INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS RIO VERDE PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ATIVOS DE COCOS DE GUARIROBA UTILIZANDO CO2 SUPERCRÍTICO E PROPANO SUBCRÍTICO

Autor: Bruno Rodrigues Wenceslau

INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS RIO VERDE PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ATIVOS DE COCOS DE GUARIROBA UTILIZANDO CO₂ SUPERCRÍTICO E PROPANO SUBCRÍTICO

Autor: Bruno Rodrigues Wenceslau Orientador: Dr. Rogério Favareto

Coorientador: Dr. Celso Martins Belisário

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM AGROQUÍMICA, no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica do Instituto Federal de Educação Goiano - Campus Rio Verde - Área de concentração: Agroquímica.

Rio Verde - GO

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

W468e

Wenceslau, Bruno Rodrigues EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ATIVOS DE COCOS DE GUARIROBA UTILIZANDO CO2 SUPERCRÍTICO E PROPANO SUBCRÍTICO / Bruno Rodrigues Wenceslau; orientador Rogério Favareto; co-orientador Celso Martins Belisário. -- Rio Verde, 2020.

47 p.

Dissertação (Mestrado em Agroquímica) -- Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2020.

1. Syagrus oleracea Becc. 2. Extração supercrítica. 3. modelagem matemática. 4. β-sitosterol. 5. Agroquímica. I. Favareto, Rogério, orient. II. Belisário, Celso Martins, co-orient. III. Título.



Ciente e de acordo:

Repositório Institucional do IF Goiano - RIIF Goiano Sistema Integrado de Bibliotecas

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO 1F GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Té	cnico-Científica
[] Tese [X] Dissertação [] Monografia - Especialização [] TCC - Graduação [] Produto Técnico e Educacional - Tip	[] Artigo Científico [] Capítulo de Livro [] Livro [] Trabalho Apresentado em Evento
GUARIROBA UTILIZANDO CO:	DE COMPOSTOS ATIVOS DE COCOS DE SUPERCRÍTICO E PROPANO SUBCRÍTICO
Restrições de Acesso ao Documento Documento confidencial: [X] Não [] Sim, justifique:
O/A referido/a autor/a declara que: 1. o documento é seu trabalho orig e não infringe os direitos de qualquer o 2. obteve autorização de quaisque	patente? [] Sim [x] Não como livro? [] Sim [x] Não DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA ninal, detém os direitos autorais da produção técnico-científica
direitos requeridos e que este materia identificados e reconhecidos no texto ou 3. cumpriu quaisquer obrigações e	al cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente u conteúdo do documento entregue; exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue u apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de
educação, ciencia e reciológia comito.	Rio Verde - Goiás, 06/11/2020.
	Data
Assinatura do	Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Rgin Forurt

Assinatura do(a) orientador(a)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECN

SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Ata nº 25/2020 - NREPG-RV/CPG-RV/DPGPI-RV/DG-RV/CMPRV/IFGOIANO

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO ATA №/71

BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos trinta e um dias do mês de julho do ano de dois mil e vinte, às 14h00min (quatorze horas), reuniram-se os componentes da banca examinadora em sessão pública realizada por videoconferência, para procederem a avaliação da defesa de Dissertação, em nível de mestrado, de autoria de **Bruno Rodrigues Wenceslau**, discente do Programa de Pós Graduação em Agroquímica do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde. A sessão foi aberta pelo(a) presidente da Banca Examinadora, Prof. Dr. Rogério Favareto, que fez a apresentação formal dos membros da Banca. A palavra, a seguir, foi concedida o(a) autor (a) para, em 30 min., proceder à apresentação de seu trabalho. Terminada a apresentação, cada membro da banca arguiu o(a) examinado(a), tendo-se adotado o sistema de diálogo sequencial. Terminada a fase de arguição, procedeu-se a avaliação da defesa. Tendo-se em vista as normas que regulamentam o Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, e procedidas às correções recomendadas, a Dissertação foi APROVADA, considerando-se integralmente cumprido este requisito para fins de obtenção do título de **MESTRE (a)**

NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA, na área de concentração em Agroquímica, pelo Instituto Federal Goiano — Campus Rio Verde. A conclusão do curso dar-se-á quando da entrega na secretaria do PPGAq da versão definitiva da Dissertação, com as devidas correções. Assim sendo, a defesa perderá a validade se não cumprida essa condição, em até **60 (sessenta) dias** da sua ocorrência. A Banca Examinadora

recomendou a publicação dos artigos científicos oriundos dessa dissertação em periódicos após procedida as modificações sugeridas. Cumpridas as formalidades da pauta, a presidência da mesa encerrou esta sessão de defesa de Dissertação de Mestrado, e para constar, foi lavrada a presente Ata, que, após lida e achada conforme, será assinada eletronicamente pelos membros da Banca Examinadora.

Membros da Banca Examinadora

Nome	Instituição	Situação no Programa	
Rogério Favareto	IF Goiano – Campus Rio Verde	Presidente	
Rodrigo Braghiroli	IF Goiano – Campus Rio Verde	Membro externo	
Celso Martins Belisário	IF Goiano – Campus Rio Verde	Membro externo	
Raphaela Gabri Bitencourt	IF Goiano – Campus Rio Verde	Membro externo	

Documento assinado eletronicamente por:

- Rodrigo Braghiroli, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 03/08/2020 19:11:42.
- Celso Martins Belisario, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 31/07/2020 18:00:17.
- Raphaela Gabri Bitencourt, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 31/07/2020 16:56:05.
- Rogerio Favareto, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 31/07/2020 16:46:53.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 21/07/2020. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/ e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 165297 Código de Autenticação: 0298c465ff





SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Documentos 21/2020 - NREPG-RV/CPG-RV/DPGPI-RV/DG-RV/CMPRV/IFGOIANO

EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ATIVOS DE COCOS DE GUARIROBA UTILIZANDO CO2 SUPERCRÍTICO E PROPANO SUBCRÍTICO

Autor: Bruno Rodrigues Wenceslau Orientador: Dr. Rogério Favareto

TITULAÇÃO: Mestre em Agroquímica - Área de Concentração Agroquímica

APROVADO em 31 de julho de 2020.

Prof. Dr. Rodrigo Braghiroli Avaliador externo - IF Goiano / Rio Verde Prof.^a Dr.^a Raphaela Gabri Bitencourt Avaliadora externa - IF Goiano / Rio Verde

Prof. Dr. Celso Martins Belisário Avaliador externo - IF Goiano / Rio Verde Prof. Dr. Rogério Favareto Presidente da Banca - IF Goiano / Rio Verde

Documento assinado eletronicamente por:

- Rodrigo Braghiroli, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 03/08/2020 19:13:30.
- Celso Martins Belisario, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 31/07/2020 18:01:01.
- Raphaela Gabri Bitencourt, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 31/07/2020 16:55:33.
 Rogerio Favareto, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 31/07/2020 16:49:56.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 21/07/2020. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse https://suap.ifgolano.edu.br/autenticar-documento/ e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 165296 Código de Autenticação: f96ea2e22e



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Rio Verde
Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, None, RIO VERDE / GO, CEP 75901-970

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, Jesus Cristo o único filho de Deus, por me conceder saúde, força e vontade a cada momento que pensei em desistir.

Aos meus pais Belchior Epaminonda Wenceslau e Rose Mari Martins Marchinichem Wenceslau, pelo amor incondicional, educação e profissionalização.

A minha esposa Michelly Natsumi Kuroki Wenceslau, o amor da minha vida, que sempre esteve ao meu lado apoiando em todos os momentos. Obrigado por sempre ser compreensiva, pelo incentivo e por fazer parte da minha vida.

Aos meus irmãos Belchior Júnior, Rafael e Abner, por sempre me apoiarem em minhas decisões.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rogério Favareto, pela amizade, paciência e dedicação desde os tempos de graduação.

Em especial ao meu grande amigo Prof. Ronivon Morais, para mim ele é mais que um amigo, um exemplo de vida a ser seguido.

Ao Secretário de Agricultura, Pecuária e Abastecimento Gerlos Mendonça de Moraes nos anos de 2018/2020 pelo apoio e companheirismo

Ao Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, meu muito obrigado por esta oportunidade de aprendizagem e ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

Aos professores Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde, pela total dedicação, paciência e amizade ao longo destes períodos aprendizagem durante o decorrer do trabalho

Ao Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde, o programa de pós-graduação em Agroquímica por me conceder a oportunidade de cursar o Mestrado. Obrigado a todos os servidores docentes e técnicos administrativos que me ajudaram.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Bruno Rodrigues Wenceslau, filho de Belchior Epaminonda Wenceslau e Rose Mari Martins Marchinichem Wenceslau, nascido em Arapongas, Paraná, no dia 10 de dezembro de 1989. Concluiu o ensino médio no Colégio Estadual João Veloso do Carmo, na cidade de Rio Verde - Goiás no ano de 2007. Em 2007 ingressou no curso técnico/profissionalizante Técnico em Alimentos, na Escola Agro técnica Federal de Rio Verde, Goiás, Brasil. Em 2009 iniciou a Graduação em Engenharia de Alimentos concluindo em 2016. Ingressou no mestrado em Agroquímica no Instituto Federal Goiano – IF Goiano em Rio Verde - Goiás, em 2018, com a conclusão em julho de 2020.

ÍNDICE

LISTA	A DE TABELAS	vi
LISTA	A DE FIGURAS	vii
LISTA	A DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIAÇÕES E UNIDADES	viii
RESU	MO	ix
ABST	RACT	X
1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 GU	JARIROBA (SYAGRUS OLERACEA BECC)	3
2.2 FA	MÍLIA ARECACEAE	4
2.3 GÊ	NERO SYAGRUS	4
2.4 EX	TRAÇÃO COM LÍQUIDOS PRESSURIZADOS	5
2.5	EXTRAÇÃO POR FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	5
3 OI	BJETIVOS	7
3.1 OB	JETIVOS GERAIS	7
3.2 OB	JETIVOS ESPECÍFICOS	7
4 M	ATERIAL E MÉTODOS	8
4.1 MA	ATÉRIA-PRIMA	8
4.2 EX	TRAÇÃO COM FLUÍDOS SUPERCRÍTICOS E SUBCRÍTICOS	8
4.3 MC	DDELAGEM MATEMÁTICA	11
4.4 CI	ROMATOGRAFIA GASOSA	12
4.4.1 C	COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS	12

4.4	2 COMPOSTOS ATIVOS	13
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	13
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
5.1	RENDIMENTO E CINÉTICA DE EXTRAÇÃO	15
5.2	COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E COMPOSTOS ATIVOS	21
6	CONCLUSÃO	25
7	REFERÊNCIAS	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições operacionais da extração de óleo de guariroba utilizando CO ₂
supercrítico
Tabela 2. Condições operacionais utilizadas na extração propano subcrítica de guariroba
Tabela 3. - Rendimento e parâmetros da extração com fluido supercrítico CO ₂ 16
Tabela 4 Rendimento e parâmetros da extração com fluido propano líquido
pressurizado
Tabela 5. Parâmetros ajustados do modelo de Sovová das extrações supercríticas de
guariroba utilizando CO ₂ 19
Tabela 6. Parâmetros ajustados do modelo de Sovová das extrações supercríticas de
guariroba utilizando propano
Tabela 7. Resultado da composição de ácidos graxos e compostos ativos no óleo do coco
de guariroba extraído com CO ₂ supercrítico
Tabela 8. Resultado da composição de ácidos graxos e compostos ativos no óleo do coco
de guariroba extraído com propano líquido pressurizado31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama PxT para CO ₂ puro, (Copyright © 1995-2018 ChemicaLogic
Corporation.)6
Figura 3 – Influência da temperatura e pressão no rendimento de extração supercrítica
de CO ₂
Figura 4 Curvas de cinéticas de extrações experimentais de CO2 supercrítico
calculadas e ajustadas pelo modelo proposto por Sovová (—); Exp. 1(■); Exp. 2(•);
Exp. $3(\blacktriangle)$; Exp. $4(\blacktriangledown)$; Exp. $5(\diamondsuit)$
Figura 5 Curvas de cinéticas extrações experimentais de propano líquido pressurizado
calculadas e ajustadas pelo modelo proposto por Sovová (—); Exp. 1(■); Exp. 2(•);
Exp. $3(\blacktriangle)$; Exp. $4(\blacktriangledown)$; Exp. $5(\spadesuit)$.

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIAÇÕES E UNIDADES

Símbolo/Sigla	Significado	Unidade de Medida
CER	taxa de extração constante	
CO_2	dióxido de carbono	
ε	porosidade do leito	
FER	taxa de extração decrescente	
FSC	Fluido supercrítico	
GC-MS	cromatografia gasosa acoplado a um espectrofotômetro de massas	
K_{Fa}	coeficientes de transferência de massa da fase fluida	s ⁻¹
K_{Sa}	coeficientes de transferência de massa da fase sólida	s^{-1}
L	Comprimento do extrator	m
LER	baixa taxa de extração	
m	massa	kg
m_S	massa de sólido na base livre de extrato	kg
m_j^{calc}	massa calculada pelo modelo de Sovová	kg
m_j^{exp}	massa experimental	kg
$\dot{m_F}$	vazão mássica do solvente	kg s ⁻¹
N	Número de dados experimentais	
P_c	Pressão crítica	Pa
q_0	fração inicial de extrato na matriz sólida	${ m kg_{extrato}}\ { m kg_{s\'olido}}^{-1}$
r	parâmetro adimensional ajustável do modelo de Sovová	
$ ho_F$	densidade do fluido	
$ ho_{\mathcal{S}}$	densidade do sólido	
S_b	solubilidade do extrato no solvente	${ m kg_{extrato}\ kg_{CO2}}^{-1}$
$scCO_2$	dióxido de carbono supercrítico	
t	tempo	S
T	temperatura	K
T_c	temperatura crítica	K

RESUMO

WENCESLAU, BRUNO RODRIGUES. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, (31/07/2020) Extração de compostos ativos de cocos de guariroba utilizando CO₂ supercrítico e propano liquido pressurizado. Orientador: Dr. Rogério Favareto. Coorientador: Dr. Celso Martins Belisário.

Guariroba (Syagrus oleracea Becc) é uma palmeira pertencente à família Arecaceae distribuída no bioma Cerrado brasileiro. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficácia do método supercrítico e líquidos pressurizados na extração de óleo dos cocos de guariroba utilizando dióxido de carbono supercrítico e propano subcrítico como solventes. O óleo extraído com CO2 supercrítico foi obtido numa faixa de pressão de 180 a 240 bar e temperaturas de 313-333 K. O maior rendimento (48%) foi obtido para a condição de extração de 240 bar e 333,15 K. Não houve alterações quanto ao teor de ácidos graxos nas diferentes condições experimentais. Os ácidos graxos encontrados em maior proporção para extração supercrítica foram o Láurico (50,5%) e o oleico (15,1%) e presença de fitoesteróis β-sitosterol. (34,7 mg.100g⁻¹). Existem vários estudos que utilizam propano subcrítico como solvente de extração por seu poder de solvatação de óleos vegetais. O óleo extraído com propano subcrítico foi obtido numa faixa de pressão de 60 a 100 bar e temperaturas de 313–333 K. O maior rendimento (50%) foi obtido para a condição de extração de 60 bar e 333.15 K. O perfil de ácidos graxos determinado nas amostras de óleo extraído por propano subcrítico mostraram que não houve alterações quanto ao teor de ácidos graxos nas diferentes condições experimentais. Os ácidos graxos encontrados em maior proporção foram o Láurico (48,1 %) e o oleico (15 %) e presença de fitoesteróis β-sitosterol (32,6 mg 100g⁻¹). O modelo proposto por Sovová se ajustou de forma satisfatória às curvas cinéticas de extrações experimentais.

PALAVRAS-CHAVE: *Syagrus oleracea* Becc, Extração supercrítica, Agroquímica, modelagem matemática, propano, dióxido de carbono, β-sitosterol.

ABSTRACT

WENCESLAU, BRUNO RODRIGUES. Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde - GO, (31/07/2020) Active compounds extraction of guariroba coconuts using supercritical CO₂ and pressurized liquid propane. Advisor: Dr. Rogério Favareto. Coadvisor: Dr. Celso Martins Belisário

The objective for this work was to evaluate the efficacy of supercritical method and pressurized liquids in oil extraction from guariroba coconuts (Syagrus oleracea Becc) which is a palm belonging the family Arecaceae distributed in the Brazilian Cerrado biome. It was used carbon dioxide in the supercritical state and pressurized liquid propane as solvents for coconut oil extraction. Oil extracted with supercritical CO₂ was obtained in a pressure range of 180 to 240 bar and temperatures of 313–333 K. The highest yield (48%) was obtained for the extraction condition of 240 bar and 333.15 K. There were no changes in the fatty acid content under different experimental conditions. The fatty acids found in a higher proportion for supercritical extraction were acid lauric (50.5%) and oleic (15.1 %) and presence of β-sitosterol phytosterols. (34.7 mg.100g⁻¹). There are several studies that use subcritical propane as an extraction solvent due to its isolating power of vegetable oils. The oil extracted with subcritical propane was obtained in a pressure range of 60 to 100 bar and temperatures of 313–333 K. The highest yield (50%) was obtained for the extraction condition of 60 bar and 333.15 K. The fatty acid profile determined in the oil samples extracted by liquid propane and showed that there were no changes in fatty acid content under different experimental conditions. The fatty acids found in a higher proportion were fatty acid lauric (48.1 %) and oleic (15 %) and presence of β-sitosterol phytosterols (32.6 mg.100g⁻¹). The model proposed by Sovová was adjusted to the kinetic curves of experimental extractions.

KEY WORDS: *Syagrus oleracea* Becc, Supercritical extraction, Agrochemistry, mathematical modeling, propane, carbon dioxide, β-sitosterol.

1. INTRODUÇÃO

A guariroba (*Syagrus oleracea Becc.*) é uma palmeira pertencente à família Arecaceae distribuída nas regiões Centro-Oeste, Norte, Nordeste, Sudeste e Sul do Brasil (AGUIAR E CAMARGO, 2004), seu palmito, conhecido por seu amargo gosto, é muito apreciado na culinária regional e sua exploração comercial se intensificou nos últimos anos com o advento das plantações comerciais e processamento industrial. O fato que fomenta interesse e estudos dos produtos encontrados no Cerrado são que esses apresentam enorme diversidade em termos de estrutura, de propriedades físico-químicas e biológicas.

As pesquisas sobre espécies do bioma Cerrado são importantes para o desenvolvimento e expansão de técnicas para sua identificação, domesticação, seleção, cultivo e manejo buscando o aumento da produtividade de forma sustentável, e o desenvolvimento de novas formas de aproveitamento e comercialização de produtos e subprodutos desses materiais (NUNES, 2010).

O cultivo comercial dessa espécie (*Syagrus oleracea Becc.*), ainda que em pequena escala, é de extrema importância preservar as guerobeiras nativas, uma vez que a extração predatória do palmito implica na morte da planta e esta não rebrota (HENDERSON e MEDEIROS-COSTA, 2006), para proporcionar o potencial econômico das palmeiras do cerrado, torna-se necessária a ampliação dos estudos aplicados para melhor conhecimento de sua diversidade, no desenvolvimento de métodos apropriados para o manejo e utilização do potencial destas plantas.

Tradicionalmente, a extração de compostos bioativos a partir de plantas é realizada por destilação a vapor ou por métodos baseados em solventes orgânicos, que utilizam da maceração da matéria-prima e percolação do solvente aquecido ou não (SANTOS et al., 2014).

A extração com fluido supercrítico (SFE) incorpora os processos termodinâmicos que utilizam fluidos em altas pressões e moderadas temperaturas, dependendo da natureza da substância utilizada como solventes de extração. A qualidade do extrato vegetal é

fortemente influenciada pela metodologia utilizada e técnicas de extração com solventes empregando temperaturas elevadas tendem a degradar os compostos termolábeis. Este fato associado com a busca de hoje para produtos saudáveis faz com que a produção de extratos vegetais por extração com fluido supercrítico seja uma opção muito interessante para o setor industrial (BARROS et al., 2014).

A utilização de fluidos supercríticos é um importante estudo, uma vez que, as propriedades físico-químicas (densidade, difusividade, viscosidade, constante dielétrica) podem ser ajustadas através da alteração da pressão e da temperatura, permitindo melhor controle do poder de solvatação e da seletividade do solvente durante o processo de extração (MESOMOA, 2013).

Os fluidos supercríticos e líquidos pressurizados possuem propriedades de transferência de massa desejáveis para processos de extração otimizada, além de serem processos rápidos, seletivos e não necessitar de posteriores processos de separação e apresentar alto grau de pureza dos extratos obtidos (GONÇALVES et al., 2013).

As limitações associadas aos métodos convencionais de extração óleos vegetais incluem o longo período de extração, riscos de acidentes ambientais e de saúde ao utilizar solventes orgânicos, alto consumo de solventes e possíveis alterações nas características do óleo extraídos (STEVANATO & da SILVA, 2019).

Neste contexto, os objetivos deste trabalho foram realizar extração de óleo de cocos de guariroba com CO₂ supercrítico e propano subcrítico e avaliar a influência das condições operacionais de temperatura e pressão no rendimento mássico percentual, cinética de extração e nos perfis químicos dos extratos obtidos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 GUARIROBA (SYAGRUS OLERACEA BECC)

O Cerrado apresenta grande diversidade, sendo considerada uma das maiores riquezas biológicas mundial, colocando-o, dentre os biomas brasileiros, em segundo lugar nesse aspecto (MITTERMEIER et al., 1997; NUNES, 2010). Sua flora conta com mais de 11.000 espécies de fanerógamas, e algo a cerca de 1.000 espécies de árvores e arbustos (SOARES et. al, 2019). No caso do Cerrado, em específico, ainda pouco se sabe quanto à existência desses compostos bioativos em particular óleos e óleos essenciais de plantas superiores, apenas alguns trabalhos foram realizados até agora, e que em geral são focados em plantas herbáceas. Os estudos que relatam a composição centesimal de S. oleracea becc apresentam notável variação entre os resultados, provavelmente associados aos métodos de quantificação utilizados, em termos gerais, algumas semelhanças são observadas nos trabalhos de Silva-Cardoso (2017) afirmando que as sementes popularmente conhecida como gueroba, gueiroba, gariroba ou guariroba, um produto da sociobiodiversidade do bioma Cerrado, os seus cocos são ricos em proteínas e lipídios; outro fato observado que a polpa do guariroba é fonte de carboidratos, principalmente amido e micronutrientes (NOZAKI, 2012; GOUVEIA et al., 2018). Quanto à disponibilidade de fibras, tanto a polpa quanto as sementes das frutas guariroba são mostradas como importantes fontes de fibra alimentar, com potencial de exploração em diversos produtos para alimentação humana como panificação, enriquecendo-os em textura, sabor e valor nutricional, ou a fabricação de insumos para origem animal (ANDRADE, 2013).

O óleo do coco-de-palmeira *Syagrus oleracea Becc*. é rico em ácido graxo láurico, com potencial terapêutico e cosmético, além de possuir estabilidade de oxidação, podendo ser usados em processos industriais (NOZAKI, 2012; COIMBRA, 2010;

GOUVEIA et al., 2018). Quanto à composição de ácidos graxos, há concordância na literatura quanto ao fato de os óleos da polpa do fruto de *S. oleracea* apresentaram maior quantidade de ácidos graxos insaturados do que os óleos de coco, que os torna mais adequados ao consumo humano, já que os óleos insaturados têm sido relacionados com a prevenção de doenças cardiovasculares (NUNES, 2010; NOZAKI, 2012; GOUVEIA et al., 2018).

2.2 FAMÍLIA ARECACEAE

A família Arecaceae conhecida como Palmae, pertence a divisão Magnoliophyts, classe Liliopsida, e é a única família botânica da ordem Arecales (Lopes, 2007), as palmeiras se sobressaem melhor na região dos trópicos, entretanto, há espécies típicas dos desertos, montanhosas e outras adaptadas para clima frio ou temperado (AGUIAR E CAMARGO, 2004). As palmeiras apresentam hábitos variados, desde estipes subterrâneos, de pequeno porte, até em formas arborescentes e raramente trepadeiras, com presença ou ausência de espinhos no caule e folhas (HENDERSON, 1995; MARTINS, 2000; WALTER, 2006).

As inflorescências podem ser formadas por brácteas, espata e raquis, se forem do tipo paniculadas. As flores são pequenas e numerosas, unissexuadas ou raramente bissexuais (MARCATO& PIRANI, 2001; WALTER, 2006; NUNES, 2010).

2.3 GÊNERO SYAGRUS

O gênero Syagrus pertencente à subfamília Arecoideae, possui a cerca de 30 espécies distribuídas na região da América do Sul, sendo a região central brasileira a que apresenta a sua maior diversidade de espécies, sendo que 16 espécies presentes na região nordeste e 14 são registradas na região da floresta Atlântica (HENDERSON et al., 1995, NOBLICK, 1996; HENDERSON e MEDEIROS-COSTA, 2006; NUNES, 2010).

Descrição da espécie *Syagrus oleracea* (*Mart.*) *Becc.*, como a única palmeira que possui palmito de sabor amargo entre as palmeiras encontradas no Brasil, as folhas são grandes, perenes, dispostas em forma de espiral e levemente arqueadas, em número de 15 a 20, com 2 a 3 metros de comprimento, sendo moderadamente arqueadas, de coloração verde-escura brilhante, dispostas em espiral, com 100 a 150 folíolos e com bainhas estreitas. Floresce e frutifica praticamente o ano todo, apesar de que a frutificação é mais

abundante entre os meses de agosto e fevereiro, produzindo cachos com 20 a 40 cm de comprimento (WALTER, 2006; NUNES, 2010; BORGES et al. 2015).

O gênero Syagrus é um dos três mais frequentes em número de espécies de palmeiras no Brasil, e o de maior representatividade na região do Cerrado, os frutos possuem polpa fibrosa amarelada quando madura, contendo um coco sólido, duro, de cor branca e oleaginosa, são comestíveis e de sabor agradável e servem de alimento também à fauna local ou pecuária sertaneja. A guariroba é uma palmeira utilizada como ornamental, apresentando bom potencial para o uso em paisagismo (HENDERSON et al., 1995; LORENZI et al., 2004; SOARES et. al, 2019).

2.4 EXTRAÇÃO COM LÍQUIDOS PRESSURIZADOS

O método de extração com líquidos pressurizados consiste na aplicação de altas pressões para manter o solvente no estado líquido em temperaturas superiores ao seu ponto normal de ebulição e abaixo do seu ponto crítico. Estas condições experimentais visam aumentar a solubilidade e transferência de massa, diminuir a viscosidade e a tensão superficial dos solventes, permitindo melhorar o processo de extração do solvente na matriz porosa e a temperatura diminuir a viscosidade do solvente (RODRIGUES et al., 2017) visando aumentar a eficiência e a rapidez do processo quando comparado com as técnicas realizadas próximas à temperatura ambiente e pressão atmosférica (PRONYK e MAZZA, 2009). Essa é uma técnica desenvolvida como uma alternativa aos métodos clássicos de percolação ou refluxo, tendo como vantagem o tempo de extração, o consumo de solvente, rendimento e reprodutibilidade (KAUFMANN, 2002).

Dentre os gases mais utilizados nesta técnica pode-se citar o propano, que embora não apresente todas as particularidades benéficas do CO₂, é melhor solvente para muitas substâncias apolares e polares, presentes em óleos e produtos naturais (ILLÉS et al., 2000). Gnayfeed et al., 2001 apontam que o poder de solvatação do propano é superior ao CO₂ na extração de óleos de sementes de *Coriandrum satium L*.

2.5 EXTRAÇÃO POR FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Um componente puro é considerado um fluido supercrítico quando sua temperatura e pressão são maiores que seus valores críticos, Tc (temperatura crítica) e Pc (pressão crítica) (BEVERIDGE, 2005).

O fluido supercrítico mais utilizado é o dióxido de carbono pela baixa temperatura crítica (304,2 K) e moderada pressão crítica (73,8 bar), além de ser atóxico, não inflamável, relativamente barato e facilmente encontrado. O dióxido de carbono é um bom solvente para componentes hidrofóbicos ou levemente hidrofílicos (HERRERO, 2010).

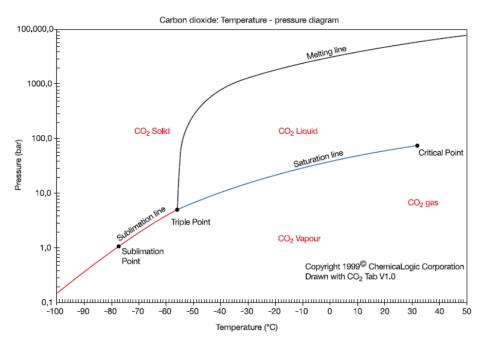


Figura 1. Diagrama PxT para CO₂ puro, (Copyright © 1995-2018 ChemicaLogic Corporation.)

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o rendimento do processo e a composição química dos extratos obtidos dos cocos de guariroba (*Syagrus oleracea becc*) utilizando dióxido de carbono no estado supercrítico e propano subcrítico como solventes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Determinação dos rendimentos de extração global (Y%) das diferentes condições empregadas;
- Determinar as melhores condições de temperatura para extração de óleo dos cocos de gueroba;
- Determinar as melhores condições de pressão para extração de óleo dos cocos de gueroba;
- Comparar os extratos obtidos utilizando supercrítico de CO₂ com os extratos obtidos por propano subcrítico;
- Determinar os perfis químicos dos extratos obtidos
- Estimar parâmetros de cinética de extração;

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

As amostras de cocos de guariroba foram coletadas a partir de plantas adultas, localizadas no Município de Santo Antônio da Barra - Goiás, Fazenda Confusão Paraíso, cujas coordenadas são latitude 17°27'13.16"S, 17°27'7.13"S e longitude 50°40'28.54"O, 50°40'11.34"O com altitude de 771 metros. Os frutos foram secos em estufa com circulação forçada (Nova Ética 400/4ND) a temperatura de 323 K até atingir massa constante. Houve beneficiamento por meio de quebra para a retirada de amêndoas do endocarpo do coco utilizando um protótipo experimental do IF Goiano Campus Rio Verde, descartaram-se amêndoas com presença de larvas ou com aspecto de deterioração. Os cocos posteriormente foram cortados em um moinho de facas tipo Willye Modelo-TE-650 em partículas com tamanho uniforme e estocadas em temperatura de 277 K.

4.2 EXTRAÇÃO COM FLUÍDOS SUPERCRÍTICOS E SUBCRÍTICOS

Os experimentos de extração supercrítica foram realizados na Universidade Estadual de Maringá – PR em uma unidade de extração de escala laboratorial. O modelo experimental consiste de um cilindro de CO₂ (White Martins S.A. com pureza de 99,9%), um cilindro de propano (White Martins S.A. com pureza de 99,5%) duas bombas tipo seringa da marca Teledyne Isco, modelo 500D, dois banhos termostáticos marca Quimis, modelo Q214M2 e Tecnal, Model TE-184 e um extrator de aço inox 304 com volume interno de, aproximadamente 170 mL.

C A B B SVa R, SVm

Figura 2: Aparato experimental utilizado para a extração supercrítico.

Fonte: Garcia et al., 2010

C: Cilindro de CO2; Vg: Válvula globo que permite a passagem de CO2 do cilindro até a bomba;
A e B: Bomba do tipo seringa; BT1 e BT2: Banhos termostáticos; IP: Indicador de pressão; IT: Indicador de temperatura; Va: Válvula agulha para saída dos solventes saturados de óleo; Vm: Válvula micrométrica

que permite regulagem do fluxo de solventes; R1: Reservatório de coleta do óleo

O procedimento experimental consiste na introdução de 15 ± 0.05 g previamente seca, moída de cocos de guariroba no interior do extrator sendo preenchido o restante com esferas de sílica e em seguida adicionado o CO_2 . Ajustando-se as condições de temperatura e pressão selecionadas, mantendo-as pelo período de 60 minutos para que todo o sistema entre em equilíbrio.

Os experimentos para CO₂ supercrítico foram conduzidos a uma vazão mássica constante de 3 g min⁻¹ ajustada através da válvula micrométrica na parte inferior do extrator. O dióxido de carbono, alimentado na parte superior do extrator, passada através do leito inerte e em seguida, para a matriz vegetal. Na saída do extrator, o extrato é separado do solvente por meio de despressurização e a massa extraída recolhida num frasco de cor âmbar.

Coletou-se o óleo extraído em frascos âmbar medindo a massa do extrato em intervalos de 10 min em 10 min no período de 10 a 100 min. Os níveis codificados e não

codificados utilizados na extração supercrítica de cocos de guariroba são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais da extração de óleo de guariroba utilizando CO₂ supercrítico.

Variáveis	-1	0	1
Pressão (bar)	180	210	240
Temperatura (K)	313	323	333

Os experimentos para propano líquido pressurizado foram conduzidos em vazão mássica constante de 1 g min-¹ ajustada através da válvula micrométrica na parte inferior do extrator. O propano líquido pressurizado, alimentado na parte superior do extrator, passa através do leito inerte e em seguida, para a matriz vegetal. Na saída do extrator, o extrato é separado do solvente por meio de despressurização e a massa extraída recolhida num frasco de cor âmbar.

Coletando-se o óleo extraído em frascos âmbar e medindo a massa de extrato em intervalos de 5 min em 5 min no período de 5 a 30 min.

Um planejamento fatorial completo 2^2 com triplicata do ponto central foi utilizado para avaliar os efeitos da pressão e da temperatura na eficiência de extração. Os níveis codificados e não codificados utilizados na extração subcrítica de cocos de guariroba são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Condições operacionais utilizadas na extração propano subcrítica de guariroba

Variáveis	-1	0	1
Pressão (bar)	60	80	100
Temperatura (K)	313	323	333

De acordo com a literatura, as pressões entre 60 e 200 bar são mais utilizadas para extração de compostos bioativos, e a temperatura pode afetar a estabilidade térmica do soluto, as características da matriz e ocasionar a limitação da transferência de massa, as condições de temperaturas variaram entre 313 e 333 K, que são frequentemente utilizadas para a extração de compostos termolábeis.

Ndiaye et al. (2006) investigaram o comportamento de fases do óleo de soja e de oliva utilizando propano e n-butano pressurizados, e relataram que uma alta miscibilidade em faixa de pressão de 50 a 150 bar, assim, concluíram que o propano ou butano comprimido podem ser um meio alternativo para o fracionamento de óleos vegetais. Vários estudos são encontrados na literatura que comparam a extração de óleo de várias matrizes vegetais utilizando o CO₂ supercrítico e propano subcrítico.

Illés et al. (2000) estudaram a extração de óleo de sementes de coentro utilizando propano pressurizado como solventes, nas pressões de 50, 80 e 100 bar e temperatura de 298,15 K, e verificaram que o poder de solvatação do propano foi maior do que o CO₂ para as condições estudadas.

Todos esses estudos reportam o maior poder de solvatação do propano em pressões bem abaixo a utilizadas com CO₂ e menor tempo de extração.

4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo proposto por Sovová (1994) foi utilizado para representar os dados experimentais de extração do óleo de cocos de guariroba ao longo do tempo. Este modelo matemático leva em consideração três períodos de extração: a primeira fase conhecida como (CER) é uma fase de fácil acesso do solvente com o soluto, proveniente da quebra de células na moagem, sendo facilmente extraído e tendo taxa de transferência de massa teoricamente constante; o segundo estágio é um período da taxa de extração decrescente (FER) e o terceiro estágio é um período de baixa taxa de extração (LER) em que a extração na camada externa praticamente desaparece e a transferência de massa ocorre principalmente por difusão dentro das partículas sólidas (CARDOZO-FILHO, 1999).

A solução analítica é dada pelas Equações (1-3):

Para $t < t_{CER}$:

$$m(t) = \dot{m}_F S_h t [1 - exp(-Z)](1)$$

Para $t_{CER} \le t < t_{FER}$:

$$m(t) = m_F S_b \left\{ t - t_{CER} exp \left[\frac{ZS_b}{Wq_0} ln \left[\frac{1}{1-r} \left(exp \frac{Wm_F}{m_S} (t - t_{CER}) - r \right) \right] - Z \right] \right\} (2)$$

Para $t \ge t_{FER}$:

$$m(t) = m_S \left\{ q_0 - \frac{S_b}{W} \ln \left[1 + \left(exp\left(\frac{Wq_0}{S_b} \right) - 1 \right) exp\left(\frac{W\dot{m}_F}{m_S} (t_{FER} - t) \right) r \right] \right\} (3)$$

$$Z = \frac{K_{Fa} m_S \rho_F}{\dot{m}_F \rho_S} \quad (4)$$

$$W = \frac{m_S K_{Sa}}{m_F (1 - \varepsilon)} \quad (5)$$

Em que m(t) é a massa extraída em função do tempo t, \dot{m}_F a vazão mássica do solvente, S_b a solubilidade do extrato no solvente; e Z e W são os parâmetros adimensionais ajustáveis do modelo, q_0 é a fração inicial de extrato na matriz sólida, m_S é a massa de sólido na base livre de extrato, ρ_F e ρ_S são as densidades do fluido e do sólido, respectivamente, K_{Fa} e K_{Sa} são os coeficientes de transferência de massa da fase fluida e sólida, respectivamente, ε a porosidade do leito e r é a fração facilmente acessível de extrato, um parâmetro ajustável do modelo.

Os tempos finais do primeiro e segundo período, t_{CER} e t_{FER} , respectivamente, são dados pelas Equações (6) e(7):

$$t_{CER} = \frac{(1 - r)m_{S}q_{0}}{S_{b}Z\dot{m}_{F}} \tag{6}$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_S}{W \dot{m_F}} ln \left[r + (1 - r) exp \left(\frac{W q_0}{S_b} \right) \right]$$
 (7)

Os parâmetros ajustáveis Z e W foram calculados pela minimização da função objetivo dada pela Equação (8) utilizando o método *Downhill Simplex:*

$$OF = \sum_{j=1}^{N} \left(m_j^{calc} - m_j^{exp} \right)^2 \tag{8}$$

e N é o número de dados experimentais e m_j^{calc} e m_j^{exp} são as massas calculadas pelo modelo de Sovová (1994) e experimentais, respectivamente.

4.4 CROMATOGRAFIA GASOSA

4.4.1 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Os perfis químicos dos extratos foram realizados pela GC-MS em um cromatógrafo (Agilent Technologies 7890A) acoplado ao detector de massa (Agilent Technologies 5975 C) utilizando uma coluna DB-5 (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 mm) com

hélio como gás portador (1 mL min-1). Os procedimentos descritos por Santos Júnior et al. (2014) e Du e Anh (2002).

A temperatura do injetor foi de 493,15 K e o do detector foi de 553,15 K. A temperatura do forno aumentou de 343,15 para 553,13 K a taxa de 3 K min⁻¹ e se manteve constantemente por 5 min. O volume injetado foi de 1 μL em triplicado. A identificação dos componentes foi feita comparando o espectro de massa do banco de dados do equipamento, comparando os cromatogramas com os resultados obtidos com amostras padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos.

4.4.2 COMPOSTOS ATIVOS

Os compostos ativos foram identificados utilizando um GC-MS em cromatógrafo (Agilent Technologies 7890A) acoplado ao detector de massa (Agilent Technologies 5975 C) utilizando a coluna DB-5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm) com hélio como gás portador (1 mL min⁻¹). Foram utilizadas amostras de 40 mg que foram derivadas com 40 μL de N,O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida, por 60 min a 333 K. Logo após foi utilizado 80 μL de 5α-colestano (5 mg mL⁻¹) e 50 μL de heptadecanoato de metila (5 mg mL⁻¹) e 50 μL de heptadecanoato de metila (5 mg mL⁻¹) e foram adicionados como padrões internos para quantificar os compostos ativos, logo em seguida as amostras foram diluídas com heptano para atingir o volume final de 1000 μL de solução. Os procedimentos foram descritos por Stevanato & da Silva 2019.

Para realizar o arraste foi utilizado o gás hélio a vazão de 1,0 ml min⁻¹ com razão de separação de 1:5 e foram injetadas 1,5 μL de amostra. A temperatura inicial foi de 423,15 K que foi sendo aumentada de 10 K min⁻¹ até atingir 503,15 K que depois foi aumentada para 553,15 K e mantida pelo tempo de 22 min.

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise de variância foi realizada utilizando o software Design-Expert (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA) pela metodologia de superfície de resposta considerando intervalo de confiança de 95 % pelo Teste-F. O modelo geral utilizado para avaliar as variáveis dependentes é dado pela Equação (9).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 P + \beta_2 T + \beta_{12} PT \tag{9}$$

Em que Y é a variável dependente, β_0 , β_1 , β_2 e β_{12} os coeficientes de regressão para os efeitos lineares e de interação, P e T são a pressão e temperatura, respectivamente.

No estudo a variável Y é dado como rendimento, β_1 pressão e β_2 temperatura, utilizados nos processos de extração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RENDIMENTO E CINÉTICA DE EXTRAÇÃO

As condições de operações experimentais das extrações supercríticas para CO₂ foram estabelecidas selecionando primeiramente as temperaturas de 313, 323 e 333 K e pressões de 180, 210 e 240 bar por atingirem eficiências relatados na literatura (de SOUZA et al., 2008). As condições experimentais das extrações subcríticas para propano, estabelecendo as temperaturas de 313, 323 e 333 K e as pressões de 60, 80 e 100 bar foram selecionadas visando conduzir os processos de extrações considerando os solventes e o extrato de guariroba.

A construção de uma curva de extração é realizada quantificando o extrato bruto em fluxo contínuo de solvente. O substrato sólido forma um leito fixo em que o solvente atravessa extraindo os compostos. Para este processo é possível determinar a cinética de extração. Assim, a curva de extração global é formada pela quantidade total de extrato obtido em função do tempo ou da quantidade de solvente consumido (BEVERIDGE, 2005).

A elevada pressão aplicada, geralmente variando de 40 a 200 bar, garante que o solvente se mantenha no estado líquido na temperatura de processo Ramos, Kristenson e Brinkman, 2002. Esta é a principal razão para a utilização de pressão alta. De acordo com o relato de alguns autores, os efeitos da pressão parecem contribuir muito pouco, chegando a ser insignificantes, nas propriedades do solvente, e, portanto, os pesquisadores, geralmente aplicam uma pressão constante nos experimentos que empregam a técnica PLE (Kristenson e Brinkman, 2002; Mustafa e Turner, 2011, Machado, 2014).

A Tabela 3 mostra os rendimentos do extrato de guariroba extraído por CO₂ supercrítico, assim como as frações mássicas e condições do processo.

Tabela 3. - Rendimento e parâmetros da extração com fluido supercrítico CO₂.

Experimento	Temperatura	Pressão	Parâmetros observados		
	(K)	(bar)	Massa CO ₂ / Massa de Amostra (g/g)	Rendimento (%)	
1	313.15	180	19,05	37	
2	313.15	240	20,42	45	
3	333.15	180	18,94	28	
4	333.15	240	20,12	48	
5 *	323.15	210	19,71	44±0,1	

^{*} Valor médio de 3 extrações.

Para avaliar os efeitos da temperatura e pressão nos rendimentos das extrações supercríticas foi utilizado a análise de variância com intervalo de confiança de 95 % para ajustar o modelo de regressão linear dado pela Eq. (9).

O resultado da regressão dos dados de rendimento foi estatisticamente significativo pelo Teste-F e o modelo em termos dos níveis codificados é dado pela Eq. (10):

$$Y\% = 0.415 + 0.070P - 0.015T + 0.030PT (10)$$

Para um intervalo de confiança de 95% ambas variáveis, temperatura e pressão, e a interação entre elas apresentaram efeitos significativos, tendo a pressão e a interação pressão-temperatura efeitos positivos e a temperatura efeito negativo sobre o rendimento da extração.

Estudos de Buzin et al. 2016, e Hiane et al. 2011, apresentam teor de lipídios totais em 33,09% e 44% em extração com éter etílico em aparelho de Soxhlet, respectivamente. Nozaki et al. 2012, apresenta rendimento de 45% pelo método Bligh & Dyer (1959).

A Figura 2 apresenta a superfície de resposta do rendimento em função da temperatura e da pressão, através da qual os efeitos positivo da pressão e negativo da temperatura podem ser vistos.

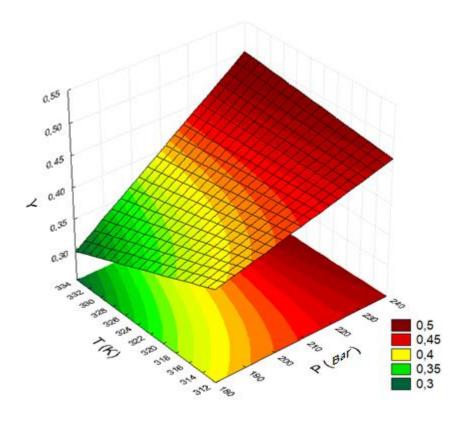


Figura 3 – Influência da temperatura e pressão no rendimento de extração supercrítica de CO₂.

A análise da superfície mostra que os maiores rendimentos ocorreram com pressões de 220 bar e temperatura de 333,15 K obtendo um rendimento de 48%. Verificou-se também que há aumento no valor do rendimento quando ocorre aumento na temperatura e na pressão. Resultados semelhantes podem ser observados nos trabalhos realizado por Corso et al. (2010) ao estudarem a extração de óleo de semente de gergelim.

A Tabela 4 mostra os rendimentos do extrato de guariroba extraído por propano subcrítico.

O resultado da regressão dos dados de rendimento apresentados na Tabela 4 não foi estatisticamente significativo pelo Teste-F.

Tabela 4. - Rendimento e parâmetros da extração com fluido subcrítico propano.

Experimento	Temperatura	Pressão	Parâmetros observados		
	(K)	(bar)	Massa CO ₂ / Massa de Amostra (g/g)	Rendimento (%)	
1	313.15	60	2,11	48	
2	313.15	100	2,11	47	
3	333.15	60	2,13	50	
4	333.15	100	2,15	45	
5*	323.15	80	2,25	49±0,2	

^{*} Valor médio de 3 extrações

As extrações com propano pressurizado apresentam bom resultado quanto ao rendimento do óleo extraído, apesar de terem sido realizadas em tempo menor e com condições mais brandas de pressão, comparadas com a extração supercrítica do óleo de coco de guariroba. Obteve-se maior rendimento (50%) na condição de maior temperatura (333 K) e menor pressão (60 bar), porém as variáveis pressão e temperatura não apresentaram efeito estatisticamente significativo no rendimento total de extração.

Resultados semelhantes podem ser observados nos trabalhos realizado por Pederssetti et al. (2011) ao estudarem a extração do óleo de canola utilizando propano pressurizado, e por Pessoa et al. (2013) ao estudarem a extração utilizando propano pressurizado de óleo da poupa de pequi.

Os parâmetros ajustados do modelo de Sovová (1994) para as curvas cinéticas das extrações supercríticas dos cocos de guariroba são apresentados na Tabela 5.

Os coeficientes de transferência de massa da fase fluida e sólida, K_{Fa} e K_{Sa} , foram calculados a partir dos parâmetros adimensionais ajustáveis Z e W, respectivamente. Comparando os coeficientes de transferência de massa, observa-se que K_{Fa} possui maiores valores, indicando maior facilidade no processo de extração convectivo, sendo então o processo difusivo a etapa limitante da extração.

 $1,03 \times 10^{-2}$

 6.83×10^{-3}

Suar	noou un	iizaiido CO2	•				
Evn	7	W		t_{CER}	t_{FER}	K_{Fa}	K_{Sa}
Exp.	L	VV	,	(min)	(min)	(min ⁻¹)	(min ⁻¹)
1	34,45	6,40×10 ⁻²	8,09×10 ⁻¹	$6,05 \times 10^{1}$	53,23	1,83	4,6 ×10 ⁻³
2	87,59	$1,34 \times 10^{-1}$	8,09×10 ⁻¹	$1,21 \times 10^{1}$	28,32	4,53	$1,01 \times 10^{-2}$
3	1.714	3.70×10^{-2}	8.09×10 ⁻¹	1.34×10^{1}	57.52	9.1×10 ⁻²	2.70×10^{-3}

 $6,31\times10^{1}$

 $2,56\times10^{1}$

38,06

34,45

1,03

2,84

Tabela 5. Parâmetros ajustados do modelo de Sovová das extrações supercríticas de guariroba utilizando CO₂.

 1.36×10^{-1}

 8.98×10^{-2}

 8.09×10^{-1}

 8.09×10^{-1}

19,86

54,06

4

As curvas cinéticas de extrações experimentais e calculadas pelo modelo proposto por Sovová (1994) são apresentadas na Figura 4 mostrando bom ajuste nas cinco condições estudadas. Na primeira fase ocorre rápido aumento acumulado da massa de extrato em curto período de tempo, o que reflete a rápida solubilização do extrato pelo CO_2 . É comum não visualizar distintivamente todas as três fases típicas de uma curva de cinética de extração, principalmente quando a solubilidade do extrato é alta no CO_2 supercrítico.

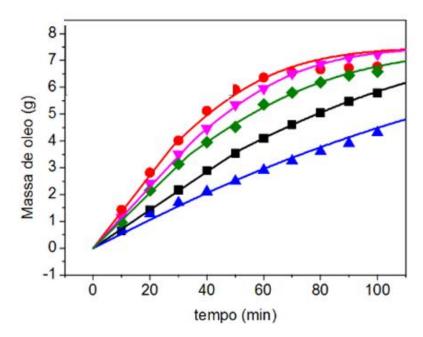


Figura 4 Curvas de cinéticas de extrações experimentais de CO2 supercrítico calculadas e ajustadas pelo modelo proposto por Sovová (—); Exp. 1(■); Exp. 2(•); Exp. 3(▲); Exp. 4(▼); Exp. 5(•).

^{*} Valor médio de 3 extrações.

Os parâmetros ajustados do modelo de Sovová (1994) das extrações subcríticas dos cocos de guariroba são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros ajustados do modelo de Sovová das extrações supercríticas de guariroba utilizando propano.

Exp.	Z	W	r	t_{CER}	t_{FER}	K_{Fa}	K_{Sa}
				(min)	(min)	(min ⁻¹)	(min ⁻¹)
1	5,95	$3,94 \times 10^{-1}$	2,97×10 ⁻¹	$1,76 \times 10^{1}$	14,09	4,03×10 ⁻¹	$1,89 \times 10^{-2}$
2	3,98	$3,71 \times 10^{-1}$	2,97×10 ⁻¹	$2,8 \times 10^{1}$	16,43	2,63×10 ⁻¹	$1,77 \times 10^{-2}$
3	87,51	$9,97 \times 10^{-1}$	2,97×10 ⁻¹	1,7×10 ⁻¹	20,83	6,36	$4,75 \times 10^{-2}$
4	17,2	$2,81 \times 10^{-1}$	2,97×10 ⁻¹	$1,01 \times 10^{1}$	21,85	1,21	$1,34 \times 10^{-2}$
5 *	10,99	$3,96 \times 10^{-1}$	2,97×10 ⁻¹	$1,13 \times 10^{1}$	16,05	$7,57 \times 10^{-1}$	$1,89 \times 10^{-2}$

^{*} Valor médio de 3 extrações.

As curvas cinéticas de extrações experimentais e calculadas pelo modelo proposto por Sovová (1994) são apresentadas na Figura 5 mostrando bom ajuste nas cinco condições estudadas. na primeira fase ocorre rápido aumento acumulado da massa de extrato em curto período, e reflete na rápida solubilização do extrato pelo propano líquido pressurizado.

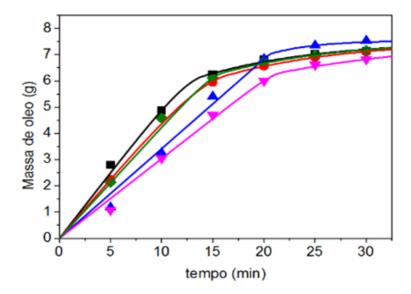


Figura 5 Curvas de cinéticas extrações experimentais de propano líquido pressurizado calculadas e ajustadas pelo modelo proposto por Sovová (—); Exp. 1(■); Exp. 2(•); Exp. 3(▲); Exp. 4 (▼); Exp. 5(•).

Uma das principais características do fluido supercrítico (FSC) é a manipulação de suas propriedades físico-químicas pela mudança da temperatura e da pressão. A baixa viscosidade do fluido aumenta sua difusividade na matriz sólida e diminui o tempo de extração. A manipulação da densidade do fluido influência no poder de solvatação e consequentemente no rendimento e seletividade da extração (da SILVA et al., 2016).

Dentre os fluidos supercríticos utilizados o dióxido de carbono é o mais utilizado por ser ambientalmente seguro, possuir moderada temperatura crítica e preservar o extrato de reações de oxidação (Barbosa et al., 2014).

Esta técnica é uma alternativa limpa para extração de compostos bioativos e os produtos resultantes são isentos de resíduos tóxicos, geralmente, apresentam qualidade elevada quando comparados com produtos obtidos por meio de técnicas convencionais (TAKEUCHI et al., 2008).

5.2 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E COMPOSTOS ATIVOS

Dos ácidos graxos identificados (Tabela 7 e 8), pode-se observar que o coco de guariroba possui maior concentração de ácidos graxos saturados sendo representado, principalmente pelo ácido láurico, com 50,58 % e em seguida pelo ácido mirístico com 15,67 %. Para os ácidos graxos monoinsaturados e poli-insaturados, os óleos de coco de guariroba possuem 15,10 % de ácido oleico e 1,14 % de linoleico respectivamente. As concentrações de ácido oleico e linoleico são características de nozes e sementes comestíveis (FREITAS & NAVES, 2010). O ácido oleico é um ácido graxo monoinsaturado que melhora a oxidação de LDL (SPOSITO et al., 2007).

Para os autores (KAMARIAH et al., 2008; NOZAKI, 2012; SILVA et al., 2015;) ao estudaram as composição majoritária dos ácidos graxos semelhante a outras espécies do gênero arecáceas tais como: macaúba (45,44%), coco-babão (38,11%), licuri (44,55%), coco-da-baía (47-50%) e estudos de Buzin et al. 2016 guariroba (45.08%), estudos de Nozaki et al. 2012 (48,34%) guariroba.

O β-sitosterol é um dos esteroides comumente encontrados em várias espécies de vegetais (WANG et al., 2009). As Tabela 7 e 8 também apresenta o teor de β-sitosterol nos extratos de coco de guariroba obtidos com CO₂ supercrítico (34,68 mg·100g⁻¹) e propano líquido pressurizado (32,65 mg·100g⁻¹) respectivamente.

A literatura mostra que a concentração de β-sitosterol no óleo de coco de babaçu (*Attalea speciosa*), as concentrações no óleo de amêndoas de babaçu, variaram de 13,21 e 25,94 mg.100g⁻¹ quando estudados por de Oliveira et al. (2019).

Azhari et al. 2014 ao estudarem as sementes de melão (*Cucumis melo var. tibish*) encontraram a concentração de β-sitosterol 289 mg·100g⁻¹, Bhandari et al. 2011 ao estuarem as sementes de (*Perilla frutescens var. crispa*) nome comum de uma erva de gênero botânico da família das mentas determinaram uma concentração de 59.51 mg 100g⁻¹ de β-sitosterol.

Sabe-se que o β -sitosterol reduz a absorção de colesterol e, portanto, a sua alta quantidade encontrada é uma vantagem adicional e um benefício ao consumo deste tipo de alimento (GORINSTEIN et al., 2003).

O β -sitosterol é o esterol intensamente estudado devido sua importância terapêutica e seus efeitos fisiológicos relacionados à saúde, vários estudos clínicos reportam a eficácia do β -sitosterol no controle colesterol LDL o e seus efeitos, anti-inflamatório, antitumoral (AWAD et al., 2000).

Sovová et al. (2010) sugerem que β-sitosterol está ligada à matriz de sementes oleaginosas e amêndoas, fazendo com que a extração desse fitosterol seja um processo complexo e a separação do fitosterol dos triacilgliceróis ocorra em condições de extração acima de 250 bar. No entanto, neste estudo, melhores rendimentos foram obtidos a 210 bar para CO₂ supercrítico e 80 bar para propano líquido pressurizado.

Vale ressaltar que a quantificação deste composto e a determinação do perfil de ácidos graxos são dados importantes para futuros estudos com o óleo da amêndoa de guariroba.

Tabela 7. Resultado da composição de ácidos graxos e compostos ativos no óleo do coco de guariroba extraído com CO2 supercrítico

	Ácidos	s Graxos e Comp	oostos ativos					
Exp.	Caprílico	Cáprico	Láurico	Mirístico	Palmítico	Oleico	Linoleico	β-Sitosterol*
1	10,71± 0,01 ^a	6,86±0,02 a	50,58±0,01 ^a	15,15±0,03 ^d	5,34±0,04 °	10,59±0,02 ^d	0,76 [±] 0,01 °	27,3565±0,01 ^b
2	$9,65\pm0,02^{\ b}$	6,37±0,02 °	48,36±0,26 °	15,35±0,01 bc	5,91±0,03 ab	13,22±0,01 ^b	1,14 ⁺ 0,00 ^a	28,4149±0,02 ^b
3	9,76±0,02 b	6,44±0,09 b	49,12±0,55 bc	15,39±0,13 bc	5,97±0,35 ab	15,10±0,54 a	$0.82^{+}_{-}0.02^{\text{ b}}$	25,2020± 0,12 °
4	$9,53\pm0,14^{d}$	$6,30\pm0,12^{c}$	46,50±0,42 bc	15,39±0,12 bc	5,99±0,00°a	12,34±0,76 °	1,14 0,04 ^a	34,0876±0,03°
5 c	9,26± 0,03 ^e	6,27±0,01 ^d	49,54±0,02 bc	15,67±0,01 ^a	5,84±0,05 ^b	12,37±0,03 °	1,04 ⁺ 0,09 b	34,6827±0,54 a

c Valor médio de 3 extrações. Valores expressos em g/100g de óleo para composição de ácidos graxos e valores expressos em mg.100g⁻¹para composição de (compostos ativos) *. Média DP. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5%.

Tabela 8. Resultado da composição de ácidos graxos e compostos ativos no óleo do coco de guariroba extraído com propano líquido pressurizado.

Ácidos Graxos e Compostos ativos								
Exp.	Caprílico	Cáprico	Láurico	Mirístico	Palmítico	Oleico	Linoleico	β-Sitosterol*
1	9,96±0,07 ab	6,55±0,21 ^a	46,90±0,11 bc	14,90±0,12 °	5,76±0,30 °	15,02±0,17 ab	0,91±0,01 °	24,7310±0,01 ^d
2	10,21±0,17 a	6,55±0,02 a	47,20±0,26 ab	15,07±0,08 ^b	5,65±0,12 ^d	14,36±0,15 ab	$0,96\pm0,00^{\text{ ab}}$	29,1351±0,04 bc
3	10,10±0,10 ^a	6,56±0,09 a	46,46±0,55 °	14,99±0,13 bc	5,97±0,35 ^b	15,10±0,54 a	$0.82\pm0.02^{\text{ d}}$	30,6061±0,15 ^b
4	9,73±0,14 bc	6,45±0,12 ab	46,50±0,42 °	15,00±0,12 bc	6,20±0,00°a	15,17±0,76 a	0,94±0,04 ^a	28,3768±0,12 °
5 c	9,54±0,13 °	6,29±0,00 ^b	48,14±0,04 a	15,32±0,01 ^a	5,88±0,05 bc	13,62±0,03 c	1,22±0,09 a	32,6521±0,05 ^a

c Valor médio de 3 extrações. Valores expressos em g/100g de óleo para composição de ácidos graxos e valores expressos em mg.100g⁻¹ para composição de (compostos ativos) *. Média DP. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5%.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho reporta dados inéditos sobre a extração de óleo de coco de gueroba utilizando CO₂ supercrítico e propano subcrítico como solventes. Para as extrações realizadas com CO₂ supercrítico foi observado efeito significativo das condições em relação ao rendimento, tendo a pressão e a interação pressão-temperatura efeitos positivos e a temperatura efeito negativo. As variáveis do processo não apresentaram efeito estatisticamente significativo no rendimento total da extração subcrítica de propano.

Há vários modelos matemáticos disponíveis na literatura para a extração supercrítica, sendo o utilizado no estudo pelo modelo de Sovová, por ser aplicado em diversos tipos de matriz vegetal contendo diferentes tipos de soluto, como por exemplo, os lipídios ou óleos essenciais. As curvas cinéticas de extrações experimentais como instrumentos matemáticos, para representar os fenômenos implicados na extração nas suas condições supercríticas, na estrutura da matriz sólida, nas interações entre solutosolvente e nas observações experimentais e os ajustes calculados pelo modelo proposto por Sovová, apresentam ajustes correlatos, indicando bom ajuste deste modelo nas condições experimentais estudadas.

O estudo fitoquímico dos cocos de *Syagrus oleracea Becc* permitiu a identificação de β-Sitosterol, e contribui com os conhecimentos sobre a composição química desta espécie. Além disso, os extratos obtidos com CO₂ supercrítico e propano subcrítico, ambos os métodos apresentaram composição química semelhantes, e as variáveis do processo (temperatura e pressão) não afetaram a composição química dos ácidos graxos e bicomponentes do extrato de óleo de guariroba.

7 REFERÊNCIAS

ANDRADE, M. A. Óleos essenciais de *Cinnamodendron dinisii* Schwacke e *Siparuna guianensis* Aublet: composição química, caracterização das estruturas secretoras e avaliação do potencial biológico / Milene Aparecida Andrade. – Lavras: UFLA, 2013. 226 p.: il.

AGUIAR, L. M.; CAMARGO, A. J. A. Cerrado: ecologia e caracterização. Planaltina Embrapa-Cerrados, 2004.

AZAHRI S., XU Y.S., JIANG Q.X., XIA W. S. 2014. Physicochemical properties and chemical composition of Seinat (Cucumis melo var. tibish) seed oil and its antioxidant activity. Grasas Aceites 65 (1): e008. doi: http://dx.doi.org/10.3989/gya.074913

AWAD A.B., CHAN K.C., DOWNIE A.C. and FINK C.S., Peanuts as a source of β-sitosterol, a sterol with anticancer properties, Nutr. Cancer, 36, 238-241 (2000)

BARROS, N. A.; ASSIS, A. V. R.; MENDES, M. F. Extração do óleo de manjericão usando fluido supercrítico: analise experimental e matemática Ciência Rural, Santa Maria, v.44, n.8, p.1499-1505, ago, 2014

BHANDARI S. R., LEE J. K. and LEE Y.S Phytonutrient Profile of Purple Perilla (Perilla frutescens var. crispa) SeedS (Korean J. Crop Sci.), 56(3): 199~204(2011)

BUZIN, E; VENTUROLI F; MELO A.; NOVAIS C. (2016). PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DE FOLHAS E AMÊNDOAS ORGÂNICAS DE GUARIROBA. Enciclopédia Biosfera. 13. 941-950. 10.18677/Enciclopedia_Biosfera_2016_081.

BORGES, K.A.F.A. OLIVEIRA, K.B. MACHADO, U.L. VAZ, H.F. DA CUNHA, J.C. NABOUT, Trends and gaps of the scientific literature on the Cerrado biome: A scientometric analysis, Neotropical Biology and Conservation 10 (2015) 2-8.

BARBOSA, H.M.A.; DE MELO, M.M.R.; COIMBRA, M.A.; PASSOS, C.P.; SILVA, C.M. Optimization of the supercritical fluid coextraction of oil and diterpenes from spent coffee grounds using experimental design and response surface methodology, Journal of Supercritical Fluids 85 (2014) 165–172.

BEVERIDGE, T.H.J.; Girard, B.; Kopp, T.; Drover, J.C.G.; Journal of Agricultural and Food Chemistry 2005, 53, 1799 -1804.

CARDOZO-FILHO, L. Modelagem da extração supercrítica de óleos essenciais. Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, 1999.

CARVALHO, M. R. A. C. G.; COELHO, N. R. A. Leite de coco: aplicações funcionais e tecnológicas. Estudos, v. 36, n. 5/6, p. 851-865, 2009.

CUCO R. P., MASSA T. B., POSTAUE N., CARDOZO-FILHO L., da SILVA C., IWASSA I. J., Oil extraction from structured bed of pumpkin seeds and peel using compressed propane as solvent, The Journal of Supercritical Fluids, Volume 152, 2019, 104568, ISSN 0896-8446, https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104568.

COIMBRA, M. C. Caracterização dos frutos e dos óleos extraídos da polpa e amêndoa de Guariroba (Syagrus oleracea), Jerivá (Syagrus romanzoffiana) e Macaúba (Acrocomia aculeata). 2010. 92f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2010.

FREITAS, B.F.; NAVES, M.M.V. Composição química de nozes e sementes comestíveis e sua relação com a nutrição e saúde. **Revista de Nutrição**, v.23, n.2, p.269-279, 2010. Disponível em:<http://www.scielo.br/pdf/rn/v23n2/v23n2a10.pdf>

GNAYFEED, M.H.; DAOOD, H.G.; ILLÉS, V.; BIACS, P.A; J. Agric. Food Chem., 2001, 49, 2761-2766.

GOUVEIA D. S., LIMA A. K. de S., DUARTE M. E. M., MATA M. E. C., DANTAS R. de L. Nutritional potencial and fatty acids profile of catolé coconut almond oil (Syagrus oleracea Mart.) Revista Brasileira de Gestão Ambiental (Pombal - PB - Brasil) v. 12, n.4, p.01-06, jan./dez. 2018.

GONÇALVES, R. M.; LEMOS, C. O. T.; LEAL, I. C. R.; NAKAMURA, C. V.; CORTEZ, D. A. G.; DA SILVA, E. A.; CABRAL, V. F.; CARDOZO-FILHO, L. Comparing Conventional and Supercritical Extraction of (–)-Mammea A/BB and the Antioxidant Activity of Calophyllum brasiliense Extracts, Molecules, v. 18, p. 6215-6229, 2013.

GARCIA-SALAS, P. el al. Phenolic-compound-extraction systems for fruit and vegetable samples. Molecules, Switzerland, v. 15, p. 8813-8826, 2010.

GORINSTEIN, S.; MARTIN-BELLOSO, O.; KATRICH, E.; LOJEK, A.; ČÍŽ, M.; GLIGELMO-MIGUEL, N. et al. Comparison of the contents of the main biochemical compounds and the antioxidant activity of some Spanish olive oils as determined by four different radical scavenging tests. The Journal of Nutritional Biochemistry, v. 14, p. 154–159, 2003.

HIANE, P.A.; SILVA, V.C.F.; RAMOS-FILHO, M.M.; RAMOS, M.I.L.; CAMPOS, R.P. Caracterização química do palmito guariroba in natura e congelado. Ciência Rural, 41(6), 1082-1087, 2011.

HUANG Z, Shi X-H, Jiang W-J. Theoretical models for supercritical fluid extraction. J Chromatogr A. 2012;1250:2-26, doi:10.1016/j.chroma.2012.04.032

HERRERO, M.; CIFUENTES, A.; IBAÑEZ, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: plants, food-by-products, algae and microalgae, Food Chem. 98 (2006) 136–148

HENDERSON, A. 1995. The palms of the Amazon. Oxford University Press, New York.

HENDERSON, A.; FISCHER, B.; SCARIOT, A.; PACHECO, M. A.W.; PARDINI, R. Flowering phenology of a palm community in a central Amazon Forest. Brittonia, v. 52, p.149-159. 2000.

HENDERSON, A.; MEDEIROS - COSTA, J. T. de. Arecaceae. In: BARBOSA, M. R. de V. et al. (org.). Checklist das plantas do nordeste brasileiro: angiosperma e gymnospermas. Brasília, Ministério de Ciências e Tecnologia, 2006. p.33-34.

ILLÉS, V.; DAOOD, H.G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L.; Then, M.; Journal of Supercritical Fluids, 2000, 17, 177-186.

KAUFMANN, B.; CHRISTEN, P. Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction, Phytochemical analysis 2002.

KAMARIAH, L.; AZMI, A.; ROSMAWATI, A.; WAI CHING, M. G.; AZLINA, M. D.; SIVAPRAGASAM, A.; TAN, C. P.; LAI, O. M. Physico-chemical and quality characteristics of virgin coconut oil – A Malaysian survey. Journal Tropical Agriculture and Food Science, v. 36, n. 2, p. 1-10, 2008.

LORENZI, H.; SOUZA, H. M.; MADEIROS-COSTA, J. T.; CERQUEIRA, L. S. C. & FERREIRA, E.. Palmeiras Brasileiras e Exóticas Cultivadas. Nova Odessa, 2004. Editora Plantarum.

MACHADO, A. P. F., Extração de compostos bioativos do bagaço da amora-preta (Rubus spp.) utilizando líquidos pressurizados / Ana Paula da Fonseca Machado. – Campinas, SP [s.n.], 2014

MESOMOA, M. C.; CORAZZA, M. L.; NDIAYE, P. M.; SANTA, O. R. D.; CARDOZO-FILHO, L.; SCHEER, A. P. Supercritical CO₂ extracts and essential oil of ginger (Zingiber officinale R.):Chemical composition and antibacterial activity, Journal of Supercritical Fluids, v. 80, p. 44–49, 2013.

MITTERMEIER, R. A., P. R.; GIL, E. C. G. MITTERMEIER. 1997. Megadiversidad los países biológicamente más ricos del mundo. CEMEX. Mexico, MX.

MARTINS, R. C. Arecaceae (Palmae) no Distrito Federal, Brasil. 2000. Dissertação (Mestrado em Botânica). Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília, Brasília, 2000.

MARCATO, A. C.; PIRANI, J. R. Flora da Serra do Cipó, Minas Gerais: Palmae (Arecaceae). Boletim de Botânica da Universidade de São Paulo, São Paulo, v. 19, p. 45-54, 2001.

NOBLICK, L. R. Syagrus. The Palm Journal, Lawrence, v.126, p. 12-46, 1996.

NDIAYE, P. M. et al. Phase behavior of olive and soybean oils in compressed propane and n-butane. Brazilian Journal of Chemical Engineering. v. 23, n. 3, p. 405 - 415, 2006.

NUNES, H. F. Estudo fenológico e morfológico da palmeira guariroba (Syagrus oleracea (Mart.) Becc.) [manuscrito] / Hellen Fernanda Nunes. - 2010. xv, 64 f. il., figs, tabs

NOZAKI, V. T. Potencial Nutricional da amêndoa e da polpa da Guarirova, Syagrus oleracea (Mart.) Becc. 2012. 100 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

NUNEZ, C. V.; FACHIN-ESPINAR, M. T.; SOUZA, M. C. - Isolamento de 4-hidroxifenil-6-cafeoil-β-Lglicosídeo e β-sitosterol e avaliação das atividades antibacteriana, antioxidante e tóxica sobre Artemia salina de *Casearia Javitensis* - Revista Fitos, Rio de Janeiro, Vol, 10(3), 220-372, Jul-Set 2016 | e-ISSN: 2446-4775

OLIVEIRA N. A., dos Santos G. A. B., MAZALLI M. R., FUKUMASU H., de OLIVEIRA A. L. Babassu almonds oil extracted with alternative pressurized green solvents, its triacylglycerol prediction and β-sitosterol composition. J Food Process Eng. 13 June 2019 2019;42:e13139. https://doi.org/10.1111/jfpe.13139

PRONYK C., MAZZA G., Design and scale-up of pressurized fluid extractors for food and bioproducts, Journal of Food Engineering, Volume 95, Issue 2, 2009, Pages 215-226, ISSN 0260-8774, https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.06.002.

PESSOA, A. S. Extração do óleo da polpa de pequi (Caryocar coriaceum) utilizando propano subcrítico e cossolventes / Alcidênio Soares Pessoa; orientador, Marcelo Lanza; coorientadora, Gizelle Ângela Barroso Vieira. — Florianópolis, SC, 2013, 105 p.

PEDERSSETTI MM, PALÚ F, SILVA EA, ROHLING JA, CARDOZO-FILHO L, DARIVA C. Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. J. Food Eng. 2011;102:189-196.

RODRIGUES G.M., L. Cardozo-Filho, C. da Silva, Pressurized liquid extraction of oil from Soybean seeds, Can. J. Chem. Eng. 95 (2017) 2383–2389, http://dx.doi.org/10.1002/cjce.22922.

RAMOS, L.; KRISTENSON, E. M.; BRINKMAN, U. A. T. Current use of pressurised liquid extraction and subcritical water extraction in environmental analysis. Journal of Chromatography A, v. 975, n. 1, p. 3-29, 2002.

SILVA, R. B.; SILVA-JÚNIOR, E. V.; RODRIGUES, L. C.; ANDRADE, L. H. C.; SILVA, S. I. D. A.; HARAND, W.; OLIVEIRA, A. F. M. A comparative study of nutritional composition and potential use of some underutilized tropical fruits of Arecaceae. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 87, n. 3, p. 1701-1709, 2015.

SPOSITO, A.C. et al. IV Diretriz Brasileira sobre Dislipidemias e Prevenção da Aterosclerose: Departamento de Aterosclerose da Sociedade Brasileira de Cardiologia. Arquivos Brasileiros de Cardiologia, v.88, n.1, p.2-19, 2007. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci arttext&pid=S0066782X20070007000 01 &lng=pt&nrm=iso&tlng=pt

da SILVA, R.P.F.F.; ROCHA-SANTOS, T.A.P.; DUARTE, A.C. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds, Trends in Analytical Chemistry 76 (2016) 40–51.

de SOUZA, A.T.; BENAZZI, T.L.; GRINGS, M.B.; CABRAL, V.; DA SILVA, E.A.; CARDOZO-FILHO, L.; ANTUNES, O.A.C. Supercritical extraction process and phase equilibrium of Candeia (Eremanthuserythropappus) oil using supercritical carbon, Journal of Supercritical Fluids, v. 47, p. 182–187, 2008.

SOARES H. F., BRANDÃO M. M., ROYO V. A., NIPPES G. V., S. D'A., Spatial Distribution, Morphological Descriptors and Seed Biometry of Syagrus oleracea (Mart.) Becc. (Arecaceae): An Important Brazilian Cerrado Palm Journal of Agricultural Science; Vol. 11, No. 4; 2019 ISSN 1916-9752 E-ISSN 1916-9760

SILVA-CARDOSO, I. M. de A., de Souza, A. M., & Scherwinski-Pereira, J. E. (2017). *The palm tree Syagrus oleracea Mart. (Becc.): A review. Scientia Horticulturae*, 225, 65–73. doi:10.1016/j.scienta.2017.06.054

STEVANATO N., da SILVA C., Radish seed oil: Ultrasound-assisted extraction using ethanol as solvent and assessment of its potential for ester production, Industrial Crops and Products, Volume 132, 2019, Pages 283-291, ISSN 0926-6690, https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.032.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂–I modeling of extraction curves, Chemical engineering Sciense 49 (1994) 409–414.

SOVOVÁ, H., GALUSHKO, A. A., STATEVA, R. P., ROCHOVÁ, K., SAJFRTOVÁ, M., & BÁRTLOVÁ, M. (2010). Supercritical fluid extraction of minor components of vegetable oils: β-Sitosterol. Journal of Food Engineering, 101(2), 201–209. doi:10.1016/j.jfoodeng.2010.07.002

SANTOS JUNÍOR O. O., P.F. Montanher, E.G. Bonafé, I.N. Do Prado, S.A. Maruyama, M. Matsushita, J.V. Visentainer, A simple, fast and efficient method for transesterification of fatty acids in foods assisted by ultrasound energy, J. Braz. Chem. Soc. 25 (2014) 1712–1719, http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140166.

TAKEUCHI, T. M.; LEAL, P. F.; FAVARETO, R.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M.L.; ROSA, P.T.V.; MEIRELES, M. A. A. Study of the phase equilibrium

formed inside the flash tank used at the separation step of a supercritical fluid extraction unit, Journal of Supercritical Fluids, v. 43, p. 447–459, 2008.

WALTER, B. M. Fitofisionomia do bioma Cerrado: síntese terminológica e relações florísticas. 2006. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

WANG, W.; ZHAO, J.P.; WANG, Y.H.; SMILLIE, T.A.; LI, X.C.; KHAN, I.A. Diterpenoids from Casearia sylvestris. Planta Medica, Georg Thieme Verlag KG Stuttgart, n. 75, p.1436–1441, New York. 2009. ISSN 0032-0943. [CrossRef] [PubMed]