compounds. In: Proceedings of the 7th ISSF, Orlando-USA, 2005. v. 1. p. 1-2.
- [6] Möbius. C; N. C. F. Corrêa; L. F. França; N. T. Machado; Zetzl, C; Brunner. G. Fractionation of Copaíba Oil resin (*Copaifera officinalis*) by Supercritical Desorption in Packed Columns with  $\gamma$ -Alumina as Adsorbent. Proceedings of 9th ISSF, Arcachon, France, 2009.

**ANEXO 7**

**ADSORPTION OF BURITI OIL (*Mauritia Flexouosa*, MART.) IN  $\gamma$ -ALUMINA  
USING SUPERCRITICAL IN CO<sub>2</sub>.**

IN: II IBEROAMERICAN CONFERENCE ON SUPERCRITICAL FLUIDS-  
PROSCIBA, NATAL.,  
V. 1. P. 1-10, 2010



## ADSORPTION OF BURITI OIL (*Mauritia flexuosa Mart.*) IN ( $\gamma$ )-ALUMINA USING SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>

Cunha<sup>1</sup>, M.A.E., N. T. Machado<sup>2</sup>, L. F. França<sup>3</sup>

<sup>1</sup>UEPA, Center of Natural Science and Technology.

Travessa Enéas Pinheiro 2626, Campus V, Belém-Pará-Brazil.

<sup>2</sup>Laboratory of Separation Processes and Applied Process  
Thermodynamics, Faculty of Chemical Engineering-UFPA

<sup>3</sup>Laboratory of Separation Processes, Faculty of Food Engineering-UFPA

**Abstract** - In this work, in order to study systematically the enriching of fat-soluble substances by supercritical adsorption/desorption processes, adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa Mart.*) in columns packed with  $\gamma$ -alumina has been determined experimentally. The experiments were carried out in a laboratory scale high pressure extraction unit, adopted to be used as an adsorption cell, at 15, 20, and 25 MPa, 333 K, and solvent flow rate of  $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min, using an assemble of packed columns of 22 cm<sup>3</sup> filled with 50 g of  $\gamma$ -alumina adsorbent. The adsorbent was characterized by X-Ray Powder Diffraction, Particle and Pore Size Distribution, Particle Porosity and Specific Area. A Freundlich type isotherm has been used to model the experimental data. The results show that adsorbent capacity increases with higher pressures, showing a maximum of 82.42 mg buriti oil/g at 25 MPa.

**Keywords:** Adsorption, buriti oil, Freundlich isotherms, Supercritical CO<sub>2</sub>.

### 1. Introduction

The oil of buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart.), a native occurring palm in the Amazon region, obtained by mechanical pressing of pulp, contains between 20-30 % (wt.) of a yellow-orange oil with the highest content of carotenes (~ 3600 ppm) in vegetable oils reported in the literature (França *et al.*, 1999), a natural substance of special interest in the food and pharmaceutical industries.

Despite the development of several processes to recover and enrich carotenes from the palm oil reported in the literature including esterification, and transesterification of palm oil, followed by selective adsorption of the carotenes in packed columns and desorption by using organic solvents (Choo *et al.*, 1991); sterification of palm oil, followed by distillation under high vacuum (Ooi *et al.*, 1991), and adsorption of palm oil within alumina based adsorbents in stirred tanks, followed by supercritical desorption in packed columns using carbon dioxide as solvent (Raiol *et al.*, 2000), no data has been reported concerning the development of methods and or processes to recover and enrich carotenes from buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.).

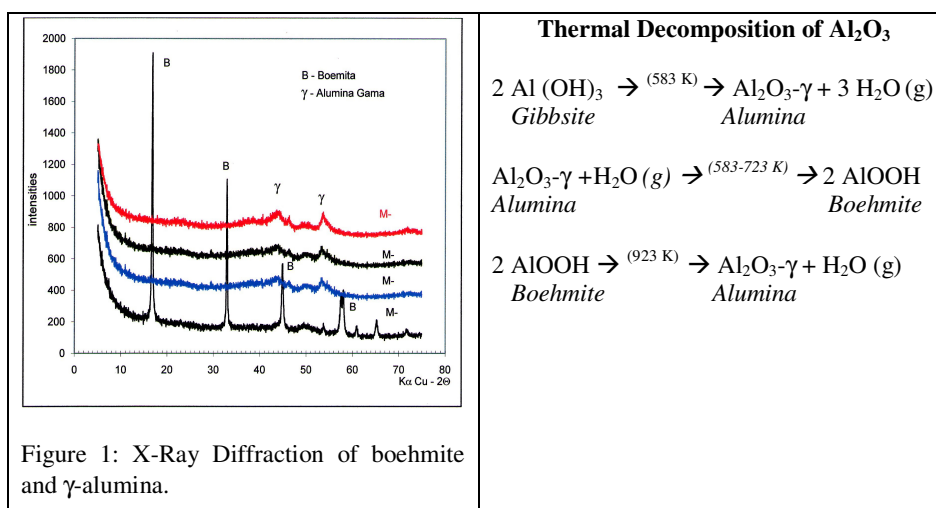
Studies reported in the literature concerning the selective separations of substances adsorbed within porous adsorbents by supercritical adsorption/desorption processes, particularly fat-soluble substances presented in vegetable oils, are scarce. Among those, the separation of  $\alpha$ -tocopherol acetate from a synthetic mixture of tocopherols using silica gel as adsorbent (Fleck, 2000), desorption of andiroba oil (*Carapa Guianensis*, Aubl.) compounds in packed beds of  $\gamma$ -alumina loaded with andiroba oil at different state conditions (Machado *et al.*, 2000), adsorption isotherms of oleic acid (Machado *et al.*, 2007) and  $\alpha$ -tocopherol acetate (Machado *et al.*, 2007) in packed columns using  $\gamma$ -alumina as adsorbents at different state conditions, fractionation of copaíba oil resin (*Copaifera officinalis*) by supercritical desorption in packed columns with  $\gamma$ -Alumina as adsorbent (Machado *et al.*, 2009).

In this work, in order to develop a data basis to study systematically the performance of  $\gamma$ -Alumina to selectively fractionate and enrich fat-soluble substances present in buriti oil, particularly carotenes and tocopherols, adsorption of buriti oil in  $\gamma$ -alumina using supercritical  $\text{CO}_2$  has been investigated in a laboratory scale high pressure extraction unit, adopted to be used as an adsorption cell, at 15, 20, and 25 MPa, 333 K, and solvent flow rate of  $Q_{\text{CO}_2} = 10.6 \text{ L/min}$ .

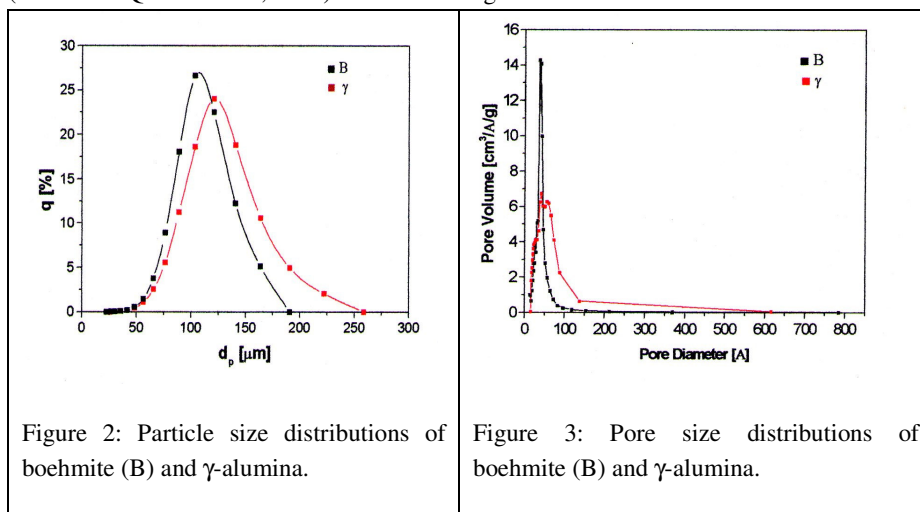
## 2. Materials and Methods

**2.1 Materials** - Aluminum hydroxide used as raw material for the adsorbent preparation was delivered by Alunorte S/A (Barcarena-Pará-Brazil). Carbon dioxide 99.90 % [vol/vol] pure was supplied by Linde Gases Ltda (Belém-Pará-Brasil). Buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.) was obtained by exhaustive supercritical carbon dioxide extraction of buriti pulp at 25 MPa and 333 K using a SFE unit described elsewhere (França *et al*, 1999).

**2.2 Absorbent Preparation and Characterization** - Aluminum hydroxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (*Gibbsite*), the precursor of  $\gamma$ -alumina, was washed with water at 373 K to remove the residual sodium hydroxide, dried in an oven with air circulation at 333 K for 24 hours (Fabbe, São Paulo, Brazil, Model 179), and stored in a desiccator. Thermal transformation of aluminum hydroxide have been carried out at 673 K, 773 K, 873 K and 923 K during 03 (three) hour in an electrical furnace (Químis, São Paulo, Brazil, Model: 5B) with automatic temperature control, to produce predominately alumina of  $\gamma$  type as shown in Figure 1, showing a mass loss of 35 % [wt.] at 673 K, 15 % [wt.] at 773 K, resulting a total mass loss of 50% [wt.], caused by the loss a hydroxyl (OH) group. No mass loss has been observed at 873 and 923 K. The X-ray diffraction depicted in Figure 1 has identified the following: formation of crystalline aluminum mono-hydroxide (*Boehmite*) and formation of transition  $\gamma$ -alumina. The chemical equations representing the thermal decomposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and formation of  $\gamma$ -alumina are shown bellow.



The adsorbent ( $\gamma$ -Alumina) was characterized by X-Ray Powder Diffraction, Scanning Electron Microscopy, Particle Size Distribution, Pore Size Distribution, Particle Porosity and Specific Area. The mineralogical identification of the adsorbents has been performed by X-ray powder diffraction using the powder method (Philips, Holland, Model PW 3710). The particle size distribution was carried out in and particle diameter analyzer (Malvern Instruments, USA, Model Mastersize S), and the results are shown in Figure 2. The specific area and pore size distributions of adsorbents were measured using the BET method (Monosorb Quantacrome, USA) as shown in Figure 3.



The experimental values for particle average pore diameter, particle porosity, particle mean sauter diameter, and particle specific area of  $\gamma$ -alumina are depicted in Table 1. Table 1: Particle average pore diameter, particle porosity, particle mean sauter diameter, and particle specific area of Boehmite and  $\gamma$ -alumina.

Alumina	Average Pore Diameter [nm]	Particle Porosity $\epsilon_p$ [-]	Sauter Diameter $d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	Specific area $a_p$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
Boehmite	5.535	0.210	118.77	151.92
$\gamma$ -Alumina	7.883	0.305	141.52	153.79

**2.3 Experimental Apparatus** – A schematic diagram of the high pressure apparatus used in this work is depicted in Figure 4. The unit consists of high pressure vessel of 1000  $\text{cm}^3$ , adapted to be used as an adsorption cell, two cylinders of 22  $\text{cm}^3$ , a membrane compressor, which raises the pressure from 3 to 40 MPa, a carbon dioxide reservoir, a sampling system, a gas meter, and a control unit that displays the system temperature and pressure. A complete description of the high pressure unit is found elsewhere (França *et al.*, 1999).

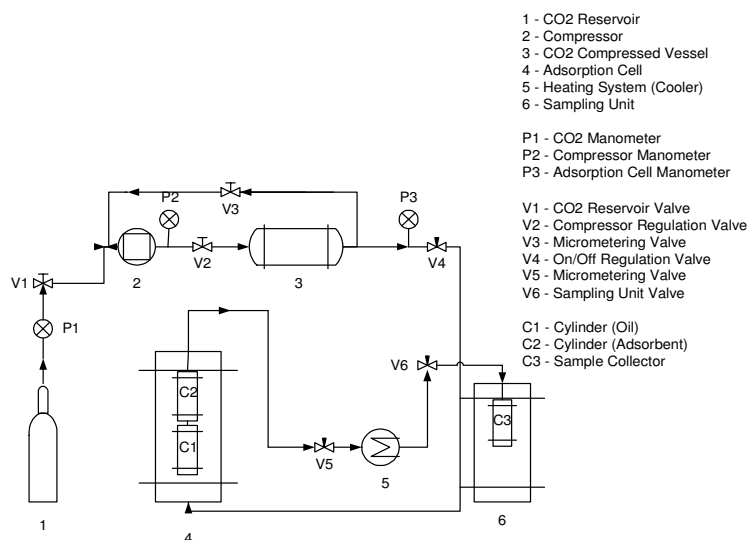
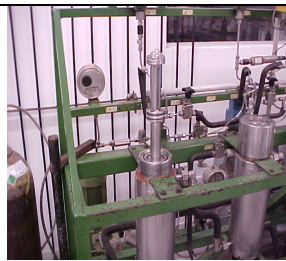


Figure 4: Experimental set-up of the high pressure adsorption unit.

**2.4 Experimental Procedure** – All the adsorption experiments were carried out using 20 grams of buriti oil and 50 grams of  $\gamma$ -alumina adsorbent. The oil was placed inside the lower stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup> (C1) depicted in Photography 1, while  $\gamma$ -alumina adsorbent is placed inside the upper stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup> (C2) depicted in Photography 2. Both cylinders have 02 (two) flanges, whereas 03 (three) slices of filter paper between 02 (two) external stainless steel screens of mesh 200# were placed in order to avoid the oil to spread outside the lower cylinder and the adsorbent particles to spread out the upper cylinder. Afterwards the cylinders were assembled within the high pressure vessel as depicted in Photography 2.



Photography 1. Stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup>.



Photography 2. Assemble used to measure the adsorption of vegetable oils in supercritical carbon dioxide.

The carbon dioxide was recycled in a closed loop for at least for 05 (five) hours, by closing valves V<sub>5</sub> and V<sub>6</sub>, and opening valves V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub> (micrometer/recycle valve), and

$V_4$ , in order to maintain the system pressure constant as well as to saturate carbon dioxide until equilibrium was reached. Afterwards, valves  $V_5$  and  $V_6$  were open and the flow rate was set low (9.6-10  $\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{min}$ ). The low flow rate makes it possible the fresh carbon dioxide that enters the high pressure vessel to achieve equilibrium within the sampling intervals of time. Carbon dioxide saturated with buriti oil passed through the fixed bed of  $\gamma$ -alumina when the oil adsorbed within the adsorbent. Samples from the gaseous phase were taken every 05 (five) minutes by opening valves  $V_5$  and  $V_6$ . The condensed phase was weighted by gravimetric method. The  $\text{CO}_2$  released into the atmosphere was measured using a gas flow meter. Since, ambient pressure and temperature are measured at gas meter inlet, the density of carbon dioxide can be computed using the Bender equation of state. The equilibrium capacity of  $\gamma$ -alumina adsorbent is achieved when the weight of condensates was kept constant within the sampling intervals of time when the exit gaseous concentration equal the solubility of buriti oil under the investigated state conditions. The equilibrium capacity of  $\gamma$ -alumina adsorbent is computed as the mass of oil adsorbed, determined by gravimetric methods, divided by the initial mass of  $\gamma$ -alumina. The total time interval for the adsorption experiments carried out at 333 K, and pressures of 15, 20, and 25 MPa was 05 (five), 05 (five), and 03 (three) hours respectively.

**2.4 Adsorption Isotherms** – The adsorption isotherms for oil buriti were determined experimentally using a new methodology described as follows. Since, the solubility of buriti oil has been measured for the same state conditions ( $T = 333 \text{ K}$ , and 15, 20, 25 and 30 MPa), showing a linear behavior for the cumulative mass of oil versus time, using the same apparatus configuration, experimental procedures, and process parameters of the adsorption experiments, except the absence of  $\gamma$ -alumina adsorbents within cylinder (C2), application of a mass balance makes it possible to obtain the adsorption kinetics by the difference of cumulative mass of buriti oil versus time between equilibrium and adsorption experiments for the same state conditions and process parameters as shown in equation (1).

$$m_{\text{Adsorption}} = \sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Solubility}} - \sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Adsorption}} \quad (1)$$

Where  $\sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Solubility}}$  and  $\sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Adsorption}}$  are the cumulative mass of condensates weighted within the sampling intervals of time for the solubility and adsorption experiments respectively,  $\Delta t$  is the total time intervals of both solubility and adsorption experiments, equal in both experiments. Equation (2) shows a mass balance of buriti oil for the adsorption in supercritical media.

$$M_{\text{Buriti Oil (C2)}} \Big|_{(0)} = M_{\text{Buriti Oil (C2)}} \Big|_{(t)} + m_{\text{Adsorption}} \Big|_{(t)} + \sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Adsorption}} \quad (2)$$

Equation (2) shows that initial mass of buriti oil in cylinder (2) is the sum of remaining mass of buriti oil in cylinder (2), mass of buriti oil adsorbed inside the fixed bed of  $\gamma$ -alumina adsorbent, and the cumulative mass of buriti oil inside cylinder (C3) for  $t > 0$ . In all cases, the mass balance closure delivered quite exact results. A Freundlich type isotherm has been used to model the experimental data. Since, the concentration of buriti oil in the gaseous phase was for a fixed pair ( $T$ ,  $P$ ), the adsorbent capacity was described as a function of pressure as follows.

$$q = K * P^N \quad (3)$$

Where  $K$  and  $N$  are the capacity coefficient and the exponent respectively, determined by fitting the experimental data.

### 3. Results and Discussions

The adsorption experiments of buriti oil in  $\gamma$ -alumina using supercritical  $\text{CO}_2$  as carrier gas were carried out at 15, 20, and 25 MPa, 323 K, and solvent flow rate of  $Q_{\text{CO}_2} = 10$  L/min. The adsorption break-through curves were used to correlate the Freundlich type isotherm constants, given by equation (3). Figure 5 shows the adsorption break-through kinetic at 333 K and 25 MPa expressed in form of cumulative mass of buriti oil adsorbed in  $\gamma$ -alumina versus time. It may be observed that buriti oil soluble in supercritical  $\text{CO}_2$  has been continuously adsorbed in the fixed bed of  $\gamma$ -alumina until saturation, confirmed by a flat line in Figure 5. The capacity of  $\gamma$ -alumina to adsorb buriti oil as has been investigated by means of a Freundlich type isotherm as shown in Figure 6. The experimental results show that capacity of  $\gamma$ -alumina increases as pressure increases, showing a maximum of approximately 82.424  $\text{mg}_{\text{Buriti Oil}}/\text{g}_{\gamma\text{-Alumina}}$  by 25 MPa. This is due to the fact that the solubility of vegetable oils in supercritical  $\text{CO}_2$  increases at higher pressures.

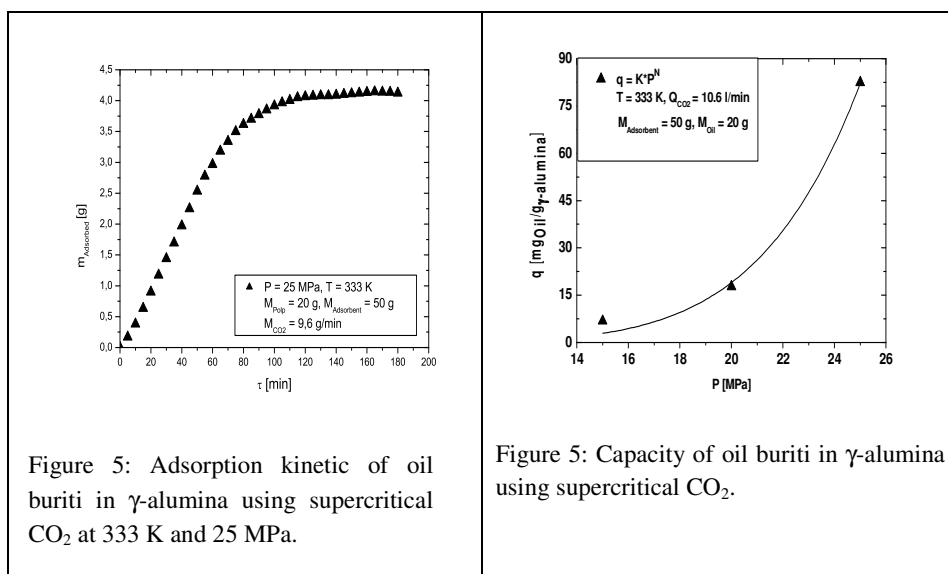


Figure 5: Adsorption kinetic of oil buriti in  $\gamma$ -alumina using supercritical  $\text{CO}_2$  at 333 K and 25 MPa.

Figure 5: Capacity of oil buriti in  $\gamma$ -alumina using supercritical  $\text{CO}_2$ .

Table 2 shows the capacity of  $\gamma$ -alumina adsorbent and the values  $K$  and  $N$  obtained by regression of experimental data using a Freundlich type isotherm.

Table 2: Capacity of  $\gamma$ -alumina adsorbent and the values  $K$  and  $N$ .

P [MPa]	q [ $\text{mg}_{\text{Oil}}/\text{g}_{\text{Adsorbent}}$ ]	K [ $\text{g}_{\text{Oil}}/\text{g}_{\text{Adsorbent}} \cdot \text{MPa}^N$ ]	N [-]	$R^2$
15	6.762	$10^{-5}$	4.821	0.957
20	17.652			
25	82.424			

The experimental results show that buriti oil can be adsorbed under supercritical conditions on  $\gamma$ -alumina type adsorbent. Loading rates up to 82.424  $\text{mg}$  of buriti oil/g adsorbent have been achieved at 25 MPa and 333 K, and may be recovered by supercritical desorption, in order to enrich fat-soluble substances.



## References

- [1] L.F. França; G. Reber; M.A.M. Meireles; N.T. Machado and G. Brunner, Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region, *The Journal of Supercritical Fluids* 18 (1999), 35–47.
- [2] Choo, Y. M.; Goh, S. H., Ong, A. S. H. and Kam, T. S. Recovery of carotenoids, tocopherols, tocotrienols and sterols from esterified palm oil, U. K. patent n. GB 2218989 B, (1991).
- [3] Ooi, C. K.; Choo, Y. M. and Ong, A. S. H. Recovery of carotenoids, U. S. Patent n. 5019668, (1991).
- [4] Ivoalberto A. S. Raiol, Marilena E. Araujo, Luiz F. França; Roberto F. Neves, Nélcio. T. Machado. Recovery of Carotenoids from Activated Alumina by Supercritical CO<sub>2</sub>. Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids, Atlanta, USA, 2000.
- [5] Fleck, U.: Reinigung schwer flüchtiger Substanzen mittels Extraktion mit überkritischen Gasen, Doctor thesis at the Technical University Hamburg-Harburg, 2000.
- [6] Rodrigues, J. E.; França, L.F.; Araújo, M.E.; Machado, N. T. Kinetics of Supercritical Carbon Dioxide Desorption of Andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.) Oil Compounds. In: Proceedings of the 7th International Symposium on Supercritical Fluids, Orlando-USA, 2005. v. 1. p. 1-2.
- [7] França, L. F.; Machado, N. T.; Corrêa, N. C. F. ; Zetzl, C.; Brunner, G. Measurement of adsorption isotherms of oleic acid in supercritical CO<sub>2</sub> using  $\gamma$ -alumina as adsorbent. In: Anais VII SLACA, 2007, Campinas-São Paulo, Brazil.
- [8] França, L. F.; Machado, N. T.; Corrêa, N. C. F.; Zetzl, C.; Brunner, G. Measurement of Adsorption Isotherms of  $\alpha$ -Tcopherol Acetate in Supercritical CO<sub>2</sub> using  $\gamma$ -Alumina as Adsorbent. In: Anais VII SLACA, 2007, Campinas-São Paulo, Brazil.
- [9] Möbius, C; N. C. F. Corrêa; L. F. França; N. T. Machado; Zetzl, C; Brunner. G. Fractionation of Copaiba Oil resin (*Copaifera officinalis*) by Supercritical Desorption in Packed Columns with  $\gamma$ -Alumina as Adsorbent. Proceedings of 9th International Symposium on Supercritical Fluids, Arcachon, France, 2009.

**ANEXO 8**

**SOLUBILITY OF BURITI OIL (*Mauritia Flexousa*, MART.) IN  
SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE.**

IN: II IBEROAMERICAN CONFERENCE ON SUPERCRITICAL FLUIDS-  
PROSCIBA, NATAL.,  
V. 1. pp. 1-10, 2010.



## SOLUBILITY OF BURITI OIL (*Mauritia Flexuosa*, Mart.) IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

<sup>1</sup>Cunha, M.A.E. \*; <sup>2</sup>Machado, N. T.; <sup>3</sup>França, L.F.

<sup>1</sup>University of the State of Pará.Center for Natural Science and Technology.  
Travessa Enéas Pinheiro 2626, Campus V, Belém-Pará-Brazil.  
Phone: 55-091-32769511, Fax: 55-091-237617, CEP: 66095-100

<sup>2</sup>Laboratory of Separation Processes and Applied Process Thermodynamics, Faculty of Chemical Engineering-UFGA

<sup>3</sup>Laboratory of Separation Processes, Faculty of Food Engineering-UFGA, Belém-Pará-Brazil

**Abstract:** In this work, with the objective to investigate systematically the adsorption process of buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart), a yellow-orange oil with a high content of carotenes (~ 3600 ppm), in supercritical carbon dioxide, the solubility of buriti oil in supercritical CO<sub>2</sub> has been determined experimentally by the dynamic method. Experiments have been carried at pressures of 15, 20, 25, and 30 MPa, temperature of 333 K and solvent flow rate of Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10.6 L/min, using a high pressure vessel of 1000 cm<sup>3</sup>, and a stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup>, assembled within the high pressure vessel. The solubility was determined by computing the slope of the straight line *accumulated mass of condensates x accumulated mass of solvent*. Experimental results show that solubility of buriti oil increases with pressure, showing a maximum of 4.85 gOil/kgCO<sub>2</sub> at 25 MPa and 333 K, which is in agreement not only with experimental data reported in the literature for the solubility of vegetable oils in supercritical carbon dioxide under the investigated state condition, but also with the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide measured in a equilibrium cell by the static method at 25 MPa and 323 K, showing a deviation of 4.33 %. The experimental results corroborate on the sense that this methodology is suitable for measuring the solubility of vegetable oils in supercritical carbon dioxide.

**Keywords:** Solubility, supercritical carbon dioxide, vegetable oils, buriti.

### 1.Introduction

The dried pulp of the fruit buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart.), a native occurring palm in the Amazon region, contains between 20-30 % (wt.) of a yellow-orange oil with the highest content of carotenes (~ 3600 ppm) in vegetable oils reported in the literature (França *et al.*, 1999), a natural substance of special interest in the food and pharmaceutical industries.

In this sense, fractionation and enriching of fat-soluble substances by supercritical adsorption and or desorption processes makes it necessary to investigate the behavior of physical adsorption/desorption of the individual compounds of interest within the adsorbent as a function of process parameters and state conditions.



Several methods to recover and enrich carotenes from the palm oil have been studied and developed recently. Among these esterification, transesterification followed by selective adsorption of the carotenes in packed columns and desorption by using organic solvents (Choo *et al.*, 1991), esterification followed by distillation under high vacuum (Ooi *et al.*, 1991), and adsorption in stirred tanks followed by supercritical desorption in packed columns using carbon dioxide as solvent (Raiol *et al.*, 2000) are included.

Of special importance in fractionation and enriching of fat-soluble substances (e.g: carotenes, tocopherols, etc.) present in vegetable oils using supercritical fluids are phase equilibrium data, particularly in the gaseous phase known as solubility. Equilibrium solubility can be determined by the static or dynamic method (Sosová *et al.*, 2001; Rodrigues *et al.*, 2005). Measurement of solubility by the dynamic method makes use of the extraction curve experiments. In this case, particularly for natural products including lipids, the dynamic solubility, also called operational solubility, is computed using the data of the integral extraction curve, and the solvent flow rate chosen must ensure that the solvent leaving the fixed bed must be saturated with the solute as reported in the literature (Sosová *et al.*, 2001).

In the last two decades a number of works have been reported in the literature concerning vapor-liquid equilibrium data for binary systems triglycerides/supercritical CO<sub>2</sub>, multi-compound systems vegetable oil/supercritical CO<sub>2</sub> as well the solubility of vegetable oils, pure and mixed triglycerides in supercritical CO<sub>2</sub>. Among those, the solubility of pure triglycerides in supercritical CO<sub>2</sub> (Bamberger *et al.*, 1988), the solubility of simple and mixed simple and mixed triacylglycerols (TAGs) in supercritical CO<sub>2</sub> (Nilsson and J.K. Hudson, 1993), vapor-liquid equilibrium of the binary system tricaprylin/supercritical CO<sub>2</sub> (C. Borch-Jensen and J. Mollerup, 1997), vapor-liquid equilibrium for the binary systems tristearin, tripalmitin, and triolein in Supercritical CO<sub>2</sub> (Weber *et al.*, 1999), the solubility of oils from the seed of blackcurrant (*Ribes nigrum*) and grape-vine (*Vitis vinifera*) in supercritical CO<sub>2</sub> measured by the dynamic method (Sosová *et al.*, 2001). vapor-liquid equilibrium of the pseudo-binary system buriti (*Mauritia flexuosa*) oil/supercritical CO<sub>2</sub> (Rüster *et al.*, 2001), measured by the static method, vapor-liquid equilibrium of the pseudo-binary system Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil/supercritical CO<sub>2</sub> (Rodrigues *et al.*, 2001), S. G. Özkal, M. E. Yener and L. Bayındırılı, the solubility of apricot kernel oil in supercritical carbon dioxide (Özkal *et al.*, 2005), the solubility of refined corn and sunflower seed oils, babassu (*Attalea funifera*) and ucuuba (*Virola sebifera*) fats in supercritical carbon dioxide (Soares *et al.*, 2007) are included.

In this work, the solubility of buriti oil in supercritical CO<sub>2</sub> has been determined experimentally by the dynamic method using a new methodology, and the experimental results compared with data available for the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide measured by the static method.

## 2. Materials and Methods

2.1 *Materials* - Carbon dioxide with 99.95 % [vol/vol] purity was supplied by White Martins S.A (Belém-Pará-Brazil). The oil was obtained by exhaustive extraction of buriti pulp, dried for 24 hours at 333 K in order to remove water, using supercritical carbon dioxide as solvent.

2.2 *Experimental Apparatus* – A schematic diagram of the high pressure apparatus used in this work is depicted in Figure 1. The unit consists of high pressure vessel of 1000

cm<sup>3</sup>, adapted to be used as an equilibrium cell, a cylinder of 22 cm<sup>3</sup>, a membrane compressor, which raises the pressure from 3 to 40 MPa, a carbon dioxide reservoir, a sampling system, a gas meter, and a control unit that displays the system temperature and pressure. The complete description of the high pressure unit can be found elsewhere (França *et al.*, 1999).

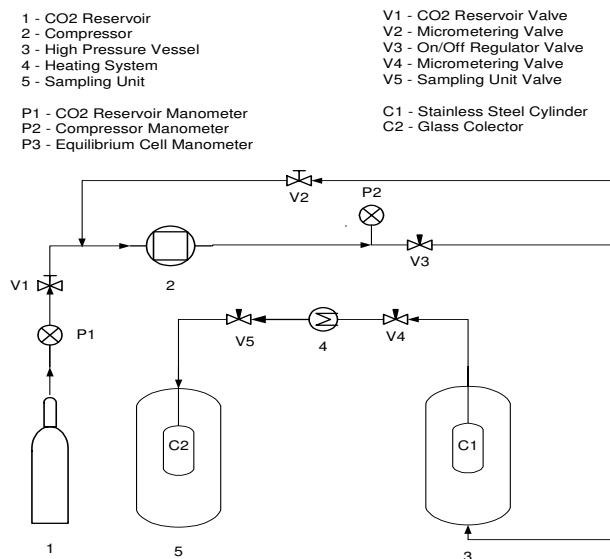
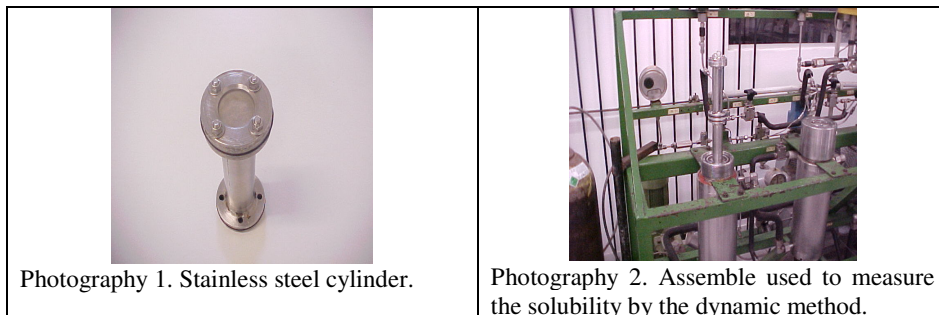


Figure 1: Flowsheet of the experimental apparatus used to measure the solubility of buriti oil by the dynamic method.

**2.3 Experimental Procedure** – All the equilibrium experiments were carried out using 20 grams of buriti oil. The oil was placed inside a stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup> depicted in Photography 1. The cylinder has 02 (two) flanges, whereas 03 (three) slices of filter paper between 02 (two) external stainless steel screens of mesh 200# were placed in order to avoid the oil to spread outside the cylinder. Afterwards it was assembled within the high pressure vessel as depicted in Photography 2. The carbon dioxide was recycled in a closed loop for at least for 05 (five) hours, by closing valves V<sub>4</sub> and V<sub>5</sub>, and opening valves V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, and V<sub>3</sub> (micrometer/recycle valve), in order to maintain the system pressure constant as well as to saturate carbon dioxide until equilibrium was reached. Afterwards, valves V<sub>4</sub> and V<sub>5</sub> were open and the flow rate was set low (10 g<sub>CO2</sub>/min). The low flow rate makes it possible the fresh carbon dioxide that enters the high pressure vessel to achieve equilibrium within the sampling intervals of time. Samples from the gaseous phase were taken every 05 (five) minutes by opening valves V<sub>4</sub> and V<sub>5</sub>. This experimental arrangement functions identical to a buffer autoclave on static equilibrium cells. The condensed phase was weighted by gravimetric method. The CO<sub>2</sub> released into the atmosphere was measured using a gas flow meter. Since, ambient pressure and temperature are measured at gas meter inlet,

the density of carbon dioxide can be computed using the bender equation of state. The solubility is computed by plotting the cumulative mass of oil as a function of time or cumulative mass of carbon dioxide and taking the slope of the straight line using the equation below. The slope represents the amount of oil dissolved in the gas phase which is defined as gaseous solubility.



### 3. Results and Discussion

The experimental results obtained in this work are shown in Figures 1 and 2 and the data compared with experiments for the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide measured in an equilibrium cell by the static method at 25 MPa and 323 K in Table 1.

Figure 1 shows the cumulative mass of buriti oil versus time for all the investigated state conditions (P and T). The results show a linear behavior for all experiments. The slope is constant, which is a measure for the solubility of buriti oil in the gaseous phase.

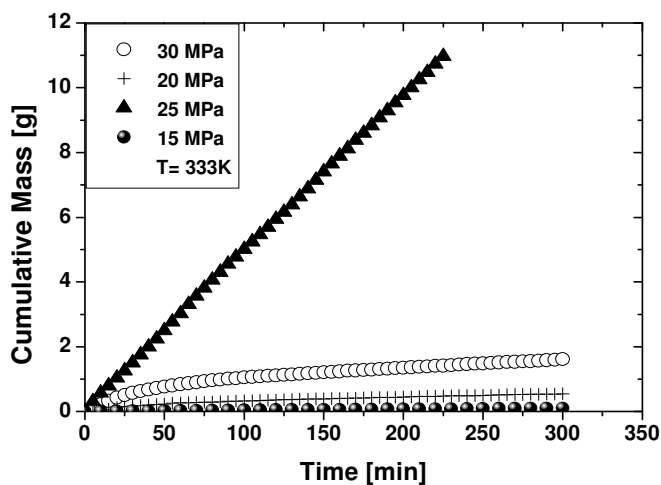


Figure 1: Cumulative mass of buriti versus time for all the experiments.

Figure 2 shows the influence of system pressure on the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide. The results show that solubility increases as system pressure increases, until the pressure crossover, with a maximum at 25 MPa, showing a retrograde behavior. This is in agreement with experimental data concerning the solubility of vegetable oils in supercritical carbon dioxide (França *et al.*, 1999). Table 1 shows the computed values for the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide with the respective R-Square, a measure for the quality of experimental data, showing a minimum of 0.88559 at 30 MPa. This is due to the fact that the solubility of vegetable oils in supercritical carbon dioxide at pressures above the crossover pressure has the order of magnitude  $10^{-1}$  g<sub>Oil</sub>/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>, thus causing uncertainty on the experimental measurements. Table 1 makes also a comparison between experimental data obtained in this work with data available for the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide measured by the static method at 25 MPa and 323 K (Rüster *et al.*, 2001), which is in good agreement.

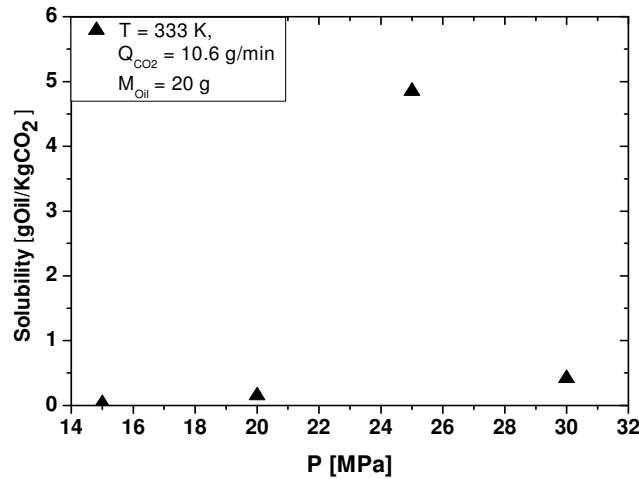


Figure 2: Solubility behavior of buriti oil in supercritical CO<sub>2</sub> as a function of pressure.

References	T [K]	P [MPa]	Solubility [g <sub>Oil</sub> /kg <sub>CO<sub>2</sub></sub> ]	R-Square [-]
This work	333	15	$3.3434 \cdot 10^{-2}$	0.98629
	333	20	$1.5234 \cdot 10^{-1}$	0.91204
	333	25	4.85	0.99981
	333	30	$4.1520 \cdot 10^{-1}$	0.88559
(Rüster <i>et al.</i> , 2001)	323	25	4.6400	

Table 1: Experimental data computed for the solubility of buriti oil in supercritical carbon dioxide.



#### 4. Conclusions

The experimental results show that solubility of buriti oil in supercritical CO<sub>2</sub> increases as system pressure increases, until the pressure crossover, showing a retrograde behavior. The dynamic method proposed in this work is suitable for measuring the solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub>.

#### References

- [1] L.F. França, G. Reber, M.A.M. Meireles, N.T. Machado and G. Brunner, Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region, *The Journal of Supercritical Fluids* 18 (1999), 35–47.
- [2] Choo, Y. M., Goh, S. H., Ong, A. S. H. and Kam, T. S. Recovery of carotenoids, tocopherols, tocotrienols and sterols from esterified palm oil, U. K. patent n. GB 2218989 B, (1991).
- [3] Ooi, C. K., Choo, Y. M. and Ong, A. S. H. Recovery of carotenoids, U. S. Patent n. 5019668, (1991).
- [4] Ivoalberto A. S. Raiol, Marilena E. Araujo, Luiz F. França; Roberto F. Neves, Nélio. T. Machado. Recovery of Carotenoids from Activated Alumina by Supercritical CO<sub>2</sub>. Proceedings of the 5th ISSF, Atlanta (USA), 2000.
- [5] J.E. Rodrigues, M.E. Araújo, F.F.M. Azevedo and N.T. Machado. Phase equilibrium measurements of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit Fluids*. 34 (2005), 223-229.
- [6] H. Sovová, Z. Marie, V. Miroslav and S. Karel, Solubility of two vegetable oils in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 20 (2001), 15–28.
- [7] T. Bamberger, J.C. Erickson, C.L. Cooney and S.K. Kumar, Measurement and model prediction of solubilities of pure fatty acids, pure triglycerides, and mixtures of triglycerides in supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Data* 33 (3) (1988), 327–333.
- [8] W.B. Nilsson and J.K. Hudson, Solubility of simple and mixed triacylglycerols in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70 8 (1993), 749-754.
- [9] C. Borch-Jensen and J. Mollerup, Phase equilibria of carbon dioxide and tricaprylin. *J. Supercrit. Fluids* 10 (1997), 87–93.
- [10] W. Weber, S. Petkov and G. Brunner, Vapour–liquid-equilibria and calculations using the Redlich–Kwong–Aspen–equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO<sub>2</sub> and propane, *Fluid Phase Equilibria*. 158 (1999), 695–706.
- [11] N. T. Machado; J. Rüster, L. F. de França; M. E. Araújo: Measurements and calculations of Buriti (*Mauritia flexuosa*) Oil Solubility In Supercritical CO<sub>2</sub>. Proceedings of the 3th Brazilian Meeting on Supercritical Fluids (EBFS), Rio de Janeiro, 2000.
- [12] S. G. Özkal, M. E. Yener and L. Bayındırlı, The solubility of apricot kernel oil in supercritical carbon dioxide, *International Journal of Food Science & Technology*, 41 (2005), 399-404.
- [13] B.M.C. Soares, F.M.C. Gamarra, L.C. Paviani, L.A.G. Gonçalves, F.A. Cabra. Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit Fluids*. 43 (2007), 25-31.

## **ANEXO 9**

### **A NEW METHODOLOGY APPLIED TO ADSORBENTS USING SUPERCRITICAL FLUIDS.**

**IN: II IBEROAMERICAN CONFERENCE ON SUPERCRITICAL FLUIDS-  
PROSCIBA, NATAL.,  
V. 1. P. 1-10, 2010.**

## A NEW METHODOLOGY APPLIED TO ADSORBENTS USING SUPERCRITICAL FLUIDS

<sup>1</sup>Cunha, M.A.E., <sup>2</sup>N. T. Machado, <sup>3</sup>N. C. F. Corrêa, <sup>2</sup>M. E. Araújo, <sup>3</sup>L. F. França, <sup>2</sup>Mota, S.A.P.

<sup>1</sup>UEPA, Center of Natural Science and Technology.

Travessa Enéas Pinheiro 2626, Campus V, Belém-Pará-Brazil.

<sup>2</sup>Laboratory of Separation Processes and Applied Process  
Thermodynamics, Faculty of Chemical Engineering-UFPA

<sup>3</sup>Laboratory of Separation Processes, Faculty of Food Engineering-UFPA

**Abstract** - In this work, a new methodology has been applied to study the adsorbent properties of biomaterials by supercritical adsorption process using carbon dioxide as supercritical media. Adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.) in columns packed with  $\gamma$ -alumina (standard adsorbent), dried particulates of buriti seeds, or charcoal of buriti seeds has been determined experimentally. The experiments were carried out in a laboratory scale high pressure extraction unit, adopted to be used as an adsorption cell, at 25 MPa, 333 K, and solvent flow rate of  $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min, using an assemble of packed columns of 22 cm<sup>3</sup> filled with 50 g of  $\gamma$ -alumina or the investigated biomaterials, as well as by traditional methods reported in the literature to investigate the adsorption of diluted liquid solutions within solids.  $\gamma$ -alumina was characterized by X-Ray powder diffraction, particle and pore size distribution, particle porosity and specific area, and the biomaterials by ash residue, compression/rupture tension, particle distribution, and metals. The results show that  $\gamma$ -alumina has adsorbent properties as reported in the literature while the dried particulates of buriti seeds and charcoal of buriti seeds have not shown adsorbent properties to selectively adsorb buriti oil. In addition, experimental results show that equilibrium capacity of buriti oil in  $\gamma$ -alumina measured by both methods give similar results.

**Keywords:** Adsorption, buriti oil, Supercritical CO<sub>2</sub>.

### 1. Introduction

The oil of buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart.), a native occurring palm in the Amazon region, obtained by mechanical pressing of pulp, contains between 20-30 % (wt.) of a yellow-orange oil with the highest content of carotenes (~ 3600 ppm) in vegetable oils reported in the literature (França *et al.*, 1999), a natural substance of special interest in the food and pharmaceutical industries.

Several processes to recover and enrich carotenes from the palm oil have been reported in the literature (Choo *et al.*, 1991; Ooi *et al.*, 1991), among those, adsorption of palm oil within alumina based adsorbents in stirred tanks, followed by supercritical desorption in packed columns using carbon dioxide as solvent (Raiol *et al.*, 2000), but no data has been reported concerning the development of methods to recover and enrich carotenes from buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.). In this context, supercritical adsorption and or desorption processes makes it possible to fractionate and enrich fat-soluble substances, particularly carotenes, present in buriti oil.

Supercritical adsorption/desorption processes reported in the literature apply the frontal analysis method in packed columns. Among those, the separation of  $\alpha$ -tocopherol acetate from a synthetic mixture of tocopherols using silica gel (Fleck, 2000), desorption of andiroba oil (*Carapa Guianensis*, Aubl.) compounds in packed beds of  $\gamma$ -alumina loaded with andiroba oil (Machado *et al.*, 2000), adsorption isotherms of oleic acid (Machado *et al.*, 2007) and  $\alpha$ -tocopherol acetate (Machado *et al.*, 2007) in packed columns using  $\gamma$ -alumina, fractionation of copaiba oil resin (*Copaifera officinalis*) by supercritical desorption in packed columns with  $\gamma$ -Alumina (Machado *et al.*, 2009). In addition, adsorption of chemical species or solutes of diluted liquid solutions in solids adsorbents at ambient pressures is carried out in stirred tanks and or orbital shakers as described elsewhere (C. J. Radke, J. M. Prausnitz, 1972).

In this work, a new methodology has been applied to study the adsorbent properties of biomaterials by supercritical adsorption process using carbon dioxide as supercritical media by investigating the physical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.) in columns packed with  $\gamma$ -alumina or biomaterials using supercritical CO<sub>2</sub>. The experiments have been carried out in a laboratory scale high pressure extraction unit, adopted to be used as an adsorption cell, at 25 MPa, 333 K, and solvent flow rate of  $Q_{CO_2} = 10.6$  L/min, and the results compared with adsorption measurements of buriti oil diluted in n-hexane within porous  $\gamma$ -alumina carried out in orbital shakers at 0.1013 MPa and 333 K.

## 2. Materials and Methods

**2.1 Materials** - Aluminum hydroxide used as raw material for the adsorbent preparation was delivered by Alunorte S/A (Barcarena-Pará-Brazil). Carbon dioxide 99.90 % [vol/vol] pure was supplied by Linde Gases Ltda (Belém-Pará-Brasil). The pulp and seeds of buriti fruits were obtained after separating manually the shells, pulp, cellulosic sheet, and the hard core (seeds). The pulp of buriti was dried in an oven with air circulation at 338 K for 24 hours (Fabbe, São Paulo, Brazil, Model: 179).

**2.2 Absorbent Preparation and Characterization** - Aluminum hydroxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Gibbsite*), the precursor of  $\gamma$ -alumina has been obtained by the methodology described elsewhere (Machado *et. all*, 2009).

The experimental values for particle average pore diameter, particle porosity, mean particle sauter diameter, and particle specific area of  $\gamma$ -alumina are depicted in Table 1. Table 1: Particle average pore diameter, particle porosity, particle mean sauter diameter, and particle specific area of  $\gamma$ -alumina.

Alumina	Average Pore Diameter [nm]	Particle Porosity $\epsilon_p$ [-]	Sauter Diameter $d_p$ [ $\mu$ m]	Specific area $a_p$ [m <sup>2</sup> /g]
$\gamma$ -Alumina	7.883	0.305	141.52	153.79

**2.2 Preparation Charcoal and Powder/Granulates of Buriti Seeds** – The seeds of buriti fruit, containing 30 % [wt.] have been dried in an oven with air circulation at 338 K for 24 hours (Fabbe, São Paulo, Brazil, Model 179). Afterwards, the seeds were ground in a ball mill and sieved to obtain particulate fractions of particle size retained on 400 Talyer sieves. The seeds were characterized in terms of ash residue (A.O.C.S. Official method Ca 11-55), representing 11.22 % [wt.] of seeds, compression/rupture tension, showing a value of 836 kg/cm<sup>2</sup>, and metals using the procedure as follows: I. The ash residues have been dehydrated, II. The ash residues have been dilute in a solution of concentrated nitric acid, III. Metals have been determined by plasma induced emission spectrography (Varian, USA, Model: Liberty RL), showing the presence of calcium with a concentration of 140 mg<sub>Ca</sub>/100 g<sub>Seeds</sub>. Charcoal has been produced by burning the seeds of buriti at 723 K for 03 (three) hours using an electrical furnace (Químis, São Paulo, Brazil, Model: 5B) with automatic temperature control.

**2.3 Experimental Apparatus** – A schematic diagram of the high pressure apparatus used in this work is depicted in Figure 1. The unit consists of high pressure vessel of 1000 cm<sup>3</sup>, adapted to be used as an adsorption cell, two cylinders of 22 cm<sup>3</sup>, a membrane compressor, which raises the pressure from 3 to 40 MPa, a carbon dioxide reservoir, a sampling system, a gas meter, and a control unit that displays the system temperature and pressure. A complete description of the high pressure unit is found elsewhere (França *et al.*, 1999).

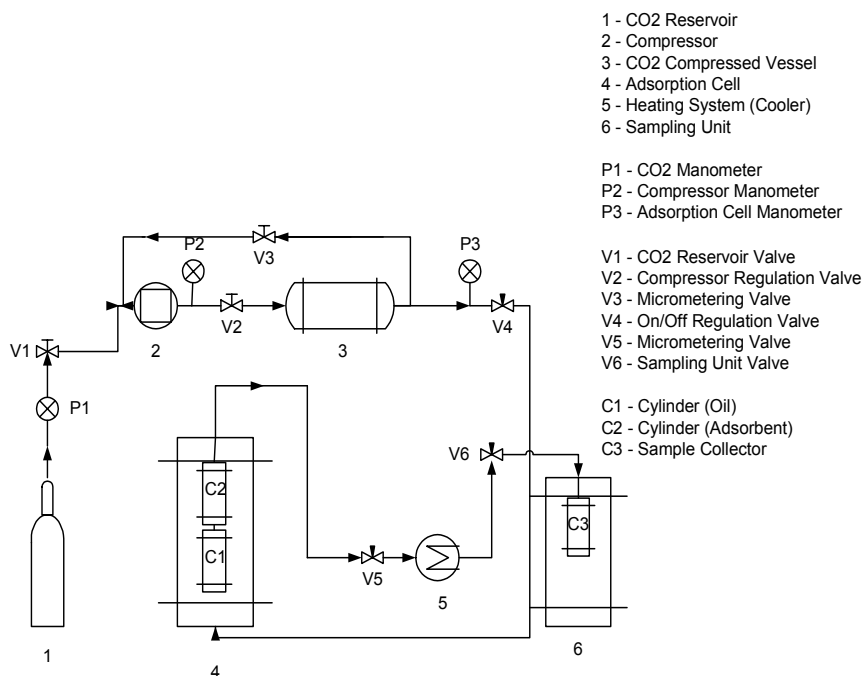
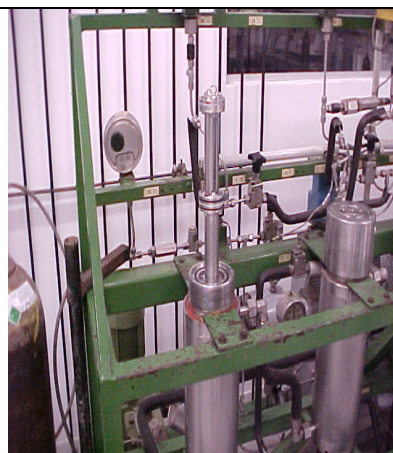


Figure 1: Experimental set-up of the high pressure adsorption unit.

**2.4.1 Experimental Procedure (Supercritical Adsorption)** – All the adsorption experiments were carried out using 20 grams of buriti dried pulp, and 50 grams of  $\gamma$ -alumina (standard adsorbent), dried seeds particulates, and charcoal. The dried pulp was placed inside the lower stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup> (C1) depicted in Photography 1, while  $\gamma$ -alumina adsorbent, dried seeds particulates, or charcoal were placed inside the upper stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup> (C2) depicted in Photography 2. Both cylinders have 02 (two) flanges, whereas 03 (three) slices of filter paper between 02 (two) external stainless steel screens of mesh 200# were placed in order to avoid the dried pulp to spread outside the lower cylinder and the particulates to spread out the upper cylinder. Afterwards the cylinders were assembled within the high pressure vessel as depicted in Photography 2.



Photography 1: Stainless steel cylinder of 22 cm<sup>3</sup>.



Photography 2: Assemble used to measure the adsorption of vegetable oils in  $\gamma$ -alumina, dried seeds particulates, and charcoal.

The carbon dioxide was recycled in a closed loop for at least for 05 (five) hours, by closing valves  $V_5$  and  $V_6$ , and opening valves  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  (micrometer/recycle valve), and  $V_4$ , in order to maintain the system pressure constant as well as to saturate carbon dioxide until equilibrium was reached. Afterwards, valves  $V_5$  and  $V_6$  were open and the flow rate was set low (9.6-10 g<sub>CO<sub>2</sub></sub>/min). The low flow rate makes it possible the fresh carbon dioxide that enters the high pressure vessel to achieve equilibrium within the sampling intervals of time. Carbon dioxide saturated with buriti oil, extracted from the dried buriti pulp, passed through the fixed bed of  $\gamma$ -alumina, particulates of seeds, or charcoal, been the oil adsorbed or not within the adsorbent. Samples from the gaseous phase were taken every 05 (five) minutes by opening valves  $V_5$  and  $V_6$ . The condensed phase was weighted by gravimetric method. The CO<sub>2</sub> released into the atmosphere was measured using a gas flow meter. Since, ambient pressure and temperature are measured at gas meter inlet, the density of carbon dioxide can be computed using the bender equation of state. The equilibrium capacity of  $\gamma$ -alumina (standard adsorbent) is computed as the mass of oil adsorbed, determined by gravimetric methods, divided by the initial mass of  $\gamma$ -alumina. The total time interval for the adsorption experiments carried out at 25 MPa and 333 K, was 160, 245, and 300

minutes for charcoal of buriti seeds, dried powder of buriti seeds, and  $\gamma$ -alumina respectively.

**2.4.2 Experimental Procedure (Adsorption of Diluted Liquid Solutions in Solids)** - All the adsorption experiments were carried out using approximately 1.0 gram of buriti oil diluted in 19.0 grams of n-hexane and 5.0 grams of  $\gamma$ -alumina at 0.1013 MPa and 333 K using an orbital shaker with agitation and temperature control. Buriti oil and n-hexane weighted by gravimetric methods were placed inside an *Elermeyer* of 250. Afterwards, the mixture was shaken until homogenization and the mass of  $\gamma$ -alumina added to the solution. The *Elermeyer* has been closed hermetically and placed inside the orbital shaker (Marconi, São Paulo, Model: ) and let the solids and solution in contact for 03 (three) hours until equilibrium between the condensed phase and solids were achieved. Afterwards, the filtrate was separated by filtration and dried in an oven with air circulation at 338 K for 24 hours (Fabbe, São Paulo, Brazil, Model 179) in order to remove the organic solvent. The mass of buriti oil adsorbed within porous  $\gamma$ -alumina was determined by gravimetric methods and the capacity, expressed in grams of oil per gram of  $\gamma$ -alumina, was computed.

**2.4 Adsorption kinetics** – The adsorption isotherms for oil buriti were determined experimentally using a new methodology described as follows. Since, the oil of buriti pulp has been extracted using supercritical CO<sub>2</sub> as solvent at 25 MPa and 333 K, showing a kinetic behavior described in Figure 2 for the cumulative mass of oil versus time, using the same apparatus configuration, experimental procedures, and process parameters of the adsorption experiments, except the absence of  $\gamma$ -alumina adsorbents within cylinder (C2), application of a mass balance makes it possible to obtain the adsorption kinetics by the difference of cumulative mass of buriti oil versus time between extraction and adsorption experiments for the same state conditions and process parameters as shown in equation (1).

$$m_{\text{Adsorption}} = \sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Extraction}} - \sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Adsorption}} \quad (1)$$

Where  $\sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Extraction}}$  and  $\sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Adsorption}}$  are the cumulative mass of condensates weighted within the sampling intervals of time for the extraction and adsorption experiments respectively,  $\Delta t$  is the total time intervals of both extraction and adsorption experiments, equal in both experiments. Equation (2) shows a mass balance of buriti oil for the adsorption in supercritical media.

$$M_{\text{Buriti Oil (C2)}} \Big|_{(0)} = M_{\text{Buriti Oil (C2)}} \Big|_{(t)} + m_{\text{Adsorption}} \Big|_{(t)} + \sum m_{\text{Condensates}}(t) * \Delta t \Big|_{\text{Adsorption}} \quad (2)$$

Equation (2) shows that initial mass of buriti oil present in pulp in cylinder (2) is the sum of remaining mass of buriti oil in pulp in cylinder (2), mass of buriti oil adsorbed inside the fixed bed of  $\gamma$ -alumina adsorbent, and the cumulative mass of buriti oil inside cylinder (C3) for  $t > 0$ . In all cases, the mass balance closure delivered quite exact results.

### 3. Results and Discussions

The adsorption experiments of buriti oil in  $\gamma$ -alumina using supercritical CO<sub>2</sub> as carrier gas were carried out at 25 MPa, and 333 K, and solvent flow rate of  $Q_{\text{CO}_2} = 10.6$  L/min. Figure 2 shows the adsorption break-through kinetic at 333 K and 25 MPa expressed

in form of cumulative mass of buriti oil adsorbed in  $\gamma$ -alumina versus time. It may be observed that buriti oil soluble in supercritical  $\text{CO}_2$  has been continuously adsorbed in the fixed bed of  $\gamma$ -alumina until saturation, confirmed by a flat line in Figure 2. The capacity of  $\gamma$ -alumina and the biomaterials to adsorb buriti oil as has been shown in Figure 3. The results show that only  $\gamma$ -alumina has adsorbent properties to selectively adsorb buriti oil, as the mass of buriti oil adsorbed within the dried particulates of buriti seeds and charcoal of buriti seeds weighted by gravimetric methods was close to zero after the adsorption process using supercritical carbon dioxide as carrier gas.

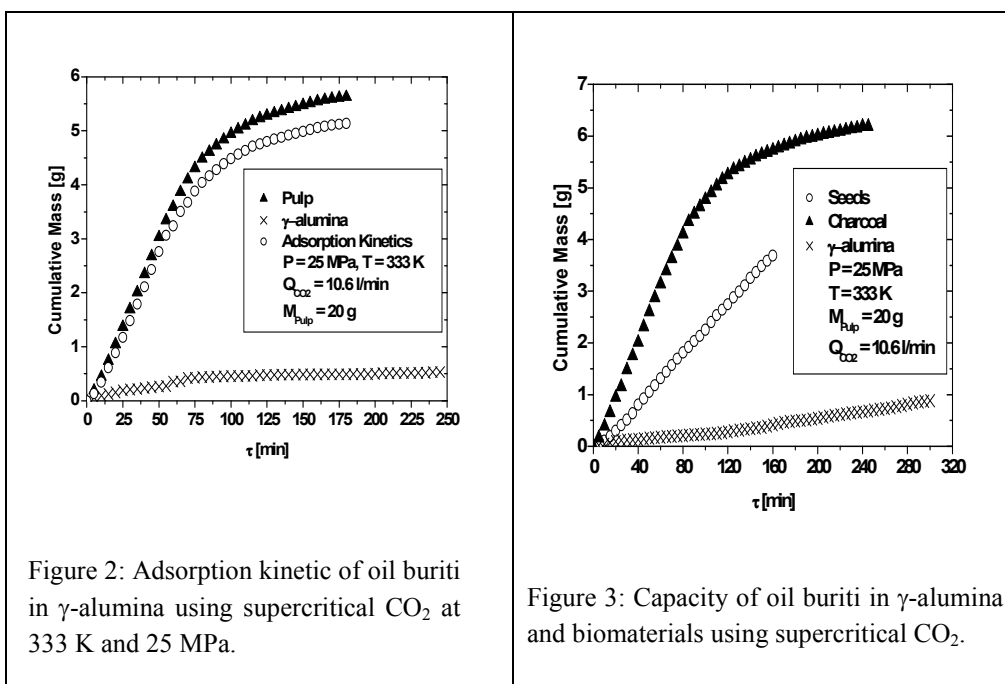


Figure 2: Adsorption kinetic of oil buriti in  $\gamma$ -alumina using supercritical  $\text{CO}_2$  at 333 K and 25 MPa.

Figure 3: Capacity of oil buriti in  $\gamma$ -alumina and biomaterials using supercritical  $\text{CO}_2$ .

Table 2 shows the capacity of  $\gamma$ -alumina to absorb buriti oil using supercritical  $\text{CO}_2$  as carrier gas at 25 MPa and 333 K, and  $\gamma$ -alumina at 0.1013 MPa and 333 K using traditional methods. The results show that capacity of  $\gamma$ -alumina obtained in both methods are very close, which corroborates to assert this method to measure the adsorbent properties of biomaterials.

Table 2: Capacity of  $\gamma$ -alumina adsorbent using supercritical  $\text{CO}_2$  and traditional methods.

P [MPa]	T [K]	Mass $\gamma$ -alumina [g]	Mass oil [g]	Mass n-hexane [g]	Mass oil adsorbed [g]	Adsorbent Capacity [mg <sub>Oil</sub> /g <sub><math>\gamma</math>- alumina</sub> ]
0.1013	333	5.0095	1.0146	19.0030	0.4257	84.98
0.1013	333	5.0063	1.0125	19.0118	0.4298	85.85
25	333	50.0013	20.0015	-	4.1212	82.42

#### 4. Conclusions

The experimental results show that buriti oil can be adsorbed under supercritical conditions on  $\gamma$ -alumina type adsorbent. Loading rates up to 82.424 mg of buriti oil/g adsorbent have been achieved at 25 MPa and 333 K, which is very close to the capacity of  $\gamma$ -alumina obtained by traditional methods, showing loading rates up to 85.85 mg of buriti oil/g adsorbent. Those results corroborate to assert that this method is suitable for measuring the adsorbent properties of biomaterials solubility in supercritical CO<sub>2</sub>.

#### References

- [1] L.F. França; G. Reber; M.A.M. Meireles; N.T. Machado and G. Brunner, Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region, *The Journal of Supercritical Fluids* 18 (1999), 35–47.
- [2] Choo, Y. M.; Goh, S. H., Ong, A. S. H. and Kam, T. S. Recovery of carotenoids, tocopherols, tocotrienols and sterols from esterified palm oil, U. K. patent n. GB 2218989 B, (1991).
- [3] Ooi, C. K.; Choo, Y. M. and Ong, A. S. H. Recovery of carotenoids, U. S. Patent n. 5019668, (1991).
- [4] Ivoalberto A. S. Raiol, Marilena E. Araujo, Luiz F. França; Roberto F. Neves, Nélío. T. Machado. Recovery of Carotenoids from Activated Alumina by Supercritical CO<sub>2</sub>. Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids, Atlanta, USA, 2000.
- [5] Fleck, U.: Reinigung schwer flüchtiger Substanzen mittels Extraktion mit überkritischen Gasen, Doctor thesis at the Technical University Hamburg-Harburg, 2000.
- [6] Rodrigues, J. E.; França, L.F.; Araújo, M.E.; Machado, N. T. Kinetics of Supercritical Carbon Dioxide Desorption of Andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.) Oil Compounds. In: Proceedings of the 7th International Symposium on Supercritical Fluids, Orlando-USA, 2005. v. 1. p. 1-2.
- [7] França, L. F.; Machado, N. T.; Corrêa, N. C. F. ; Zetzl, C.; Brunner, G. Measurement of adsorption isotherms of oleic acid in supercritical CO<sub>2</sub> using  $\gamma$ -alumina as adsorbent. In: Anais VII SLACA, 2007, Campinas-São Paulo, Brazil.
- [8] França, L. F.; Machado, N. T.; Corrêa, N. C. F.; Zetzl, C.; Brunner, G. Measurement of Adsorption Isotherms of  $\alpha$ -Tocopherol Acetate in Supercritical CO<sub>2</sub> using  $\gamma$ -Alumina as Adsorbent. In: Anais VII SLACA, 2007, Campinas-São Paulo, Brazil.
- [9] Möbius. C; N. C. F. Corrêa; L. F. França; N. T. Machado; Zetzl, C; Brunner. G. Fractionation of Copaíba Oil resin (*Copaifera officinalis*) by Supercritical Desorption in Packed Columns with  $\gamma$ -Alumina as Adsorbent. Proceedings of 9th International Symposium on Supercritical Fluids, Arcachon, France, 2009.
- [10] C. J. Radke, J. M. Prausnitz. Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution of Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 1972, 11 (4), 445–451.