

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ederson Rossi Abaide

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA POLPA DE ABACATE UTILIZANDO GÁS
LIQUEFEITO DE PETRÓLEO PRESSURIZADO E DIÓXIDO DE
CARBONO SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTES**

Santa Maria, RS
2016

Ederson Rossi Abaide

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA POLPA DE ABACATE UTILIZANDO GÁS
LIQUEFEITO DE PETRÓLEO PRESSURIZADO E DIÓXIDO DE CARBONO
SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTES**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Marcio Antônio Mazutti

Santa Maria, RS
2016

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

ROSSI ABAIDE, EDERSON

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA POLPA DE ABACATE UTILIZANDO GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO PRESSURIZADO E DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTES / EDERSON ROSSI ABAIDE.- 2016.

61 p.; 30cm

Orientador: MARCIO ANTONIO MAZUTTI

Coorientadora: JULIANA ROSEMARA FELISBERTO DA SILVA

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, RS, 2016

1. EXTRAÇÃO 2. ÓLEO 3. ABACATE 4. FLUIDOS 5. PRESSURIZADOS I. ANTONIO MAZUTTI, MARCIO II. ROSEMARA FELISBERTO DA SILVA, JULIANA III. Título.

Ederson Rossi Abaide

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA POLPA DE ABACATE UTILIZANDO GÁS
LIQUEFEITO DE PETRÓLEO PRESSURIZADO E DIÓXIDO DE CARBONO
SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTES**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 15 de Fevereiro de 2016:

Marcio Antônio Mazutti, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Juliana Rosemara Felisberto da Silva, Dr. (UFSM)
(Co-orientador)

Giovani Leone Zobot, Dr. (UFSM)

Wagner Luiz Priamo, Dr. (IFRS)

Santa Maria, RS
2016

DEDICATÓRIA

Ao meu pai Silvio João Abaide, a minha mãe Cecília Margareth Rossi Abaide e ao meu irmão Anderson Rossi Abaide, que sempre me apoiaram e acreditaram nas minhas conquistas. Dedico também aos meus amigos Jucelino Medeiros Marques Junior e Cristiano Cabral Muller que também sempre me deram forças e acreditaram na minha capacidade desde os tempos de Iniciação Científica.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Silvio João Abaide, a minha mãe Cecília Margareth Rossi Abaide e ao meu irmão Anderson Rossi Abaide pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Ao meu orientador prof. Marcio Antonio Mazutti pela confiança e pela oportunidade de trabalhar ao seu lado.

A minha co-orientadora Juliana Rosemara Felisberto da Silva por sempre estar presente quando tinha minhas dúvidas.

À prof. Raquel Cristine Kuhn pela oportunidade de trabalhar em seus artigos e paciência de me instruir em dados momentos de dúvida no laboratório

Ao Prof. Edson Luiz Foletto, pelos conselhos de corredor e que ainda também me oportunizou trabalhar com ele e seus orientados em seus trabalhos, onde aprendi muito.

Ao Prof. Sérgio Luiz Jahn por ter me permitido ser banca, pela primeira vez, de um relatório de estágio, e ainda por permitir que eu me envolvesse em seus projetos.

Ao meu colega Jean Lucca Souza Fagundez que me ajudou muito com a parte de modelagem, sem ele essa parte não teria acontecido.

Ao meu colega Rafael Martins que se envolveu muito no trabalho, ajudando-me nos experimentos.

À iniciação científica Lucielle Nunes que sempre esteve presente, me auxiliando com alguns experimentos e a parte gráfica do artigo.

Ao meu amigo Eric da Cruz Severo, por me apoiar e ajudar nos trabalhos iniciais do grupo.

Ao meu amigo e ex-colega Leonardo Taschetto pela amizade desde os semestres iniciais da graduação.

Aos meus amigos Cristiano Cabral Muller e Jucelino Medeiros Marques Junior por me apoiarem e por sempre estarem sempre presentes nos momentos difíceis e nos momentos bons.

Ao meu amigo Bruce Lied Padilha pelas conversas e conselhos ao longo desses anos.

Aos demais colegas do programa por sempre estarem presentes e por propiciarem um ambiente agradável de trabalho.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria, do qual propiciou meu desenvolvimento como pesquisador ao oportunizar-me o mestrado.

“A persistência é o caminho do êxito”

(Charles Chaplin)

RESUMO

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA POLPA DE ABACATE UTILIZANDO GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO PRESSURIZADO E DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTES

AUTOR: Ederson Rossi Abaide
ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcio Antônio Mazutti

Neste trabalho, dois diferentes solventes foram utilizados para a extração, dióxido de carbono (CO_2) no estado supercrítico e gás liquefeito de petróleo (GLP) pressurizado. A finalidade do trabalho foi extrair o óleo da polpa de abacate seca, comparando esses dois solventes com relação ao rendimento da extração, o tempo no qual o processo ocorre, a adequação do ajuste do modelo proposto às cinéticas plotadas e à qualidade do óleo obtido, sendo o último avaliado por meio da análise da atividade antioxidante e da análise em cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas. Foram utilizados dois planejamentos experimentais, um para cada solvente, tendo como variáveis a pressão e a temperatura, com dois níveis (-1 e +1) e triplicata do ponto central (2^2+3 ponto central), tendo como resposta o rendimento na extração de óleo. A construção dos perfis cinéticos de extração também foi nas condições de pressão e temperatura estabelecidas no planejamento, sendo que para a extração com CO_2 supercrítico a pressão variou na faixa de 15 a 25 MPa e a temperatura variou entre 313 a 353 K. Já para a extração com GLP pressurizado, a pressão e temperatura variaram na faixa de 0,5 a 2,5 MPa e 293 e 313 K, respectivamente. Foi possível observar redução significativa no tempo de extração utilizando GLP como solvente quando comparado com CO_2 , e ainda um melhor rendimento na extração (57,95%) para o GLP e (39,76%) para o CO_2 em suas melhores condições de extração testadas. Com relação à modelagem, pode-se observar a adequação do modelo de Sovová aos perfis cinéticos de extração, por meio do ajuste e dos parâmetros cinéticos obtidos.

Palavras-chave: Óleo da polpa de abacate. Extração. Dióxido de Carbono. Gás liquefeito de petróleo.

ABSTRACT

EXTRACTION OF AVOCADO PULP OIL USING PRESSURIZED LIQUEFIED PETROLEUM GAS AND SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE AS SOLVENTS

AUTHOR: Ederson Rossi Abaide
ADVISOR: Prof. Dr. Marcio Antônio Mazutti

In this work two different solvents were used for extraction, carbon dioxide (CO₂) in the supercritical state and pressurized liquefied petroleum gas (LPG). The purpose was to extract the oil from the dried avocado pulp comparing these two solvents regarding yield, the time at which the process occurs, adequacy of adjustment of the proposed model to plotted kinetic and the quality of the product obtained by the analysis of their antioxidant activity and gas chromatography analysis coupled with mass spectrometry. Two experimental designs were used, one for each solvent, having as variables the pressure and the temperature with two levels (-1 and +1), and triplicate of the central point (2² + 3 central point), with response the extraction yield of oil. The construction of the kinetic extraction profiles based on the pressure and temperature conditions of experimental design. For the extraction with supercritical CO₂ pressure varied in the range of 15 to 25MPa and the temperature ranged from 313 to 353 K, while for extraction with pressurized LPG, pressure and temperature ranged from 0.5 to 2.5 MPa and 293 and 313 K, respectively. It was possible to observe a significant reduction in extraction time using LPG as a solvent, when compared with CO₂, and even better extraction yield (57.95%) for LPG and (39.76%) for CO₂ in their best extraction conditions experienced. With regard to modeling, it can be seen the appropriateness of the model Sovová the kinetic extraction profiles by means of the adjustment and the kinetic parameters obtained.

Keyword: Avocado Pulp Oil. Extraction. Carbon dioxide. Liquefied petroleum gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Partes constituintes do fruto do abacateiro.....	17
Figura 2 .Diagrama de fase de uma substância pura.....	22
Figura 3. Cinética de extração para o óleo da polpa de abacate utilizando CO ₂ supercrítico, como solvente.....	27

ARTIGO

Figure 1. Experimental module of extraction for SFE-CO ₂ and compressed LPG.....	35
Figure 2. Pareto diagrams showing the effect of processes variables (temperature and pressure) using SFE-CO ₂ and compressed LPG.....	43
Figure 3. Experimental and modeled kinetic curves for the extraction of avocado pulp oil with supercritical carbon dioxide as solvent.....	45
Figure 4. Experimental and modeled kinetic curves for the extraction of avocado pulp oil with liquefied petroleum gas as solvent.....	46
Figure 5. Antioxidant activity in avocado pulp oil extracted with compressed LPG and SFE-CO ₂	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração de ácidos graxos no óleo da polpa de abacate da variedade Fortuna.	18
Tabela 2. Composição dos esteróis na fração insaponificável de óleos de abacate de diferentes variedades expressos em g/100g de esteróis totais.	19
Tabela 3. Porcentagem da atividade antioxidante (AA %) das amostras de óleo de abacate para diferentes diluições de óleo em acetato de etila.	20
Tabela 4. Comparação entre as propriedades características de gases, líquidos e fluidos supercríticos.	23
Tabela 5. Propriedades críticas de solventes que podem ser utilizados na extração supercrítica.	24

ARTIGO

Table 1 Composition of avocado pulp.	41
Table 2. Experimental conditions and results from avocado pulp oil extraction using SFE-CO ₂ and compressed LPG.	41
Table 3. Adjustable parameters for Sovová's model.	47
Table 4. Concentrations of biocompounds (relative area in U.A) found in avocado dried pulp oil obtained by compressed LPG and SFE-CO ₂	50
Table 5. Concentrations of FAME (% normalized peak area) found in avocado dried pulp oil obtained by compressed LPG and SFE-CO ₂	50

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO	13
1.1 INTRODUÇÃO	13
1.2 OBJETIVOS	15
1.2.1 Objetivo geral.....	15
1.2.2 Objetivos específicos	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 O ABACATE.....	16
2.2 O ÓLEO DE ABACATE.....	17
2.3 INSAPONIFICÁVEIS DO ÓLEO DE ABACATE.....	18
2.4 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE.....	19
2.5 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO	20
2.5.1 Extração supercrítica	21
2.5.2 Extração com líquidos pressurizados.....	25
2.6 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO	27
2.7 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	28
2.8 CONSIDERAÇÕES A CERCA DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE ABACATE	30
3 ARTIGO	31
4 CONCLUSÕES GERAIS	55
5 SUGESTOES PARA FUTUROS TRABALHOS	55
6 REFERENCIAS	56

1 APRESENTAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

O abacateiro é uma árvore pertencente à família da *laureaceas*, gênero *Persea*, é uma planta originária da América Central, cultivada em regiões tropicais e subtropicais. O maior cultivo concentra-se no México e na América do Sul. A produção mundial de abacate em 2011 foi de 4,4 milhões de toneladas, sendo o México responsável por 25% do total, seguido do Chile com 8,3 % (SOUZA, 2008; FAO, 2013). O Brasil é o nono produtor mundial, com produção nacional em 2011 de 160,4 mil toneladas colhidas em 10,75 mil hectares. O abacate é a décima sétima fruta mais produzida no país, o que demonstra o grande potencial do Brasil neste cultivo (IBRAF, 2013).

Um grande número de variedades de abacate é encontrado nas diversas regiões do território nacional, sendo a composição química muito variável. Frutos, como o abacate, que apresentam altos teores de lipídios na polpa constituem matéria prima importante para a obtenção de óleo.

O óleo proveniente da polpa do abacate destaca-se pela excelente qualidade nutricional. Alguns estudos apontam que o óleo é rico em fitonutrientes, substâncias naturais das plantas que além de funcionar como nutrientes, também agem como antioxidantes. Esses fitonutrientes presentes são o β -sitosterol e a glutatoína. O β -sitosterol age na redução dos níveis de colesterol, e a glutatoína funciona como antioxidante, neutralizando a ação de radicais livres, os quais vêm sendo apontados como um dos fatores responsáveis ao desenvolvimento de doenças cardiovasculares e câncer (SILVA, 2008).

O óleo de abacate se assemelha muito com o óleo de oliva por suas propriedades físico-químicas, principalmente pela composição de seus ácidos graxos, predominando em ambos o ácido oleico. O óleo de abacate pode ser consumido puro, como substituto ao óleo de oliva, ou utilizado misturado ao mesmo. Outra característica importante desse fruto para a alimentação é o alto teor de insaponificáveis (1-4%), quando comparado com óleos comestíveis comuns (SILVA, 2008). No abacate, os esteróis constituem o grupo predominante dentre os insaponificáveis, sendo que o constituinte principal é o β -sitosterol (LAW, 2000).

Além das propriedades citadas, o óleo de abacate apresenta outras propriedades importantes para a indústria farmacêutica, tais como: facilidade de absorção cutânea; veículo de substâncias medicinais; poder de absorção de perfumes; e ampla capacidade de formação de emulsões.

O óleo de abacate é extraído por diversos processos, sendo a extração com solvente orgânico e a prensagem mecânica os mais utilizados pela indústria. A extração por solvente tem vários inconvenientes, como custo de capital e equipamentos de altas despesas operacionais, além da produção de solventes residuais associados ao óleo e à farinha (PETROVIC, et al., 2004) Processos mais eficientes e com menor impacto ambiental vem sendo estudados, como o utilizados por BOTHA (2004), PENEDO (2007) e BARROS (2015) que utilizaram extração supercrítica utilizando dióxido de carbono (ESC-CO₂) para obter óleo da polpa de abacate.

A ESC-CO₂ é considerada ideal para extração de óleos e alternativa ambientalmente segura quando comparada aos métodos tradicionais, sendo ainda vantajosa, pois há o aumento da seletividade e da automaticidade, tendo como resultados extratos livres de solventes residuais (WANG, et al., 2008; ISMAIL, et al., 2010; ROSEIRO, et al., 2013). O CO₂ é o solvente mais utilizado na ESC, pois permite ser operado em condições supercríticas a pressões relativamente baixas e temperaturas próximas a ambiente (T_c = 31,1°C; P_c = 73,8 bar). Além disso, o CO₂ é reconhecido como seguro (MANTELL, et al., 2013), é inerte, não tóxico e não inflamável, e está facilmente disponível com elevada pureza e baixo custo (POULIOT, et al., 2014; BRUNNER, 2005).

Há na literatura a extração de compostos bioativos de matrizes vegetais utilizando propano subcrítico (MESOMO, et al., 2012; HAMDAN, et al., 2008). Os trabalhos de HAMDAN, et al, (2008); FREITAS, et al, (2008); RIBAS, et al, (2014) mostraram que as extrações utilizando propano apresentam maior rendimento e seletividade, menor tempo de extração e menor consumo de solvente, comparados com os que utilizam ESC-CO₂. SOARES (2015) pesquisou a extração de óleo do farelo de arroz utilizando o Gás liquefeito de Petróleo (GLP) pressurizado, que é uma mistura majoritária de propano e n-butano amplamente utilizada como combustível para aparelhos de aquecimento e no cozimento de alimentos. Foram obtidos resultados satisfatórios, principalmente com relação ao tempo de extração, o que cria uma interessante alternativa ao propano, uma vez que o GLP apresenta menor custo e está facilmente disponível (SILVA, et al., 2013).

Dessa forma há o interesse em estudar maneiras de otimizar o processo de extração supercrítica do óleo de abacate e ainda verificar a utilização do GLP pressurizado como novo

solvente a ser proposto, tendo como base que a extração de óleo da polpa do abacate utilizando GLP pressurizado não foi encontrada na literatura.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo geral avaliar os processos de extração de óleo da polpa de abacate da variedade Fortuna utilizando CO₂ supercrítico e Gás liquefeito de petróleo pressurizado, comparando os mesmos e avaliando o rendimento de cada, com relação ao processo Soxhlet, método oficial da literatura.

1.2.2 Objetivos específicos

- Realizar extração de óleo da polpa de abacate utilizando Soxhlet;
- Otimizar as condições de pressão e temperatura no processo de extração utilizando CO₂ supercrítico em escala laboratorial por meio da análise da cinética e rendimento de extração;
- Otimizar as condições de pressão e temperatura no processo de extração utilizando GLP pressurizado em escala laboratorial por meio da análise da cinética e rendimento;
- Realizar análise cromatográfica e a avaliação da atividade antioxidante dos extratos obtidos;
- Através dos perfis cinéticos obtidos e de determinados parâmetros cinéticos, realizar estudo dos perfis cinéticos e a modelagem dos dados obtidos nos diferentes processos de extração.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

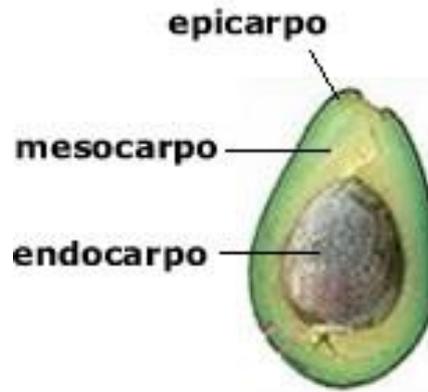
2.1 O ABACATE

O abacate é um dos frutos mais vendidos no mundo, dependendo da região onde é cultivado, esse recebe um preparo diferente antes de ser consumido. No Brasil, normalmente é utilizado em pratos doces, vitaminas ou sorvetes, porém pode ser utilizado em pratos salgados como o guacamole (OLIVEIRA, et al., 2003). Há um grande número de variedades de abacate nas diversas regiões do território nacional e internacional, cujos frutos apresentam composição química muito variável (SOARES, et al., 2004).

Com relação a sua composição, o teor de proteína na polpa do abacate varia de 1 a 2%, o teor de óleo de 5 a 35% e o teor de açúcar é de 3 a 8%, demonstrando que é um alimento completo. Além disso, contém diversos sais minerais e vitaminas, o que justifica plenamente a expansão do seu consumo. Esteróis, álcoois, tocoferóis e carotenos também estão presentes no fruto. Alguns estudos indicam que o abacate pode trazer benefícios à saúde, pois a maior parte da gordura do mesmo é monoinsaturada. Esse tipo de gordura ajuda a diminuir os níveis de colesterol total, LDL colesterol (mau colesterol) e triacilgliceróis, além de aumentar os níveis de HDL colesterol (bom colesterol) (SALGADO, 2005).

Devido às alterações sofridas pelo fruto durante o processo de maturação, pouco óleo é encontrado na polpa do abacate ainda verde, apresentando maiores concentrações de óleo quando o fruto se encontra maduro (MOSTERT, et al., 2007). Os fatores climáticos que afetam o abacateiro são a temperatura, a luminosidade, a precipitação pluviométrica, os ventos e a umidade do ar. São também importantes as informações relacionadas com as exigências nutricionais, capacidade de conservação, alternância de produção e época de produção (RAMOS e SAMPAIO, 2008). Os frutos diferenciam-se pelo tamanho, cor, forma, casca, polpa e semente, dependendo das variedades. A Figura 1 demonstra os constituintes morfológicos do abacate.

Figura 1. Partes constituintes do fruto do abacateiro.



Fonte: www.escolakis.uol.com, acesso, 07 de janeiro de 2016.

A variedade Fortuna é dentre as produzidas no mercado interno brasileiro a de melhor aceitação, é uma planta de origem antilhana, são frutos grandes com peso médio de 0,6-1 kg. O fruto dessa variedade tem formato periforme, a coloração da casca é verde musgo com poucas rugas e a polpa é amarela-esverdeada, apresentando boa qualidade nutricional, sabor levemente adocicado e baixo teor calórico quando comparado à outras variedades (TANGO, et al., 2004). A quantidade de óleo presente, tanto na polpa quanto na semente desta variedade, faz com que ela seja interessante para os estudos de extração de óleo.

2.2 O ÓLEO DE ABACATE

O óleo de abacate é rico em vitaminas E e C, que são potentes antioxidantes, protegendo os tecidos do corpo dos radicais livres. Contém vitaminas A e do complexo B, essencial para o desenvolvimento saudável de células e tecidos (SALGADO, 2005). É extraído quando os frutos estão maduros, situação em que apresentam teores mais elevados de óleo. À medida que o teor de óleo da polpa do abacate aumenta, o teor de água diminui, sendo o principal obstáculo para obtenção de óleo, o teor de umidade, pois afeta no rendimento da extração (TANGO, et al., 2004).

O óleo de abacate é muito semelhante ao óleo de oliva por ser extraído da polpa dos frutos e pela similaridade de suas propriedades físico-químicas. Esses óleos são ricos em ácidos graxos ômega nove, que em algumas pesquisas apresentam efeitos benéficos para a saúde do consumidor, principalmente com relação a doenças cardiovasculares (SALGADO, 2005).

A alimentação rica em ácidos graxos monoinsaturados como o ácido oleico auxilia na diminuição plasmática das lipoproteínas de baixa densidade (LDL), sem redução das lipoproteínas de alta densidade (HDL), com redução do risco de doenças cardiovasculares (SALGADO, 2005)

Com relação à composição química, os principais ácidos graxos presentes no óleo de abacate proveniente da variedade Fortuna são oleico, palmítico, linoleico e palmitoleico (MASSAFERA, et al., 2010), que pode ser observado de acordo com a Tabela 1 que apresenta o perfil de ácidos graxos encontrado no óleo de abacate.

Ainda pode se avaliar a qualidade de um óleo vegetal por diferentes parâmetros físicos e químicos que dependem tanto da espécie que lhe deu origem, como das condições de cultivo e clima (SHAHDI, 2005).

Tabela 1. Concentração de ácidos graxos no óleo da polpa de abacate da variedade Fortuna.

<i>Ácidos Graxos</i>	<i>g/100g de óleo</i>
<i>Mirístico</i>	<i>1,1 ± 0,3</i>
<i>Miristoleico</i>	<i>1,2 ± 0,5</i>
<i>Palmitico</i>	<i>20,7 ± 1,3</i>
<i>Palmitoleico</i>	<i>11,2 ± 2,9</i>
<i>Estearico</i>	<i>0,1 ± 0,2</i>
<i>Oleico</i>	<i>50,3 ± 4,5</i>
<i>Linoleico</i>	<i>13,4 ± 4,2</i>
<i>Linolênico</i>	<i>1,7 ± 1,2</i>

Fonte: (MASSAFERA, et al., 2010)

2.3 INSAPONIFICÁVEIS DO ÓLEO DE ABACATE

Os insaponificáveis são definidos como substâncias que estão contidas nos óleos de origem vegetal e animal, insolúveis em água e não susceptíveis a reação de saponificação. A fração insaponificável tem um valor comercial agregado de enorme interesse, devido as suas conhecidas propriedades medicinais e cosmetológicas. O componente predominante nos insaponificáveis do abacate é o grupo de esteróis, sendo o responsável por 80% dessa fração o

β -sitosterol (TANGO, et al., 2004). Há também outros esteróis presentes, como o campesterol, estigmasterol e colesterol, que implicam uma elevada atividade antioxidante, aumentando o seu valor comercial.

O β -sitosterol é o principal esterol presente nos alimentos, principalmente no abacate, e é extraído dos óleos vegetais. A sua esterificação, que forma o éster de sitosterol, melhora a solubilidade deste composto, possibilitando sua adição em alimentos, de forma que quantidade suficiente de esteróis fique disponível, sem causar problemas com a solubilidade das vitaminas (LOTTEMBERG, 2002). A Tabela 2 mostra a composição da fração insaponificável do óleo de abacate para as variedades Margarida, Fuerte e Waldin

Tabela 2. Composição dos esteróis na fração insaponificável de óleos de abacate de diferentes variedades expressos em g/100g de esteróis totais.

<i>Componentes da fração esterólica</i>	<i>Variedades abacate</i>		
	<i>Margarida</i>	<i>Fuerte</i>	<i>Waldin</i>
<i>Colesterol</i>	0,3	1,8	2,3
<i>Campesterol</i>	6,6	6,3	4,9
<i>Estigmasterol</i>	1,5	0,8	1,1
<i>β-Sitosterol</i>	71,8	8,7	83,7
<i>Delta-5-avenasterol</i>	7	1,8	5,8

Fonte: (DANIELI, 2006)

2.4 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Compostos antioxidantes são substâncias, naturais ou sintéticas, que são benéficas à saúde protegendo as células do organismo contra danos causados por radicais livres e espécies reativas de oxigênio (BAJEROVÁ, et al., 2014). As indústrias de alimentos utilizam também os antioxidantes para evitar a deterioração dos produtos e manter o valor nutricional. Como há aumento da preocupação com relação à segurança dos antioxidantes sintéticos, vem crescendo o interesse na identificação de antioxidantes naturais eficazes e econômicos. Extratos de frutas, vegetais e cereais são subprodutos industriais que são ricos em antioxidantes, como por exemplo ácido ascórbico, tocoferóis, carotenoides e em composto fenólicos (WOLFE, et al., 2003).

Os antioxidantes são conhecidos pela ação em diferentes níveis do processo de oxidação envolvendo moléculas de lipídios. Podem agir diminuindo a concentração de

oxigênio, interceptando o oxigênio singlete, evitando a fase de iniciação da oxidação pelo sequestro de radicais hidroxil, quelando íons metálicos, decompondo produtos primários a compostos que não são radicais (SHAHIDI, 2005).

O óleo de abacate um óleo vegetal rico em antioxidantes naturais. Um deles é a vitamina E, substância lipossolúvel e existente na natureza como tocoferóis e tocotrienóis, em quatro diferentes formas, sendo o α -tocoferol a forma antioxidante mais ativa e amplamente distribuída nos tecidos e no plasma (DANIELI, 2006).

O ensaio com 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH) é o mais amplamente utilizado para a determinação da capacidade antioxidante em diferentes óleos vegetais e envolve o mecanismo de transferência de elétrons e marginalmente o de transferência de átomo de hidrogênio, e baseia-se na determinação da capacidade dos antioxidantes, presentes na amostra e no padrão, em reduzir o radical DPPH (CASTELO-BRANCO e TORRES, 2011).

No trabalho de ROCHA, et al (2014) foi avaliada a atividade antioxidante em 4 amostras de óleo de abacate. A mesma definiu o acetato de etila como solvente para a diluição do óleo, quando comparou o com metanol e etanol. A Tabela 3 mostra os valores obtidos para atividade antioxidante para quatro amostras de óleo de abacate obtidas de diferentes marcas comerciais, distribuidoras de produtos naturais.

Tabela 3. Porcentagem da atividade antioxidante (AA %) das amostras de óleo de abacate para diferentes diluições de óleo em acetato de etila.

<i>Amostras</i>	<i>AA%</i>			
	<i>80 mg/mL</i>	<i>800 mg/mL</i>	<i>2.000 mg/mL</i>	<i>8000 mg/mL</i>
<i>A1</i>	<i>1 %</i>	<i>7 %</i>	<i>50 %</i>	<i>52 %</i>
<i>A2</i>	<i>1 %</i>	<i>8 %</i>	<i>91 %</i>	<i>94 %</i>
<i>A3</i>	<i>2 %</i>	<i>24 %</i>	<i>93 %</i>	<i>95 %</i>
<i>A4</i>	<i>4 %</i>	<i>22 %</i>	<i>92 %</i>	<i>93 %</i>

Fonte: (ROCHA, et al., 2014)

2.5 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO

Diversos processos extrativos são realizados para a obtenção de óleo da polpa de abacate. Há, no entanto, diversas pesquisas buscando maneiras alternativas aos processos convencionais. Outro fator importante a ser apontado com relação à extração é a otimização

desses métodos e busca por novas alternativas tendo como objetivo o aumento da viabilidade técnica e econômica.

Jimenez e colaboradores efetuaram a extração do óleo de abacate empregando éter e hexano como solventes, após a secagem da polpa empregando um forno de micro-ondas e um forno elétrico (JIMENEZ, et al., 2001). Observou-se que em ambos os procedimentos, a recuperação da extração foi maior que 80% e que ainda não foi observada alteração nas características físico-químicas do óleo extraído.

Outro trabalho com ênfase na recuperação, foi o realizado por ROJAS, et al (2007), que submeteram uma amostra de polpa de abacate à hidrólise enzimática por duas horas a 40°C, seguido pela prensagem hidráulica à uma pressão de 100 kgf/cm². Os mesmos relataram uma recuperação de 80% de óleo puro.

2.5.1 Extração supercrítica

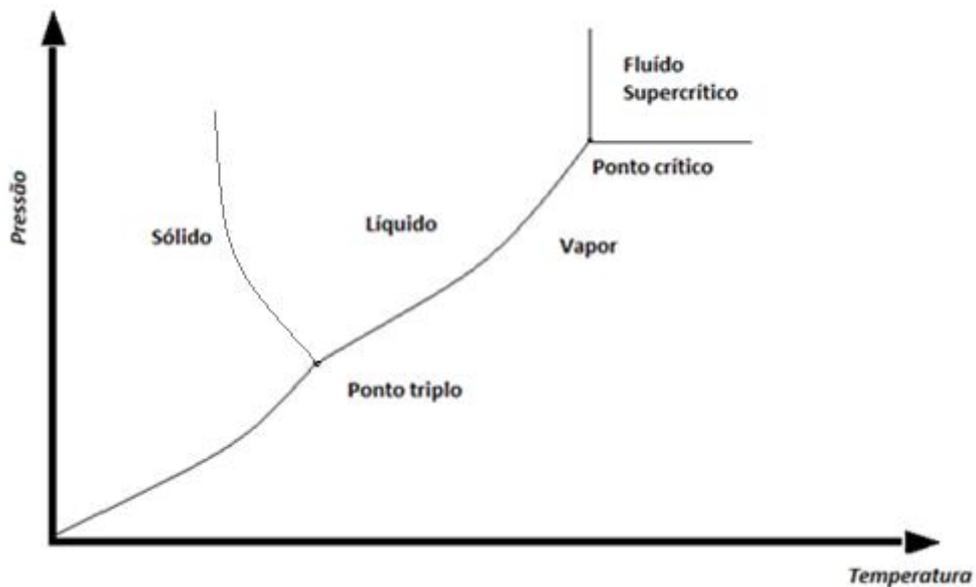
A intensa busca por tecnologias ecologicamente corretas tem impulsionado estudos e aplicações industriais de tecnologias envolvendo fluidos supercríticos, uma vez que a maioria de suas aplicações pode utilizar como solventes substâncias inofensivas ao meio -ambiente e à saúde humana (PERRUT, 2000).

As pesquisas de extração com fluidos supercríticos se originaram na Alemanha, onde as primeiras indústrias foram instaladas. A descafeinização de café foi a primeira aplicação desta tecnologia. Dentro da indústria alimentícia a tecnologia supercrítica vem sendo utilizada há mais de 30 anos. Algumas aplicações são na descafeinização de café e chá, produção de extrato de lúpulo, obtenção de extratos de plantas aromatizantes e condimentares, extração e fracionamento de óleos comestíveis, remoção de gordura de alimentos, remoção de álcool de bebidas como vinho e cerveja, enriquecimento de vitaminas provenientes de matrizes biológicas e remoção de contaminantes (BRUNNER, 2005).

A tecnologia supercrítica foi utilizada pela primeira vez com intuito de processar óleos comestíveis e seus compostos no início dos anos de 1970 (BRUNNER, 2005). Atualmente, a extração com fluido supercrítico tem sido industrialmente utilizada na obtenção de diferentes produtos como, por exemplo, na obtenção de extratos de plantas para fins cosméticos, pela empresa Agrisana na Itália, na extração de óleos essenciais de plantas, pela empresa The Herbarie nos Estados Unidos, e na produção de tabaco sem nicotina, pela empresa Philip Morris nos Estados Unidos (MANTELLI, et al., 2013) .

Um fluido supercrítico é definido como um fluido denso não condensável. Ele atinge o estado supercrítico ao final da curva de equilíbrio líquido-vapor, quando sua temperatura e pressão excedem os valores críticos. Nesta condição apenas uma fase existe, sendo que as propriedades da fase vapor e da fase líquida se fundem. No estado supercrítico a substância adquire um comportamento intermediário entre gás e líquido (BRUNNER, 2005). A Figura 2 apresenta o diagrama de fases de uma substância pura. A temperatura crítica (T_c) é considerada como a temperatura máxima, na qual o gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão, e a pressão crítica (P_c) com a pressão máxima, na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura, o valor para cada uma destas variáveis é dado no ponto crítico.

Figura 2. Diagrama de fase de uma substância pura.



Adaptado de: (BRUNNER, 2005).

Advém, a partir de suas propriedades intermediárias entre gás e líquido, um grande interesse em extração com fluido supercrítico (MANTELL, et al., 2013). Os fluidos supercríticos têm como característica baixa viscosidade e alta capacidade de difusão, apresentando propriedades de transporte melhores que os líquidos, permitindo elevadas taxas de extração. A Tabela 4 apresenta algumas propriedades características de gases, líquidos e fluidos supercríticos.

Tabela 4. Comparação entre as propriedades características de gases, líquidos e fluidos supercríticos.

Propriedades físicas	Gás	Fluído supercrítico		Líquido
	(1 atm, 15 - 30°C)	T_c, P_c	$T_c, 4xP_c$	15 - 30°C
<i>Coefficiente de difusão (cm²/s)</i>	0,1-0,4	$0,7 \times 10^{-3}$	$0,2 \times 10^{-3}$	$(0,2-2) \times 10^{-5}$
<i>Viscosidade (g/cm.s)</i>	$(1-3) \times 10^{-4}$	$(1-3) \times 10^{-4}$	$(3-9) \times 10^{-4}$	$(0,2-3) \times 10^{-2}$
<i>Densidade (g/L)</i>	$(0,6-2) \times 10^{-3}$	0,2 -0,5	0,4 -0,9	0,6 - 1,6

Fonte: (TZIA, et al., 2003).

A solubilidade de extratos no fluido supercrítico é função da densidade do solvente e da pressão de vapor do soluto, que está relacionada ao poder de solvatação. Para pressões supercríticas mais baixas, próximas ao ponto crítico, a solubilidade dos compostos diminui com o aumento da temperatura, uma vez que a densidade do fluido diminui. No entanto, em pressões mais elevadas a mudança da densidade com a temperatura é mais moderada, sendo a pressão de vapor do soluto o fator dominante. Assim, o aumento da temperatura aumenta a pressão de vapor do soluto, resultando no aumento da solubilidade dos compostos (BRUNNER, 2005).

Em comparação com os solventes líquidos, utilizados no processo de extração convencional, o fluido supercrítico apresenta baixa viscosidade, difundindo-se facilmente na matriz sólida, e baixa tensão superficial, permitindo penetração rápida do solvente no sólido e, conseqüentemente, aumentando a eficiência da extração (POULIOT, et al., 2014).

Pode ser avaliada em um processo qual a melhor opção de fluido a ser utilizado como solventes em estado supercrítico. Podem ser utilizados diversos solventes como hexano, pentano e butano, óxido nitroso, dióxido de carbono, hexafluoreto de enxofre e hidrocarbonetos fluorados. Dentre estes, o dióxido de carbono (CO₂) é o mais popular solvente supercrítico porque ele é seguro, facilmente disponível e tem baixo custo (REVERCHON, et al., 2006). Na tabela 5 é possível verificar algumas condições de pressão e temperatura críticas para diferentes fluidos.

Tabela 5. Propriedades críticas de solventes que podem ser utilizados na extração supercrítica.

<i>Solvente</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Pressão (Bar)</i>
<i>Dioxido de carbono</i>	<i>31,1</i>	<i>73,76</i>
<i>Etano</i>	<i>32,3</i>	<i>48,84</i>
<i>Etanol</i>	<i>240,75</i>	<i>61,4</i>
<i>Etileno</i>	<i>9,3</i>	<i>50,36</i>
<i>Propano</i>	<i>96,7</i>	<i>42,45</i>
<i>Propileno</i>	<i>91,9</i>	<i>46,2</i>
<i>Ciclohexano</i>	<i>289</i>	<i>48,94</i>
<i>Benzeno</i>	<i>318,6</i>	<i>41,14</i>
<i>Tolueno</i>	<i>28,9</i>	<i>39,21</i>
<i>Clotrifluormetano</i>	<i>198,1</i>	<i>44,7</i>
<i>Amônia</i>	<i>132,5</i>	<i>112,77</i>
<i>Água</i>	<i>374,2</i>	<i>220,48</i>

Fonte: (DIEHL, 2008).

Na análise dos valores de pressão e temperatura crítica de diferentes solventes, nota-se que existem substâncias que possuem condições muito brandas de operação, como o etano e etileno. Entretanto, desvantagens como ser reativo, caro, pouco disponível e deixar resíduos após o processo, fazem do dióxido de carbono a melhor opção (DIEHL, 2008).

Outra vantagem é que o CO₂ é gasoso à temperatura e pressão ambiente, o que torna muito simples a recuperação do extrato livre de solvente. Além disso, a extração com CO₂ supercrítico pode ser conduzida em temperaturas amenas, o que permite a extração de compostos termolábeis ou facilmente oxidáveis (HERRERO, et al., 2010). Os extratos obtidos via extração com CO₂ supercrítico são geralmente reconhecidos como seguros (Generally Recognised as Safe – GRAS) para serem usados na produção de alimentos.

No processo de extração, vários fatores interferem no rendimento final, como o tamanho das partículas da matriz vegetal. Como uma tendência geral, a redução do tamanho das partículas gera aumento do rendimento de extração. Partículas de menor tamanho facilitam o acesso do solvente de extração até o soluto, reduzindo as limitações de transferência de massa. Isso é provavelmente, associada a uma quebra mais intensa da parede celular e o rompimento da parede celular, o que facilita a difusão do soluto (LAROZE, 2010). Os óleos são armazenados dentro de vesículas celulares. Após a moagem, estas vesículas podem ser danificadas levando à liberação mais rápida desses solutos. Assim, quanto mais as

vesículas são danificadas, mais acessível o soluto fica para o dióxido de carbono supercrítico, levando a maior rendimento de extração (MHEMDI, 2011).

Outro fator que influencia no rendimento da extração é o tipo de matriz envolvida. Estudos comparativos de diferentes procedimentos de secagem das matrizes vegetais mostraram que o melhor rendimento do soluto em estudo é obtido a partir da matriz seca naturalmente (exposição ao ar), enquanto que o material seco em estufa fornece menor rendimento. Análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a amostra seca em estufa tem uma película superficial sólida que contrasta com a superfície porosa das matrizes secas ao ar (MOLYNEUX, et al., 2008).

A quantidade de água disponível presente no substrato também pode influenciar no rendimento final do processo de extração. SAHENA (2009) reportou que o alto teor de umidade reduz o contato da matriz com CO₂, devido à consistência pastosa que a amostra apresenta, e nesses casos a umidade atua como barreira para a difusão na amostra, assim como para a difusão de lipídeos para fora desta. Tem sido demonstrado o aumento da recuperação lipídica com a diminuição do conteúdo de umidade em amostras úmidas tais como a carne e de peixe. Assim, amostras com alto teor de umidade são geralmente liofilizadas antes da extração com CO₂ supercrítico para melhorar a sua eficiência.

MOSTERT, et al (2007) estudaram a extração de óleo da polpa de abacate utilizando dióxido de carbono supercrítico a 37°C e 350 bar, com vazão de 1,7 mL/min. Os mesmos avaliaram o efeito do estado de maturação do fruto e do preparo da amostra na etapa de remoção da umidade, testando a condição da amostra seca em estufa (80°C) e liofilizada. Os rendimentos obtidos para o fruto maduro nas condições, seco em estufa e no liofilizado, foram de 60,4 e 64,8% respectivamente.

No trabalho de DUQUE, et al (2012) foi comparado o processo de extração do óleo da polpa de abacate utilizando CO₂ supercrítico (40 °C e 250 bar) como solvente, com prensagem a frio e a extração com solvente orgânico (hexano, 45 °C). Os resultados obtidos para extração com fluido supercrítico, prensagem a frio e utilizando solvente orgânico foram, 18,9%, 16,5% e 17,11%, respectivamente.

2.5.2 Extração com líquidos pressurizados

Com base nos processos que utilizam extração supercrítica, tem crescido o interesse no estudo de fluidos que em condições mais brandas de pressão e temperatura alcancem rendimentos satisfatórios, levando em consideração a qualidade do óleo extraído, rendimento

e a eficiência do processo. Alguns estudos utilizam n-butano e propano líquidos como alternativas aos processos tradicionais, devido as suas propriedades físico-químicas ideais para extração (YANG, et al., 2004). O propano não deixa resíduo tóxico e tem alto poder de solvatação (SPARKS, et al., 2006). As pressões envolvidas na extração de óleo utilizando propano são mais baixas do que aquelas na extração de óleo vegetais com CO₂ supercrítico, e a solubilidade de óleos vegetais em CO₂ supercrítico é baixa se comparada à solubilidade em propano, pois o propano líquido ou pressurizado é completamente miscível no óleo à temperatura ambiente. A extração com propano tem mostrado importantes benefícios quando comparada à extração supercrítica como, por exemplo, maior rendimento e seletividade, menor tempo de extração e menor consumo de solvente (HAMDAN, et al., 2008; FREITAS, et al., 2008; RIBAS, et al., 2014).

No trabalho de FREITAS, et al (2008) foram empregados dióxido de carbono e propano pressurizado na extração de óleo da semente de uva. As condições de temperatura e pressão utilizadas para o CO₂ e para o propano foram de, 30 a 60°C, 60 a 254 bar e 30 a 45°C, 100 bar, respectivamente. No estudo foi observado que o propano foi mais favorável à extração do óleo, com rendimento elevado e maior eficiência de extração.

NIMET, et al (2011) avaliaram o emprego de dióxido de carbono supercrítico e propano subcrítico na extração de óleo de sementes de girassol. Utilizando as seguintes condições de temperatura e pressão para o CO₂ e para o propano; 40 a 60°C e 190 a 250 bar para o primeiro e de 30 a 60°C e 80 a 120 bar para o segundo, os mesmos concluíram que o propano foi o melhor solvente.

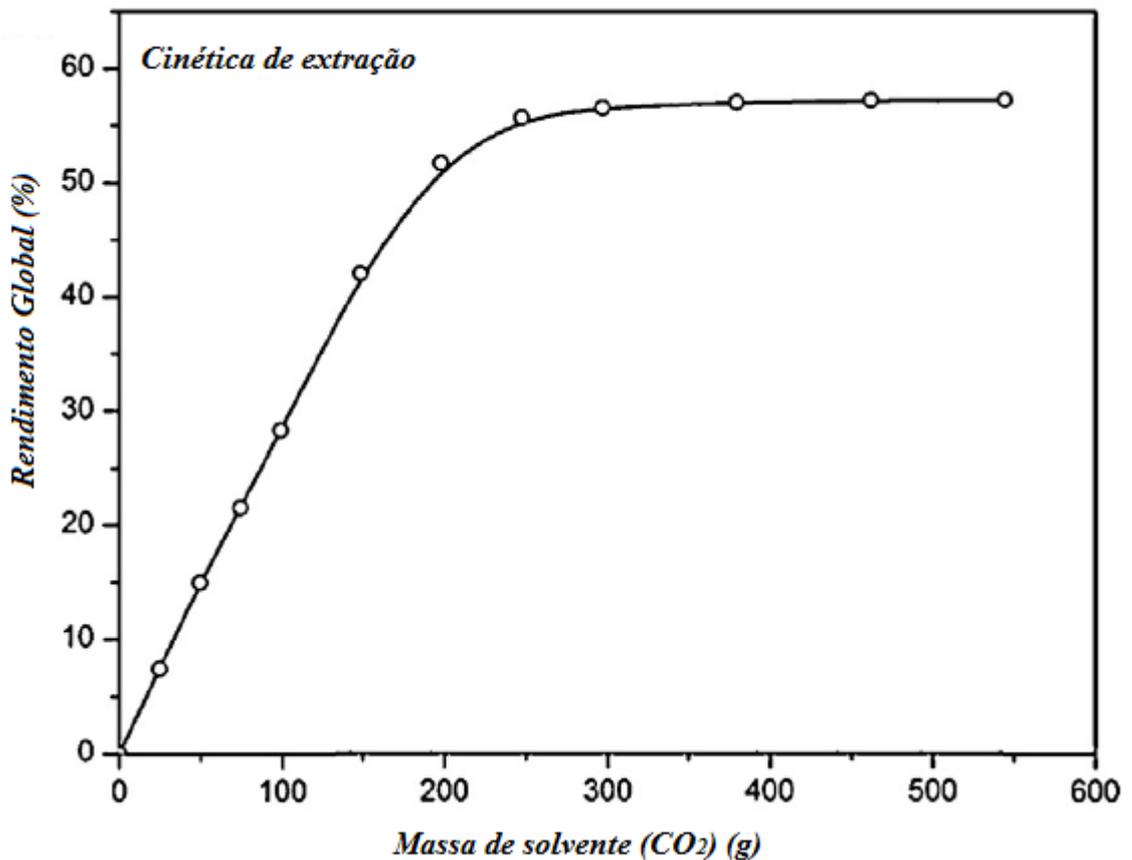
Outro resultado interessante, com relação ao dióxido de carbono, foi observado por (ONOREVOLI, 2012). A mesma observou que a extração com CO₂ supercrítico não foi satisfatória, devido o baixo rendimento. Já para a extração utilizando propano, na temperatura de 20 a 60°C e pressão de 150 bar, o rendimento foi elevado em curto intervalo de tempo de extração, com baixo consumo de solvente. Em média obteve-se rendimento de 25%, em uma faixa de 20 a 30 minutos de tempo de extração.

Com relação à utilização de gás liquefeito de petróleo pressurizado pode se citar o trabalho de SOARES, (2015), no qual se realizou a extração de óleo de farelo de arroz comparando várias metodologias, obtendo resultados satisfatórios utilizando GLP pressurizado, nas temperaturas de 20 a 40 °C e pressões de 5 a 25 bar. Na melhor condição, em um intervalo de tempo de 5 minutos a autora obteve 78,17% de rendimento, demonstrando enorme eficiência.

2.6 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO

A cinética do processo de extração é obtida pela plotagem da massa acumulada, ou rendimento em relação ao tempo de extração ou em relação ao consumo de solvente. De maneira a exemplificar é exposta a Figura 3, que representa um experimento, no qual foi obtido o óleo da polpa de abacate por (BARROS, et al., 2016). A primeira parte da curva expõe uma reta, que corresponde à taxa de extração constante. Na segunda parte a taxa de extração decresce à medida que a quantidade total de substâncias extraídas no substrato saturam o solvente (BRUNNER, 2005).

Figura 3. Cinética de extração para o óleo da polpa de abacate utilizando CO₂ supercrítico como solvente.



Fonte: (BARROS, et al. 2016).

Para FERREIRA, et al (2002), o comportamento cinético de extração é descrito por uma curva global de extração (Overall extraction curve – OEC), sendo uma OEC típica descrita por três etapas.

i) Etapa de taxa de extração constante (CER, constant extraction rate period): nesta etapa a remoção do extrato ocorre na superfície externa da partícula a uma velocidade aproximadamente constante, por convecção;

ii) Etapa de taxa decrescente de extração (FER, falling extraction rate period): já nesta etapa advém a resistência à transferência de massa na interface sólido-fluído devido a falhas na camada superficial de soluto que recobre as partículas. A velocidade do processo é determinada pelos efeitos convectivos na fase fluida e difusionais na fase sólida;

iii) Etapa controlada pela difusão (DC, diffusion-controlled rate period): período caracterizado pela retirada do extrato através do mecanismo de difusão. Nesta etapa não há soluto na superfície da partícula sólida.

É possível calcular experimentalmente a solubilidade de um soluto pelo método dinâmico a partir da etapa de taxa constante de extração (BRUNNER , 2005).

Usando os dados experimentais, as curvas de extração global foram plotadas através de duas linhas, a primeira linha é a linha onde há extração constante e a segunda linha é aquela onde a decaimento na taxa de extração. A primeira linha é plotada através de regressão linear até obtenção de um coeficiente de correlação satisfatório ($R^2 > 0,99$). A segunda linha é construída através da intersecção da primeira linha com o tempo cer, e então por processo semelhante ao da primeira linha, até um coeficiente de correlação satisfatório (RODRIGUES, etl al, 2002).

2.7 MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo de Sovová considera que a extração ocorre em três etapas: na primeira o soluto é facilmente acessível em todas as partículas do leito. Isso ocorre devido a quebra de paredes celulares ocorridas durante o processo de moagem da matéria-prima. Na segunda etapa o soluto começa escassear, e na terceira etapa temos apenas soluto de difícil acesso.

O modelo baseia-se em balanços de massa que consideram o escoamento axial do solvente com velocidade superficial através de um leito fixo de seção transversal cilíndrica.

A quantidade inicial de soluto no sólido (O) é dividida entre o soluto (P), que se concentra na superfície do sólido, e o soluto que se encontra no interior do sólido (K), de fácil e difícil acesso, respectivamente.

$$O = P + K \quad (1)$$

A massa de inerte (m_s) não se altera durante a extração, então pode-se expressar a concentração de soluto na fase sólida como:

$$\frac{O}{m_s} = \frac{P}{m_s} + \frac{K}{m_s} \quad (2)$$

que é equivalente a:

$$X_0 = X_P + X_K \quad (3)$$

Onde: X_0 é a concentração de soluto inicial;

X_P é a concentração de soluto na superfície;

X_K é a concentração de soluto no interior do sólido.

Para Sovová, os balanços de massa do solvente e do sólido são representados, respectivamente, por:

$$\rho_F \varepsilon \frac{\partial Y}{\partial t} + \rho_F u \frac{\partial Y}{\partial h} = J(X, Y) \quad (4)$$

$$-\rho_s(1 - \varepsilon) \frac{\partial X}{\partial t} = J(X, Y) \quad (5)$$

Onde: ρ_F é a densidade do fluido

ρ_s é a densidade do sólido

ε é a porosidade do leito

u é a velocidade do fluido

O autor considera que o primeiro termo da equação 4 pode ser desprezado, porque a transferência de massa por dispersão, tanto na fase sólida quanto na fase fluida pode ser negligenciada e ainda quando comparada com a transferência de massa convectiva o fenômeno dispersivo é desprezível. Assim as equações de balanço de massa para as duas fases ficam:

$$u \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{J(X, Y)}{\rho_F} \quad (6)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = - \frac{J(X, Y)}{\rho_s(1 - \varepsilon)} \quad (7)$$

Quando ocorre a extração do soluto nas superfícies das partículas (X_P), a resistência à transferência de massa é a difusão no filme externo e, então deve-se utilizar a eq.(8). Já para a

extração do soluto no interior das partículas (X_K), a resistência para a transferência de massa que predomina é a difusão do óleo no interior do sólido, e, desta maneira utiliza-se da eq.(9).

$$J(X > X_K, Y) = k_F a \rho_F (Y_S - Y) \quad (8)$$

$$J(X \leq X_K, Y) = k_S a \rho_S \left(1 - \frac{Y}{Y_S}\right) \quad (9)$$

onde: Y_S : solubilidade do soluto no solvente;

k_{Fa} : coeficiente de transferência de massa no filme externo;

k_{Sa} : coeficiente de transferência de massa no sólido.

2.8 CONSIDERAÇÕES A CERCA DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE ABACATE

É importante destacar que os trabalhos desenvolvidos até o momento, que tem como objetivo a extração do óleo de abacate não tiveram como foco a avaliação da cinética nem a determinação de parâmetros cinéticos do processo, tanto em processos de extração convencional, com solventes orgânicos, quanto os que utilizaram fluido supercrítico. Os estudos realizados por BOTHA (2004), PENEDO (2007), MOSTERT, et al (2007), DUQUE (2012) e BARROS (2015) utilizaram CO_2 supercrítico para extração do óleo de abacate e tiveram enfoque na qualidade do óleo obtido através de análises cromatográficas e de estabilidade oxidativa. É possível também notar que os mesmos não se preocuparam em otimizar o processo com relação ao tempo de extração, avaliando apenas a resposta rendimento. Não foram encontrados trabalhos onde outros solventes, como propano e n-butano, no estado supercrítico ou subcrítico tenham sido utilizados para a extração do óleo da polpa de abacate. Assim, a proposta deste trabalho, que tem como objetivo a extração do óleo da polpa de abacate através do gás liquefeito de petróleo pressurizado, comparando com o CO_2 supercrítico, aparece como alternativa inovadora. Além da qualidade do óleo extraído, o estudo investiga parâmetros do processo importantes, como as cinéticas de extração e o ajuste de um modelo, que são de interesse para a viabilidade técnica.

3 ARTIGO – Será submetido à revista *The Journal of Supercritical fluids*.

EXTRACTION OF AVOCADO PULP OIL USING SUPERCRITICAL CO₂ AND COMPRESSED LIQUEFIED PETROLEUM GAS: KINETICS, MODELING AND CHARACTERIZATION

Ederson Rossi Abaide^a, Rafael F. Martins^a, Jean L. Fagundez^a, Lucielle F. Nunes^a, Susanne Druzian^a, Juliana F. Soares^a, Juliana R. F.da Silva^a, Raquel C. Kuhn^a, Marcio A. Mazutti^a.

^aDepartment of Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria, Av.Roraima, 1000, Santa Maria, RS, 97105-900, Brazil.

ABSTRACT

Extractions using supercritical CO₂ and compressed liquefied petroleum gas (LPG) as solvents were performed to extract avocado pulp oil (APO) and compare these methods, relation to the quality of the extracts, yield of process and kinetics. A central composite design for each solvent was carried out to investigate the influence of pressure and temperature. The investigated ranges for pressure and temperature were 15-25 MPa / 313-353 K and 0.5-2.5 MPa / 293-313 K for supercritical fluid extraction using CO₂ (SFE-CO₂) and compressed LPG, respectively. The extracts were evaluated in terms of their antioxidant activity and the chemical composition by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Extractions using compressed LPG shows a reduction in the time with a yield of 57.95 wt% to compare with SFE-CO₂ 39.76%. Major bioactive compounds identified were Linoleoyl chloride, Squalene and Stigmasterol. The Sovová mathematical model represented satisfactorily the experimental data for (SFE)-CO₂ and compressed LPG.

Keywords: Avocado pulp oil (APO). Extraction. Supercritical CO₂. compressed LPG. Chemical characterization. Kinetics and modeling.

1. Introduction

Avocado (*Persea americana Mill*) is a drupe-shaped fruit with a thin, pale olive-green glossy shell, containing approximately 79.8% water. The fleshy pulp provides high quality oil content of phytosterol, carotenoids, aliphatic alcohols, tocopherols, and hydrocarbons such squalene [1]. In addition to protection against atherosclerosis and thrombosis, phytochemicals extracted from avocado fruit may help in terms of cancer prevention [2][3]. Thus, there is the interest in extraction techniques capable of producing oils with high contents of bioactive compounds, preserving the properties and nutritional value after oil extraction.

Extraction of bioactive compounds from vegetal raw materials is a promising area in the chemical, food and pharmaceutical industries. On the other hand, the recovery of these compounds is a complex task because, in most cases, they are oxidative or thermolabile substances [4]. Supercritical technology is capable to extract specific compounds under specific combinations of temperature and pressure [5]. The extraction with supercritical fluids (SFE) aims to maximize the recovery and quality of the extracted material, and minimize the energy cost, since it is faster and more selective than conventional separation methods [6].

Comparing compressed liquefied petroleum gas (LPG) to carbon dioxide, propane and n-butane, they present a similar dielectric constant (solvent polarity) (1.6 to 1.9 for LPG and 1.6 for carbon dioxide) [7]. Thus LPG may be able to extract the same profile of bioactive compounds. Moreover, LPG is cheaper, widely available in nature and it can be used in much lower pressures compared to carbon dioxide. In addition, as any compressed gas, LPG has the advantage over liquid organic solvents of being easily separated from the final product by system depressurization. Soares, et al, [8] investigated the extraction of rice bran oil using supercritical CO₂ (SFE)-CO₂ and compressed liquefied petroleum gas (LPG) and reported high global yield for compressed LPG and a significant reduction of the extraction time.

Based on these aspects, the main objective of this work was to evaluate the potential of the extraction of avocado pulp oil using compressed liquefied petroleum gas compared to the process using CO₂. The Sovová model was applied in the extraction kinetics. In the present study, we introduced an original and promising approach to improve extraction yield and reduction time of process.

2. Material and methods

2.1 Reagents

The CO₂ (minimum purity of 99.5%) was purchased from White Martins S.A., while LPG was purchased from Liquigas S.A. and consists of a mixture of propane (50.3 wt%), n-butane (28.4 wt%), isobutane (13.7 wt%), ethane (4.8 wt%) and other minor constituents (methane, pentane, isopentane, etc.), N-hexane and DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) were supplied by Sigma-Aldrich.

2.2 Raw material and sample preparation

The raw material was the pulp of avocado (Fortuna variety), purchased at the local market of Santa Maria, south Brazil. The fruits with good physical integrity were selected, washed with running water and cut into large pieces and the pulp were isolated and weighed. Then, it was dehydrated in an oven (Digital timer, Sterilifer SX 1.3 DTME, inox) at 30°C until constant weight, procedure adapted from the literature [1]. After drying, the pulp was ground in a knife mill, in order to homogenize the substrate and decrease the resistance to mass transfer during the later stages of extraction. Part of the solid pulp particle was separated according to their size in a vertical vibratory sieve shaker using Tyler series system with openings in the range, 10 to 14 mesh, to check the influence of particle size on the yield and kinetics of extraction process. The other part of sample was directly used for extraction

process. The samples was packed in plastic bags and stored in ultrafreezer (New Brunswick, U360 Innova) at -50°C until extraction experiment.

2.4 Sample Characterization

The characterization of the avocado pulp in terms of moisture, ashes, proteins and lipids, was performed according to Helrich (1990) [9].

2.5 Soxhlet extraction

Soxhlet extraction was performed according to the AOAC method using n-hexane (Sigma Aldrich, São Paulo, Brazil,) as solvent. The extractions were performed in triplicates and the results were expressed in as mean \pm standard deviation. The Soxhlet method was selected to be compared to SFE- CO_2 and compressed LPG, in terms of extract yield.

2.6 Supercritical CO_2 (SFE- CO_2) and compressed liquefied petroleum gas (LPG) extraction unit and procedure

The laboratory scale unit is composed by a 100 mL, with diameter of 2,5 cm and 19,5 cm of height, stainless steel cell that supports pressures up to 350 bar. The unit is equipped with a cooling bath (Quimis, ultratersmostático bath) to control the temperature of CO_2 and LPG at the syringe pump (ISCO 500 D), heating bath (Quimis, ultratersmostatic bath) with thermocouples and a heating electric jacket to control the temperature inside the cell. The experimental setup consisted of 1/8" tubing of stainless steel (HIP). Two additional micrometering valves (HIP 15-11AF2 316SS) completed the experimental apparatus, one located after the syringe pump, at the entrance of high-pressure cell, to allow solvent loading and the other just after the cell to perform solvent discharge. One of the extremities of the cell was closed with filter paper, 205 μm , and one support disk of 300 mesh, which were put on its base to act as filter, to avoid the passage of particles that could obstruct the line. Then, 5 g of

sample were charged in the cell unit. The CO₂ was pumped into the bed, according to the each run and the extracts of avocado samples were collected at intervals of 10 minutes, with a total time of 150 minutes. For compressed LPG, the collection time interval were at each 0.5 minutes for a total time of 10 minutes. Figure 1 presents the SFE-CO₂ and LPG unit of the extraction cell.

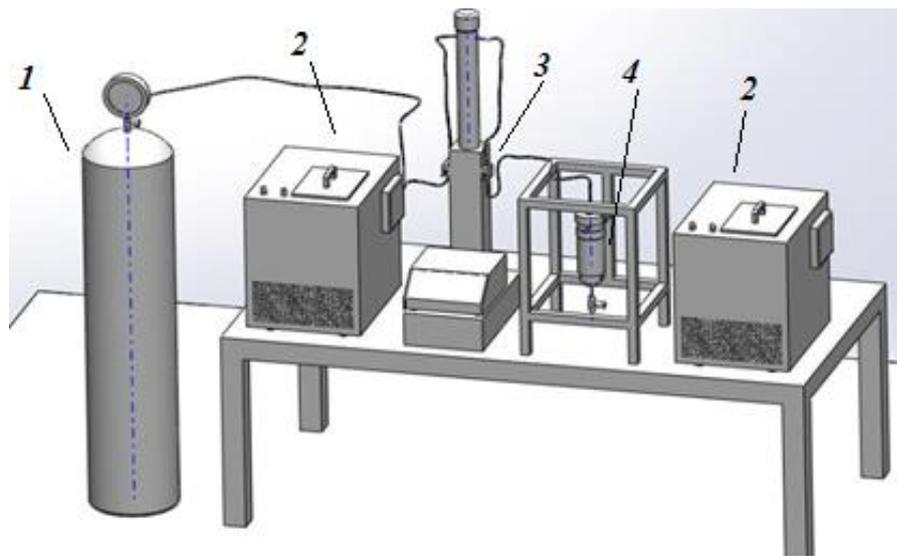


Figure 1. Experimental module of extraction for SFE-CO₂ and compressed LPG. (1) gas cylinder; (2) Thermostatic bath; (3) syringe pump and (4) stainless steel cell – extractor.

The SFE-CO₂ time was fixed to 150 min for the global yield experiments, so the solvent to feed ratio was averaged of 60 g solvent/g feed. This time was defined after the observation the extraction curve obtained in a preliminary test performed with dry sample at 25 MPa, 313 K, and CO₂ flow rate of 4 g/min. The experiments were performed using a 2² central composite design (CCD) with triplicate at central point. The evaluated process variables were temperature (313, 333 and 353 K) and pressure (15, 20 and 25 MPa).

For compressed LPG extraction, the time was fixed to 10 min for the global yield experiments, so the solvent to feed ratio was averaged of 1 g solvent/g feed. This time was defined after the observation of the extraction curve obtained in a preliminary test performed with dry sample at 2.5 MPa, 293 K, and LPG flow rate of 4 g/min. The experiments were

performed using a 2^2 central composite design (CCD) with triplicate at central point. The evaluated process variables were: temperature (293, 303 and 313 K) and pressure (0.5, 1.5 and 2.5 MPa).

After each extraction, the vessel containing the extract was left for 10 min under ambient conditions to assure the complete removal of CO₂ or LPG. Afterwards, the extract was weighed in analytical balance (Marte, AY-220), and stored in ultrafreezer (New Brunswick, U360 Innova) (at -50 °C) until analyses. Global SFE-CO₂ and pressurized LPG curves were built at all operational conditions, to verify the effect of variables on the extraction kinetics.

2.7 Statistical analysis

To evaluate the influence of process variables (temperature and pressure) there were two central composite designs. Statistical analysis of experimental data was carried out using the software Statistica 7.0 (Statsoft Inc, USA). A significance level of 95 % ($p < 0.05$) was used for all analyses.

2.8 Global yield and mathematical modeling

It is important evaluate the global yield (X_0) of the process, which was calculated by the ratio between total extracted mass (m_{ext}) and feed mass (F) in dry basis, according to Equation 1.

$$X_0 = \frac{m_{ext}}{F} \times 100 \quad (1)$$

2.8.1 Sovová model

This model describes a condition with axial solvent flow with superficial velocity through a bed of milled vegetal material in a cylindrical extractor. The temperature and

pressure are constant and that the solid bed is homogeneous regarding both the particle size distribution and the solute's initial distribution. The analytical solution of Sovová's model is given by three different equations corresponding to the mass transfer control mechanism in certainly moments of extraction process [10].

For $t \leq t_{CER}$:

$$m_{ext(t)} = \dot{m}_F Y_S t [1 - \exp(-Z)] \quad (2)$$

For $t_{CER} \leq t \leq t_{FER}$:

$$m_{ext(t)} = \dot{m}_F Y_S \left[t - t_{CER} \exp\left(\frac{XY_S}{WX_0} \ln \left\{ \frac{1}{1-r} \left(\exp\left(\frac{W\dot{m}_F}{m_s}\right) (t_{CER} - t) - r \right) \right\} - Z \right) \right] \quad (3)$$

For $t > t_{FER}$:

$$m_{ext(t)} = m_s \left[X_0 - \frac{Y_S}{W} \ln \left\{ 1 + \left(\exp\left(\frac{WX_0}{Y_S}\right) - 1 \right) \exp\left(\frac{W\dot{m}_F}{m_s}\right) (T_{CER} - t)r \right\} \right] \quad (4)$$

where:

$$Z = \frac{k_{Fa} m_S \rho_F}{\dot{m}_F \rho_S} \quad (5)$$

$$W = \frac{m_s k_{Sa}}{\dot{m}_F (1-\varepsilon)} \quad (6)$$

Where: \dot{m}_F is the solvent mass flow rate (g min^{-1});

Y_S is the extraction solubility in the solvent ($\text{g}_{oil} \text{g}_{solvent}^{-1}$);

t is the extraction time (min);

X_0 is the initial oil concentration in the solid matrix ($\text{g}_{oil} \text{g}_{solid}^{-1}$);

m_s is the solid mass on an oil-free basis (g);

r is the easily accessible oil fraction (X_p/X_0);

t_{CER} is the end of the first extraction period (min);

k_{Fa} is the solvent phase mass transfer coefficient (min^{-1});

ε is the extraction bed porosity;

k_{Sa} is the solid phase mass transfer (min^{-1});

ρ_{F} is the fluid density (g cm^{-3});

ρ_{S} is the solid density (g cm^{-3}) and

Z and W are dimensionless model parameters.

2.9.1 Solvent density (ρ_{F})

For determining solvent density (ρ_{F}) in specific conditions of temperature and pressure, was used for supercritical CO_2 the software Termopro, and for compressed LPG was made by using data for propane, n-butane, isobutene and ethane (major components) in acquired in NIST (2011) [11]. For each condition using LPG was calculate the specific volume the fraction of each component in the mixture and the obtained density. Then the conversion of specific volume of the mixture for density was just done.

2.9.2 Solid density (ρ_{S})

Solid density (ρ_{S}) was determined using the technique of helium gas pycnometry using a pycnometer.

2.9.3 Bed porosity (ε)

For determining the bed porosity, it necessary to determine the extraction bed density before. The density of the particle bed (ρ_{B}) was calculated by dividing the mass of sample measured on an analytical balance and the bed volume obtained by measuring height and

diameter of the extractor. Thus, it possible to determinate the bed porosity according to Equation 7.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_S} \quad (7)$$

2.9.4 Solubility (Y_s) and t_{cer}

The determination was made calculating the slope of the extraction curve at constant extraction rate (CER) through the adjustment of the tangent calculated in the software Microsoft Excel [10].

2.10 Parameters estimation

Parameter estimations for the Sovová equations were made with the lsqnonlin function, an internal function of MatLab®. The lsqnonlin function solves nonlinear least-squares curve fitting problems of the form [12]:

$$F = \sum_{j=1}^N (m_{oilj}^{calc} - m_{oilj}^{exp})^2 \quad (9)$$

The algorithm used for the optimization procedure is called trust-region-reflective. Its basic idea is to approximate F with a simpler function q , which reasonably reflects the behavior of function F in a neighborhood N around the point x . This neighborhood is the region of trust. A trial step s is computed by minimizing (or approximately minimizing) over N [13].

2.11 Antioxidant activity

The antioxidant activity of extracts was evaluated toward DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical. Thus 500 μg of extract was dissolved in ethanol to prepare a solution 40 mg/mL (APO/ethanol). Finally the solution was stored in an amber flask under freezing (-50 °C) until the analyses. The method for antioxidant activity determination followed the

procedure described by Dal Prá, et al (2013) [14]. Noting that the conditions, 313 K and 0.5 MPa for the compressed LPG produced insufficient oil for analysis, so may not be performed.

2.12 Chemical characterization of the extracts

For determination of compounds with antioxidant activity was made a dilution 10% (m/m) APO/Hexane. In sequence, a volume of 1.5 mL was transfer to a vial for analyses. The biocompounds were determined by injection of 1 μ L into the GC-MS - Shimadzu model GCMS-QP2010 SE, JAPAN) and autosampler (Systems AOC-20i/s, JAPAN). Compounds were separated by capillary column RTX-5MS (Restek-USA) (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m). The carrier gas used was Helium at a constant pressure of 15 psi. The injector port was maintained in split in the ratio 80:1 and at 320 $^{\circ}$ C. The following column temperature gradient programming was used: 150 $^{\circ}$ C (1 min); 10 $^{\circ}$ C/min up to 300 $^{\circ}$ C (14 min); The detector was maintained at a temperature of 300 $^{\circ}$ C. Compositions were expressed as percent of normalized peak areas.

For determination of fatty acids, firstly it is necessary removing polar compounds used method was described by Bligh and Dyer (1953) [15]. In sequence a, volume of 10 μ L of sample were solubilized in 1 mL of hexane were evaporated at 40 $^{\circ}$ C under vacuum, 250 μ L of a solution 4 mg/ml methyl tridecanoate (C23:0 Me) (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) in isooctane as internal standard (Pi) was added to fraction. Solvents were evaporated at 40 $^{\circ}$ C under vacuum. The derivatization was performed according to the method described by Visentainer, J.V (2011) [16]. Fatty acids methyl esters (FAME) were analyzed by injecting 1 μ L into the same gas chromatograph. FAME were separated by capillary column Ptx-Wax (Restek-USA) (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m). The carrier gas used was helium at a constant pressure of 15 psi. The injector port was maintained in the split mode with 60:1 ratio and 240 $^{\circ}$ C. The following column temperature was programmed to 50 $^{\circ}$ C; 3 $^{\circ}$ C/min up to 240 $^{\circ}$ C,

where he stayed for 10 min. The detector was maintained at a temperature of 240 °C. Compositions were expressed as percent of normalized peak areas.

3. Results and discussion

3.1 Composition of avocado pulp

Table 1 presents the composition of avocado pulp. The values found for moisture, ash, proteins and lipids are very close to those found by GALVÃO, et al (2014) [17] for variety Fortuna. The avocado pulp has high amount of water, which is an interference in the extraction step, which leads to a drying pre-treatment of the pulp before to the extraction process.

Table 1 Values obtained for the composition of avocado pulp.

Analysis	Avocado pulp
Moisture (%)	72.1 ± 0.8
Ashes (%)	0.68 ± 0.02
Proteins (%)	1.2 ± 0.1
Lipids (%)	15.6 ± 0.9

With respect to the value obtained for lipids, it can be noted a very close value found for Galvão et al (2014)[17], which reported a value of $16.2 \pm 0.13\%$, so a very close value and demonstrates the high quantity for oil extraction.

3.2 Extraction yield

Table 2 presents the extraction yield for all experimental conditions investigated in this study.

Table 2. Experimental conditions and results from avocado pulp oil extraction using SFE-CO₂ and compressed LPG.

Extraction	Solvent	Size (mm)	Temperature (K)	P (MPa)	time (min)	$\rho_F(\text{g/cm}^3)$	X ₀ (wt%)
1	CO ₂	1.36*	313	15	150	0.792	15.7
2	CO ₂	1.36	313	25	150	0.892	39.8
3	CO ₂	1.36	353	15	150	0.445	10.1
4	CO ₂	1.36	353	25	150	0.691	26.3
5	CO ₂	1.36	333	20	150	0.732	18.2
6	CO ₂	1.41<dp<2.00	313	25	150	0.892	52.1
7	LPG	1.36	293	0.5	10	0.121	59.9
8	LPG	1.36	293	2.5	10	0.343	56.9
9	LPG	1.36	313	0.5	10	0.051	-
10	LPG	1.36	313	2.5	10	0.314	57.9
11	LPG	1.36	303	1.5	10	0.241	57.0
12	LPG	1.41<dp<2.00	303	1.5	10	0.241	60.5
13	Hexane	1.36	439	0.1	150	-	58.4

*Sauter mean diameter

The oil content in the dry avocado pulp determined by Soxhlet (Hexane) extraction was 58.4 wt%, so it is important to note that the best yield (59.9 wt%) was obtained using compressed LPG, for the dry avocado pulp in the same physical condition, without selected diameter of particles. This demonstrates that the amount of oil is higher than that obtained by the official method (Soxhlet). It is also possible to observe relevant difference in the efficiency of extraction when compared to the process using SFE-CO₂ and compressed LPG. The second process proved to be 15 times faster than the first, which is of great relevance concerning the viability of the process. Regarding the global yield of extraction, 10.1 - 39.8 wt% were obtained for SFE-CO₂, and 56.9 - 59.9 wt% were obtained for compressed LPG, also demonstrating the potential of using compressed LPG extraction with respect to the

amount of extracted oil. For both solvents, the extraction yield was increased when the extractions were accomplished with samples at a specified range of particle size. This might be due to the smaller particle size. Thus there is a greater exposure of the surface area of each particle, increasing the contact between the sample and solvent.

Data of Table 2 were used to compute the effects of independent variables on extraction yield (Fig. 2a and Fig. 2b).

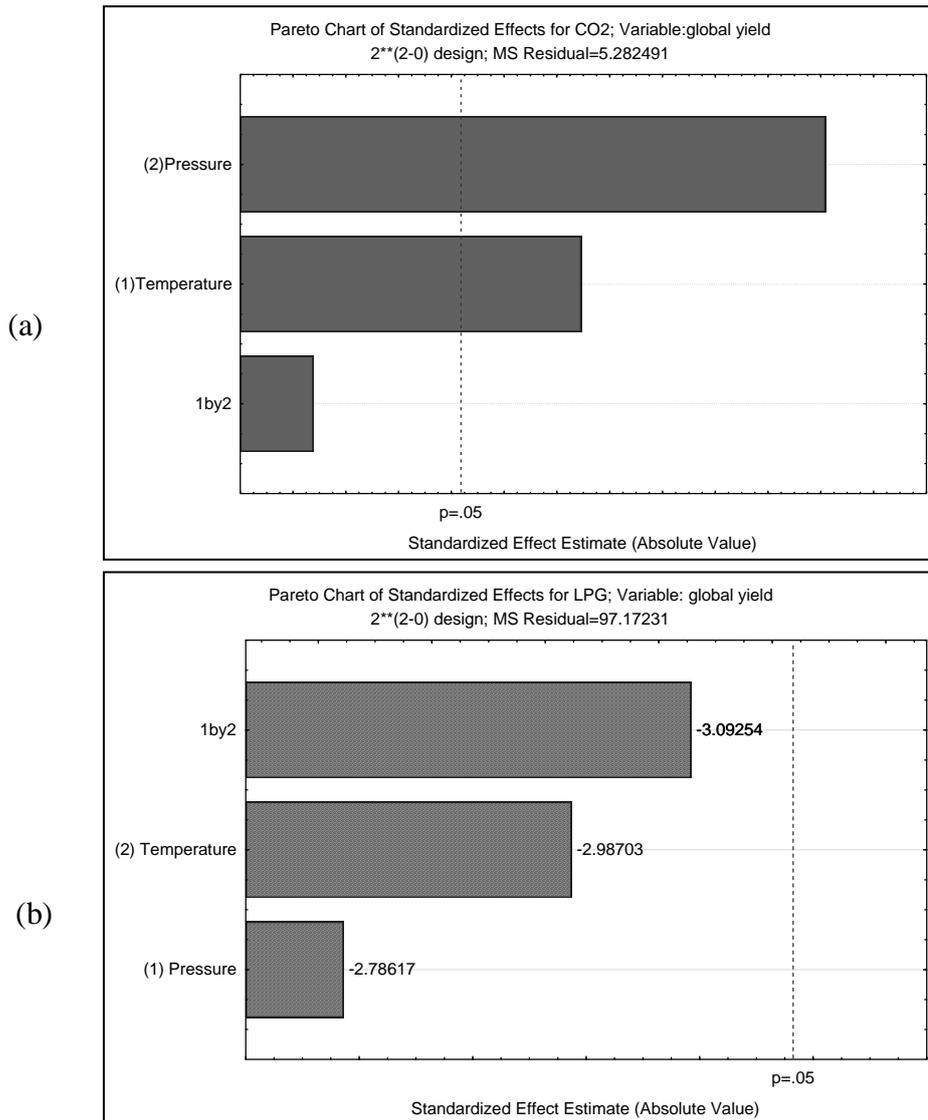


Figure 2. Pareto diagrams showing the effect of variables (temperature and pressure) processes using SFE-CO₂ (a) and compressed LPG (b) on global yield.

Pressure and temperature had significant effects ($p < 0.05$); the first presented a positive effect, whereas the second presented a negative effect on the global yield. The interaction

between them was not statistically significant in the range studied. The increase of pressure from 15 to 25 MPa (at 313 K) increased the extract yield. This effect is due to the increase in the density, which is in agreement with the value found in Table 2. The increase of pressure improves the solvating power of the solvent, increasing the solubility of the avocado pulp oil in CO₂. This effect was identified in different matrix in the work of Wang, et al (2008) [18] and Tomita, et al (2013) [19]. In relation to temperature, increasing this variable from 313 to 353 K (at 25 MPa) decreases the extraction yield, which attributed to a decrease in the density, and consequently decreasing the solubility of avocado pulp oil in CO₂.

For extraction using compressed LPG, it is possible to see through Fig. 2b that there is no statistically significant differences between the process variables as well as for the interaction, which it was also reported in the work of Soares, et al (2015) [8], for the extraction of rice bran oil using LPG.

3.3 Kinetic and mathematic modelling of the extraction

The values for bed density and solid density obtained in this study were 0.46 and 1.08 g/cm³, respectively, leading to a bed porosity of 0.57. The parameters used for the mathematical modeling were: initial oil concentration of 0.58 g_{oil}/g_{solid}, solid mass on oil-free basis of 2.1 g and solvent flow rate of 4 g/min, the solvent density and oil solubility in the solvent values are given in Table 2 and 3, respectively. The value of r parameter was 0.51, showing that there is a high level of oil available for easily accessed by the solvent.

The avocado pulp oil kinetics using SFE-CO₂ and compressed LPG extraction were represented by the Sovová's model in Figure 3 and 4, respectively. The adjustable parameters for this model are shown in Table 3. The solvent phase mass transfer coefficient, K_{fa} , was obtained estimating the parameter Z in Eq.(2) and replacing the same in Eq.(5), while for the solid phase mass transfer, K_{sa} , it was used Eq.(3) for find W and replacing the same Eq.(6).

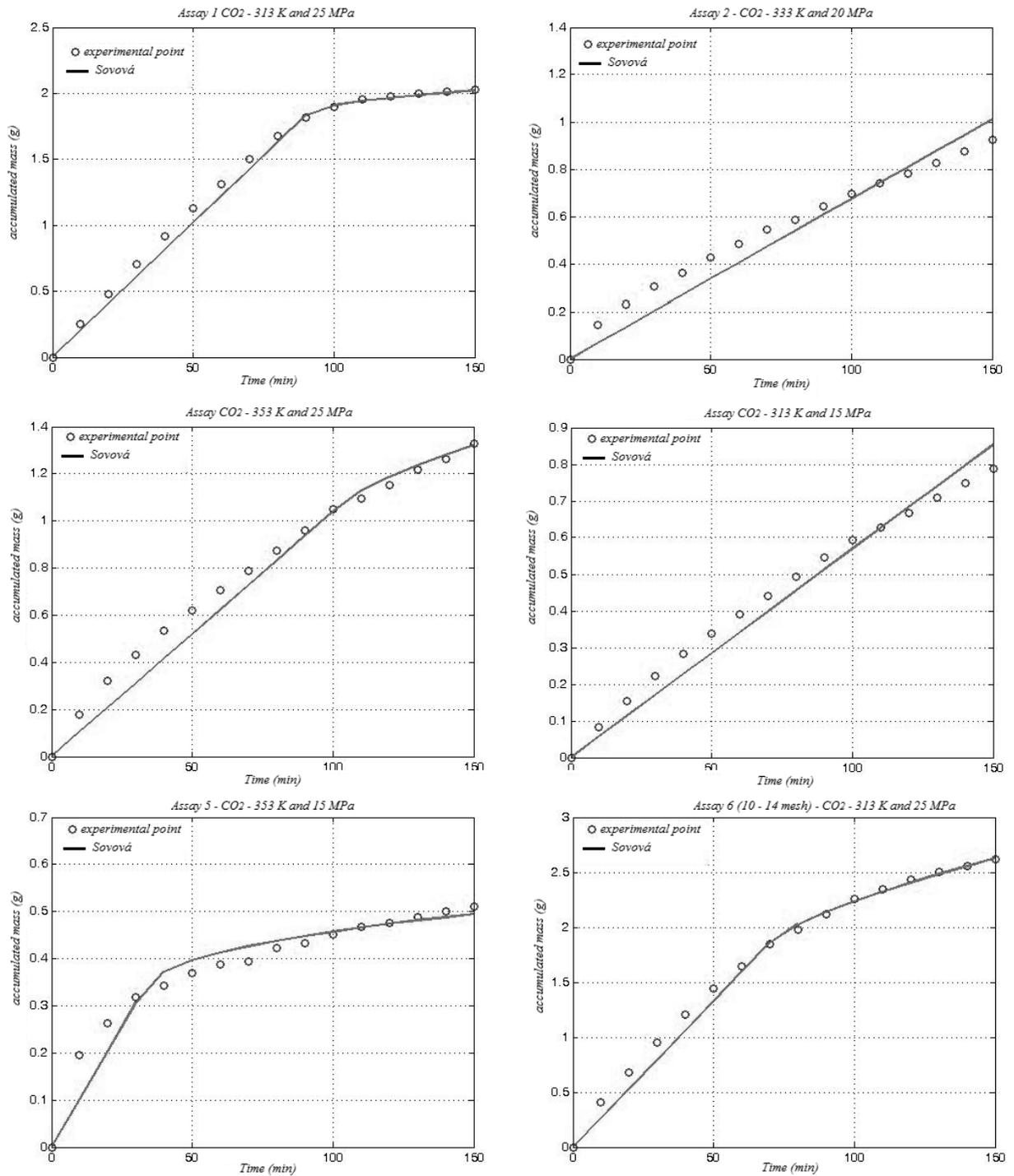


Figure 3. Experimental and modeled kinetic curves for the extraction of avocado pulp oil with supercritical carbon dioxide as solvent: assay 1, 313 K, 25 MPa; assay 2, 333 K, 20 MPa; assay 3, 353 K, 25 MPa; assay 4, 313 K, 15 MPa, assay 5, 353 K, 15 MPa and assay 6, 313 K, 25 MPa with a selected diameter ($1.41 < d_p < 2.00$ mm).

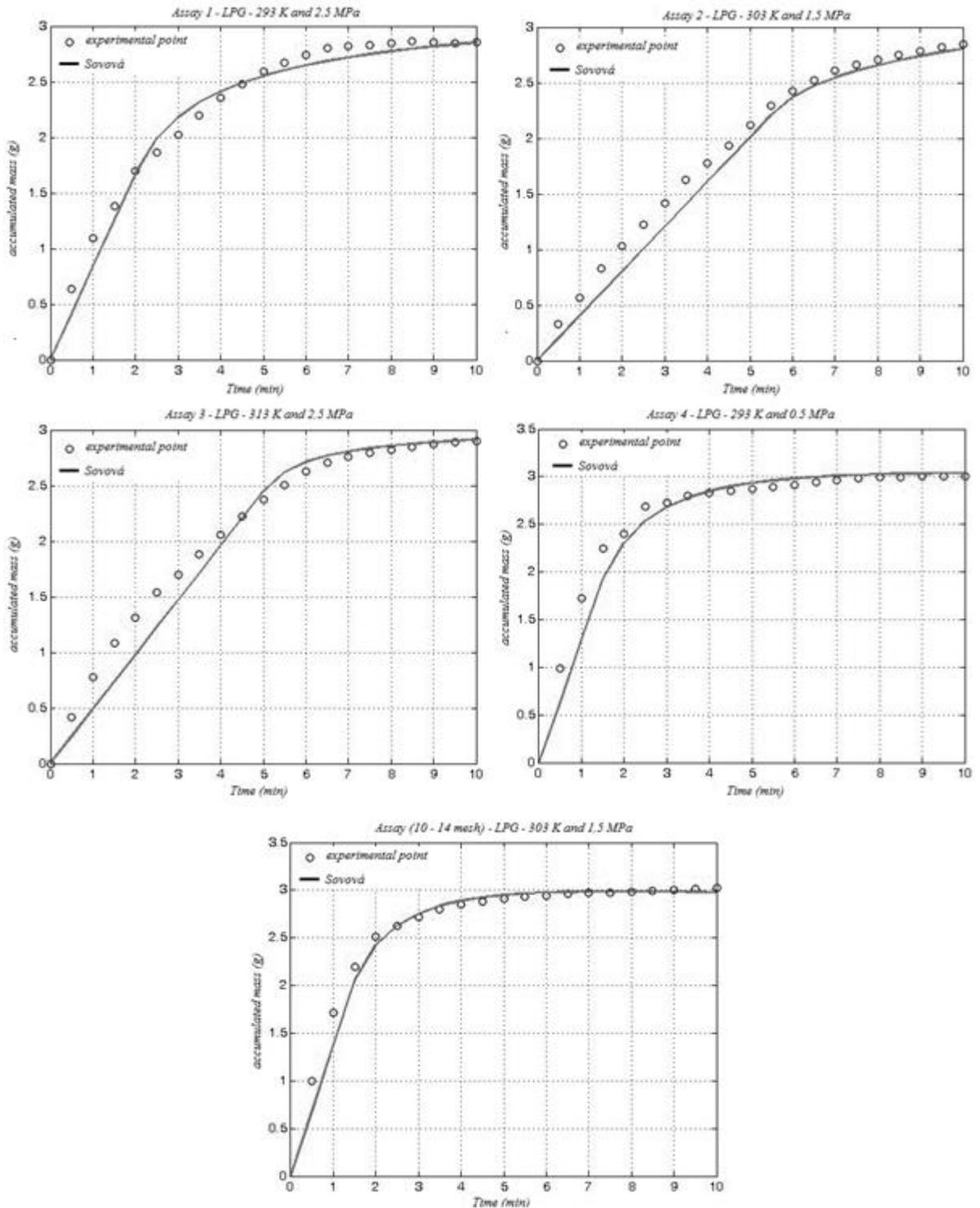


Figure 4. Experimental and modeled kinetic curves for the extraction of avocado pulp oil with liquefied petroleum gas as solvent: assay 1, 293 K, 2.5 MPa; assay 2, 303 K, 1.5 MPa; assay 3, 313 K, 2.5 MPa; assay 4, 2933 K, 0.5 MPa and assay 5, 313 K, 2.5 MPa with a selected diameter ($1.41 < dp < 2.00$ mm).

It is important to note that the condition 0,5 MPa and 313 K for GLP does not appear because it was not possible to extract it (LPG not liquefied).

Table 3. Adjustable parameters for Sovová's model.

Extraction	Solvent	Size (mm)	Temperature (K)	P (MPa)	Y _s (g _{oil} /g _{solvent})	t _{CER} (min)	k _{fa} (min ⁻¹)	k _{sa} (min ⁻¹)	R ²
1	CO ₂	1.36	313	15	0.008	-	-	-	0.993
2	CO ₂	1.36	313	25	0.021	90	0.964	0.040	0.998
3	CO ₂	1.36	353	15	0.029	30	0.458	0.015	0.977
4	CO ₂	1.36	353	25	0.014	100	0.807	0.034	0.995
5	CO ₂	1.36	333	20	0.009	-	-	-	0.990
6	CO ₂	1.41<Dp<2.00	313	25	0.025	70	1.058	0.096	0.998
1	LPG	1.36	293	0.5	1.638	1.5	1.663	1.281	0.989
2	LPG	1.36	293	2.5	1.251	2.5	1.343	0.988	0.993
3	LPG	1.36	313	0.5	-	-	-	-	-
4	LPG	1.36	313	2.5	0.834	5	1.301	0.570	0.993
5	LPG	1.36	303	1.5	0.878	6	1.301	0.633	0.997
6	LPG	1.41<Dp<2.00	303	1.5	1.246	1.5	1.788	1.281	0.989

According to the data of Table 3 and Figure 3 it is possible to note that the extraction can not be divided into three stages using CO₂ as solvent until 150 minutes. This is due to lower solubility than the CO₂ had with the oil within the avocado pulp, which can be observed by the low Y_S (0.008 – 0.029 g_{oil}/g_{solvent}) values obtained for all experienced extraction conditions. Only three extraction conditions for the SFE-CO₂ had a second extraction step (313 K, 25 MPa; 353 K, 15 MPa and 353 K, 25 MPa), subsequent FER phase, where the oil is not easily accessible, with k_{sa} values from 0.015 to 0.096 min⁻¹, values slightly above those found by Nimet, et al (2011) [20], using supercritical CO₂ for the extraction of sunflower oil.

Also one should note the large difference between the k_{fa} (0.458 to 0.964 min^{-1}) and k_{sa} values obtained under these three conditions, the value of k_{fa} is lot higher than the value of k_{sa} , which shows the great influence of convective mechanism.

With respect to the test performed under the condition 313 K, 25 MPa, with particles that passed a sieve of 10 mesh (2.00 mm) and were retained on 14 mesh (1.41 mm), we can observe little difference in Y_S and k_{fa} values, but a larger difference in the value k_{sa} (0.096 min^{-1}), which can also be viewed through Figure 4, where there is a greater slope in the second stage, after the FER phase, when compared with the same condition without selection diameter.

With regard to the avocado pulp extraction of oil using compressed LPG, Table 3 and Figure 4 show values extremely higher than those obtained for many conditions using SFE- CO_2 . It is noteworthy that the optimal condition for compressed LPG extraction, it was found the value of 1.6 $\text{g}_{\text{oil}}\text{g}_{\text{solvent}}^{-1}$ to Y_S , very similar to that obtained by Nimet, et al (2011) [20] (1.5 $\text{g}_{\text{oil}}\text{g}_{\text{solvent}}^{-1}$), and much higher than that obtained by Silva, et al (2015) [21] (0.48 $\text{g}_{\text{oil}}\text{g}_{\text{solvent}}^{-1}$) and Pessoa, et al (2015) [22] (0.39 $\text{g}_{\text{oil}}\text{g}_{\text{solvent}}^{-1}$), both using subcritical propane for oil extraction of Perilla and Pequi. As for the values of the k_{fa} and k_{sa} respectively, they are higher in comparison with those obtained for SFE- CO_2 , ranging from 1.30 to 1.66 for the first and 0.57 to 1.28 for the second parameter. This closeness between the values of these parameters may be due to the high penetration power of LPG within the matrix, which means a high diffusive mechanism compared to the convective. It explains the fact that the extraction yield using this solvent is so similar to that obtained using n-Hexane, which it is able to extract the difficult access oil. When analyzing extraction using compressed LPG with selected diameter it is possible to observe little difference to the estimated parameters when compared to the obtained in the best condition. The Sovová model data showed a good fit (coefficient of

determination $R^2 \geq 0.99$ for most conditions studied) with the experimental avocado pulp oil extraction kinetics data for most conditions studied and for both solvents.

3.4 Oil characterization

Figure 5 shows the antioxidant activity found for avocado dry pulp oil, which it was extracted using compressed LPG and SFE-CO₂, both under different conditions of pressure and temperature. The antioxidant activity ranged from 8.87 to 31.60% for compressed LPG extraction, whereas for the SFO-CO₂, ranged from 16.35 to 82.40%. It may notice a great difference between the two processes when compared to the best condition (353 K, 15 MPa) for CO₂ (82.4%) with the best condition (303K, 1.5 MPa) for LPG (31.6 %), with respect to antioxidant activity. Similar results with respect to SFE-CO₂ in the condition 353 K, 25 MPa (64.3%) were found by Soares, et al (2015) [8], which extracted oil from rice bran using CO₂ in the same conditions (353 K, 25 MPa) and found 68% the value for antioxidant activity.

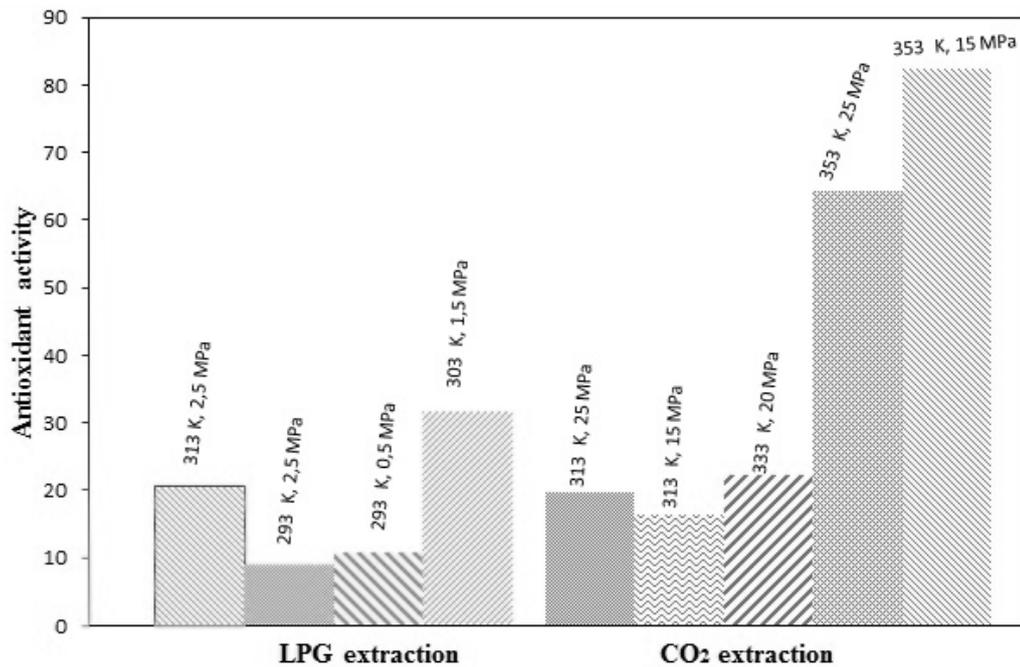


Figure 5. Antioxidant activity for avocado pulp oil extract with compressed LPG and SFE-CO₂.

The extracts from avocado dried pulp using compressed LPG and SFE-CO₂ were characterized by GC-MS, and the results for biocompounds are showing in Table 4, and for FAME in Table 5.

Table 4. Concentrations of biocompounds (% normalized peak area) found in avocado dried pulp oil obtained by compressed LPG and SFE-CO₂.

Compounds	Method							
	LPG extract				SFE-CO ₂			
	293 K, 2.5 MPa	293 K, 0.5 MPa	313 K, 2.5 MPa	303 K, 1.5 MPa	313 K, 15 MPa	313 K, 25 MPa	353 K, 25 MPa	333 K, 20 MPa
Stigmasterol	2.54	2.07	6.83	2.56	1.19	1.90	1.74	0.87
Lycopersen	2.17	1.88	5.99	2.49	1.83	1.91	2.45	1.44

Table 5. Concentrations of FAME (% normalized peak area) found in avocado dried pulp oil obtained by compressed LPG and SFE-CO₂.

Solvent	Assay	Compounds		
		Palmitic acid	Linoleic acid	Oleic acid
CO ₂	313 K, 15 MPa	27.3	12.7	55.3
CO ₂	313 K, 25 MPa	26.4	11.9	56.3
CO ₂	353 K, 15 MPa	28.0	13.0	58.2
CO ₂	353 K, 25 MPa	26.2	12.1	54.5
CO ₂	333 K, 20 MPa	27.8	12.0	59.3
LPG	293 K, 0.5 MPa	29.3	12.8	57.1
LPG	293 K, 2.5 MPa	29,2	12.7	57,6
LPG	313 K, 0.5 Mpa*	-	-	-
LPG	313 K, 2.5 Mpa	27.6	12.2	59.5
LPG	303 K, 1.5 Mpa	28.3	12.6	58.4

*LPG does not liquefy in this condition.

One can observe the presence of Stigmasterol and Lycopersen, the first compound have also been found in the studies of dos Santos, et al (2014) [1] and Ahmad, et al (2015) [23]. It can see that the extractions using compressed LPG were more effective than those used CO₂ as a solvent, when we compare them with respect to obtaining Stigmasterol, an important compound with antioxidant activity. It can be seen that using LPG under the conditions of 313 K, 2.5 MPa, and 303 K, 1.5 MPa, respectively, there was obtained 6.83% for the first and 2.56% for the second, values higher than 1.90% found to 313K, 25 MPa condition, using CO₂ as solvent on it's the best condition for Stigmasterol. Although one can

observe that for extraction using compressed LPG increased temperature, 293 K to 313 K, in the same pressure condition (2.5 MPa), led to a larger amount of Stigmasterol obtained. With respect to obtaining Lycopersen it also can be seen that for LPG to obtain a larger quantity 5.99% for the condition 313 K, 2.5 MPa, better than for the process using CO₂ as solvent, which was obtained in the best condition 2.45%.

When it analysed the results with respect a FAME determination, it is possible notice that the fatty acid found in greater quantities under all conditions in both solvents was oleic acid. This value is close (51.2%) to found by Ferrari (2015)[24] and slightly higher (48%) Santana, et al (2015). The first author researched the avocado pulp oil extraction using centrifugation and second using pressing, petroleum ether and ethanol extractions. It also can be observed that the values found for linoleic acid was very close to those found by Ferrari (2015)[24] and Santana, et al (2015)[25]. In all conditions the values obtained for FAME were satisfactory. This shows that for both solvents (CO₂ and LPG) the oil quality is maintained in the extraction process.

4. Conclusions

Extractions with compressed LPG produced good results in relation of oil extraction yield, time and kinetics parameters, when compare with SFE-CO₂. The best results for compressed LPG extraction in terms of oil yield were obtained applying 293 K and 0.5 MPa, with 59.9 wt%. For SFE-CO₂ the best result found was 39.9 wt %, in the condition 313 K and 25 MPa. The temperature and pressure variable not had a significant effect on total oil yield for compressed LPG extraction. But for SFE-CO₂, temperature and pressure had a positive effect. The main bioactive compounds determined were Stigmasterol and Lycopersen. The solvents of extraction oil from avocado pulp oil in this study did not affect the amount of oil quality.

Acknowledgments

The authors thank CNPq for the financial support of this work and CAPES for scholarships.

References

- [1] M. A. Z. dos Santos, T. V. R. Alicieo, C. M. P. Pereira, G. Ramis-Ramos, C. R. B. Mendonça, Profile of bioactive compounds in Avocado pulp oil: influence of the drying process and extraction methods, *J. Am. Oil Chem Soc* 91 (2014) 19-27.
- [2] H. Ding, Y. Chin, A. D. Kinghorn, S. M. D'Ambrosio, Chemopreventive characteristics of avocado fruit, *Seminars in Cancer Biology (Journal)* 17 (2007) 386-394.
- [3] H. Tapiero, D. M. Townsend, K. D. Tew, Phytosterols in the prevention of human pathologies. *Biomedical Pharmacotherapy* 8 (2003) 321-325.
- [4] P. Santos, A. C. Aguiar, G.F. Barbero, C. A. Rezende, J. Martínez, Supercritical carbon dioxide extraction of capsaicinoids from malagueta pepper (*capsicum frutescens L*) assisted by ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 22 (2015) 78-88.
- [5] G. Brunner, Supercritical Fluids: technology and application to food processing, *Journal of Food Engineering* 24 (2005) 1152-1170.
- [6] J.M. Del Valle, J. M. Aguilera, High pressure CO₂ extraction, fundamentals and applications in the food industry, *Food Sci Tech Int* 5 (1999) 1-24.
- [7] J. Worman Jr, *The handbook of organic compounds*, 1 ed, Academic Press, vol.1, 2001.
- [8] J. F. Soares, V. Dal Prá, M. de Souza, F. C. Lunelli, E. Abaide, J. R. F. da Silva, R. C. Kuhn, J. Martínez, M. Mazutti, Extraction of rice bran oil using supercritical CO₂ and compressed liquefied petroleum gas, *Journal of Food Engineering* 170 (2015) 58-63.
- [9] K. Helrich, Official method of analysis, Association of official analytical chemists, Agricultural Chemicals; contaminants; drugs, Arlington, Virginia, 1990, pp 951-995.

- [10] H. Sovová, Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂, modelling of extraction curves, *Chemical Engineering Science*, 49 (1994) 409-414.
- [11] National Institute of Standards and Technology (NIST), Thermophysical properties of fluids, 2011. Available from: [http:// www.webbook.nist.gov/chemistry/fluid](http://www.webbook.nist.gov/chemistry/fluid), access: October, 2015.
- [12] J. E. Dennis Jr, Nonlinear least-square, State of the art in numerical analysis, academic press 45 (1977) 269-312.
- [13] R. H. Byrd, R. B. Schnabel, G. A. Schultz, A trust region algorithm for nonlinearly constrained optimization, *Journal of numerical analysis* 24 (1987) 1152-1170.
- [14] V. Dal Prá, C. B. Dolwitsch, G. D. Silveira, L. Porte, C. Frizzo, M. V Tres, V. Mossi, M. A. Mazutti, P.C Nascimento, D. Bohrer, L. M. Carvalho, C.V Silva, M. B. Rosa, Supercritical CO₂ extraction, chemical characterisation and antioxidante potential of *Brassica oleracea* var *capitata* against HO, and ROO, *Food Chemistry* 141 (2013) 3954-3959.
- [15] E. G. Bligh, W. J. Dyer, A rapid method of total lipid extraction and purification, *Canadian Journal Biochemistry Physiological* 27 (1959) 911-917.
- [16] J. V. Visentainer, Analytical aspects of ionization detector response flame for FAME in biodiesel and food, *Quím. Nova* 35 (2012) 274-279.
- [17] M. S. Galvão, N. Narian, N. Nigam, Influence of diferente cultivars on oil quality and chemical characteristics of avocado fruit, *Food Science and Technology* 34 (2014) 539-546.
- [18] C. Wang, C. Chen, J. Wu, L. Wang, C.J. Chang, W. HO, Designing supercritical carbon dioxide extraction of rice bran oil that contain oryzanol using response surface methodology. *Journal of Separation Science* 31 (2008) 1399-1407.

- [19] K. Tomita, S. Machmudah, A.T. Quitain, M. Sasaki, R. Fukuzato, M. Goto, Extraction and solubility evaluation of functional seed oil in supercritical carbon dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids* 79 (2013) 109-113.
- [20] G. Nimet, E. A. Silva, F. Palú, C. Dariva, L. S. Freitas, A.M. Neto, L. Cardozo-filho, Extraction of sunflower (*Heliantus annuus L.*) oil with supercritical CO₂ and supercritical propane: experimental and modelling, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 262-268.
- [21] C. M. da Silva, A. B. Zanqui, A. K. Gohara, A. H. P. de Souza, L. Cardozo-Filho, J. V. Visentainer, L. U. R. Chiavelli, P. R. S. Bittencourt, E. A. da Silva, M. Matsushita, Compressed n-propane extraction of lipids and bioactive compounds from Perilla (*Perilla frutescens*), *The Journal of Supercritical Fluids* 102 (2015) 1-8.
- [22] A. S. Pessoa, R. Podestá, J. M. Block, E. Franceschi, C. Dariva, M. Lanza, Extraction of pequi (*Caryocar coriaceum*) pulp oil using subcritical propane: Determination of process yield and fatty acid profile, *The Journal of Supercritical Fluids* 101 (2015) 95-103.
- [23] M. Ahmad, W. N. Baba, A. G. T. A. Wani, A. G. F. A. Masoodi, F. Yildiz, effect of extraction time on antioxidants and bioactive volatile components of green tea (*camellia sinensis*), using GC/MS, *Food Science and Technology* 1 (2015) 1-11.
- [24] R. A. Ferrari, Physico-chemical characterization of avocado oil extracted bycentrifugation and processing by-products, *Brazilian Journal of Food Technology* 18 (2015) 79-84.
- [25] I. Santana, L. M. F. do Reis, A. G. Torres, L. M. C. Cabral, S. P. Freitas, Avocado (*Persea americana Mill.*) oil produced by microwave drying and expeller pressing exhibits low acidity and high oxidative stability, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117 (2015) 999-1007.

4 CONCLUSÕES GERAIS

Dentre os solventes utilizados, pode-se concluir que a extração com Gás liquefeito de petróleo pressurizado foi a que apresentou melhores resultados quando comparada com a extração com dióxido de carbono supercrítico, principalmente com relação às variáveis do processo, tendo em vista que o rendimento obtido em sua melhor condição foi de 59,9 %, e ainda a eficiência da extração, com intervalo de tempo de apenas 10 minutos. Pode-se observar que a extração com gás liquefeito de petróleo pressurizado fica muito próxima da realizada com Soxhlet com relação à quantidade extraída, uma vez que o rendimento foi um pouco acima do obtido para a última (58,4 %).

Quando se analisa os resultados obtidos tomando como critério à qualidade do óleo obtido, pode se observar que a extração que utilizou CO₂ como solvente foi a que apresentou melhor valor com relação à atividade antioxidante (82,4 %), relativamente superior ao melhor valor encontrado quando se utilizou LPG.

Já para o resultado obtido quando se trata da análise cromatográfica, pode-se afirmar que a extração com GLP pressurizado na condição 313 K, 2.5 MPa foi a que extraiu mais o composto estigmaterol.

5 SUGESTOES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar o reciclo de solvente tanto para o CO₂ como para o GLP, tendo em vista a importância de observar o quanto dos mesmos pode ser reaproveitado depois de cada processo de extração;
- Avaliar a extração com ambos os solventes utilizando razões diferentes de massa amostra/solvente;
- Testar outros modelos cinéticos para o processo de extração com fluidos pressurizados e no estado supercrítico;
- Estudar a extração com GLP pressurizado utilizando juntamente um co-solvente, para observar se há aumento na quantidade de moléculas polares a serem obtidas.

6 REFERÊNCIAS

BAJEROVÁ, P.; ADAM, M.; BAJER, T.; VENTURA, K. Comparison of various techniques for the extraction and determination of antioxidants in plants. *Journal of Separation Science*, v. 37, p. 835–844, 2014.

BARROS, H.D.F.Q.; COUTINHO, J.P.; GRIMALDI, R.; GODOY, H.T.; CABRAL, F.A. **Simultaneous extraction of edible oil from avocado and capsanthin from red bell pepper using supercritical carbon dioxide as solvent.** *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 107, p. 315-320, 2016.

BOTHA B M. **Supercritical Fluid extraction of avocado oil.** *South African Avocado Growers' Association*, vol. 27, p. 24-27, 2004.

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

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. **Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis:** determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. *Rev Nutr, Campinas*, v. 24, n. 1, p.173-187, 2011.

DANIELI, F. **O óleo de abacate (Persea americana Mill) como matéria-prima para indústria alimentícia.** 2013. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

DIEHL, L. C. P. **Extração e fracionamento de compostos com princípios ativos de própolis usando o dióxido de carbono supercrítico.** 2008. 248f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas, Campinas, 2008.

DUQUE A M.R [et al.] **Comparación del aceite de aguacate variedad Hass cultivado en Colombia, obtenido por fluidos supercríticos y métodos convencionales:** una perspectiva desde la calidad. *Lasallista de Investigación*, Vol. 9, p. 151-161, 2012.

FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. A. **Modeling the supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil.** Journal of Food Engineering. v. 54, n. 4, p. 263-269, 2002.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). Medium-term Projections for World Supply and Demand to 2010 for tropical Fruits. Intergovernmental Group on Banana and on Tropical Fruits. Spain, december, 2003. <Disponível em <http://www.fao.org>>. Acesso em: 16 de maio de 2015.

FREITAS, L. DOS S.; OLIVEIRA, J. V. DE; DARIVA, C.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. **Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 56, p. 2558–2564, 2008.

HAMDAN, S.; DAOOD, H. G.; TOTH-MARKUS, M.; ILLÉS, V. **Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane.** Journal of Supercritical Fluids, v. 44, p. 25–30, 2008.

HERRERO, M.; MENDIOLA, J. A.; CIFUENTES, A.; IBÁÑES, E. **Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications.** Journal of Chromatography A, v. 1217, p. 2495–2511, 2010.

IBRAF - Instituto Brasileiro de Frutas. Disponível em <<http://www.ibraf.org.br/>>. Acesso em: 21 de maio de 2015.

ISMAIL, M.; AL-NAQEEB, G.; MAMAT, W. A. A.; AHMAD, Z. **Gamma-oryzanol rich fraction regulates the expression of antioxidant and oxidative stress related genes in stressed rat's liver.** Nutrition & Metabolism, v. 7, n. 23, p. 1-13, 2010.

JIMENEZ, M. E.; AGUILAR, M. R.; ZAMBRANO, M. L.; KOLAR, E. Propriedades físicas y químicas del aceite de aguacate obtenido de puré deshidratado por microondas. Revista la Sociedad Química de México, v. 45, n. 2, p. 89-92, 2001.

LAW, M. R. **Plant sterol and stanol margarines and health.** Britanian Medicinal Journal, London, v. 320, p. 861-864, 2000.

LAROZE, L. E. et al. **Extraction of antioxidants from several berries pressing wastes using conventional and supercritical solvents.** European Food Research and Technology, Heidelberg, v. 231, p. 669–677, 2010.

LOTTENBERG, AMP.; NUNES, VS.; NAKANDAKARE, ER.; NEVES, M.; BERNIK, M.; SANTOS, JE. Eficiência dos ésteres de fitosteróis alimentares na redução dos lipídios plasmáticos em hipercolesterolêmicos moderados. Arquivo Brasileiro de Cardiologia, São Paulo, v.79, n.2, p.1-4, 2002.

MANTELL, C. et al. **Supercritical fluid extraction.** In: RAMASWAMY, S.; HUANG, H.-J.; RAMARAO., B. V. Separation and Purification Technologies in Biorefineries. First ed. John Wiley & SonsV p. 79-100, 2013.

MASSAFERA, G.; COSTA, T.M.B.; OLIVEIRA, J.E.D. **Composição de ácidos graxos do óleo do mesocarpo e da semente de cultivares de abacate (*Persea Americana*, mil.) da região de ribeirão preto, SP.** Alim. Nutr., vol.21, p. 325-331, 2010

MESOMO, M. C.; SCHEER, A.P.; PEREZ, E.; NDIAYE, P. M.; CORAZZA, M. L. **Ginger (*Zingiber officinale* R.) extracts obtained using supercritical CO₂ and compressed propane: Kinetics and antioxidant activity evaluation.** Journal of Supercritical Fluids, v. 71, p. 102–109, 2012.

MHEMDI, H. et al. **A supercritical tuneable process for the selective extraction of fats and essential oil from coriander seeds.** Journal of Food Engineering, Essex, v. 105, p. 609-616, 2011.

MOSTERT , E.; BOTHA, B. M.; DU PLESSIS, L. M.; DOUODU, K. **Effect of fruit ripeness and method of fruit drying on the extractability of avocado oil with hexane and supercritical carbon dioxide.** Journal of the Science of Food and Agriculture, Vol. 87, p. 2880-2885, 2007.

MOLYNEUX, R. J.; COLEGATE, S. M. **Bioactive Natural Products: Detection, Isolation, and Structural Determination.** 2 th Ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

NIMET, G.; SILVA, E. A.; PALÚ, F.; DARIVA, C.; FREITAS, L. S.; Neto, A. M.; CARDOZO-FILHO, L. **Extraction of sunflower (*Heliantus annuus L.*) oil with supercritical CO₂ and subcritical propane: Experimental and modeling.** Chemical Engineering Journal, v. 168, p.262-268, 2011.

OLIVEIRA, C.C.S.; OLIVEIRA, G.S.N.; SOUSA, R.I.L.; SOUSA, R.M.D.; PINELI, L.L.O. **Avaliação das características sensoriais da polpa de abacate.** In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, II., 2003. Piracicaba. Resumos...São Paulo: USP, 2003. 1 CD ROOM.

ONOREVOLI, B. **Estudo do Crambe Abyssinica como fonte de matérias primas oleaginosas: óleo vegetal, ésteres metílicos e bio-óleo.** 2012.Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 132 p., 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). 2012.

PENEDO, P.L.M. **Estudo sobre a potencialidade da extração de produtos naturais utilizando CO₂ supercrítico.** 2007. Tese de doutorado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 2007.

PERRUT, M. **Supercritical fluid application: industrial development and economic issues.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 39, p.4531-4535, 2000.

PETROVIC, M., ELJARRAT, E., LOPEZ DE ALDA, M.J. & BARCELÓ, D. **Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence.** Analytical and Bioanalytical Chemistry.378 ed.p.549-562.2004.

POULIOT, Y.; CONWAY, V.; LECLERC, P. **Separation and Concentration Technologies in Food Processing.** In: CLARK, S.; JUNG, S.; LAMSAL, B. Food Processing: Principles and Applications. Second ed. John Wiley & Sons, Ltd., 2014. p. 33–60.

RAMOS, D. P.; Sampaio, A. C. **Principais variedades de abacateiros**. In: LEONEL, S.; SAMPAIO, A. C. *Abacate: Aspectos Técnicos da Produção*. São Paulo: Universidade Estadual Paulista: Cultura Acadêmica Editora, 2008. p. 37-64.

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

RIBAS, M. C.; MANTOVANI, D.; AWADALLAK, J. A.; CANEVESI, R. L.; TAZINAFO, N. M.; FILHO, L. C.; PALÚ, F.; SILVA, E. A. **Study of candeia oil extraction using pressurized fluids and purification by adsorption process**. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 92, p. 177-182, 2014.

ROCHA, R.Y.V; BEZERRA, T.S; FELIPE, D.F; SARTOR, C.F.P. **Ação antioxidante do óleo de Persea americana (abacate)**. VII mostra de trabalhos de iniciação científica, Centro universitário de Maringá, outubro, 2014.

RODRIGUES, V.M; SOUSA, E.M.B.D; MONTEIRO, A.R; CHIAVIONE-FILHO, O; MARQUES, M.O.M; MEIRELES, M.A.A. **Determination of the solubility of extracts from vegetable raw material in pressurized CO₂: a pseudo-ternary mixture formed by cellulosic structure + solute + solvent**. *The journal of supercritical fluids*, v.22, p.21-36, 2002.

ROJAS, V. A. **Extracción enzimática y caracterización del aceite de palta**. Disponível em: <http://www.avocadosource.com/papers/Chile_papers_A-Z/A-B-C/Costa_Vernica2003.pdf>. Acesso em: 20 set. 2015.

ROSEIRO, L. B.; DUARTE, L. C.; OLIVEIRA, D. L.; ROQUE, R.; BERNARDO-GIL, M. G.; MARTINS, A. I.; SEPÚLVEDA, C.; ALMEIDA, J.; MEIRELES, M.; GÍRIO, F. M.; RAUTER, A. P. **Supercritical, ultrasound and conventional extracts from carob (Ceratonia siliqua L.) biomass: Effect on the phenolic profile and antiproliferative activity**. *Industrial Crops and Products*, v. 47, p. 132–138, 2013.

SAHENA, F. et al. **Application of supercritical CO₂ in lipid extraction** .A review. Journal of Food Engineering, Essex, v. 95, p. 240–253, 2009.

SALGADO, J.M. **Alimentos Inteligentes**. São Paulo: Editora Prestígio, p.32-38, 2005.

SHAHIDI, F. **Natural antioxidants: an overview**. In: Natural antioxidants: chemistry, health effects, and applications. Newfoundland: AOCS Press, 1996. p. 1-11. 2005

SILVA, A.C. **Abacate como fonte terapêutica**. In: LEONEL. S. (Org.) Abacate: Aspectos técnicos da produção. 1ed. São Paulo: Universidade Estadual Paulista- Cultura Acadêmica Editora, p. 215- 239, 2008.

SILVA, J. R. F.; CANTELLI, K. C.; TRES, M. V.; DALLA ROSA, C.; MEIRELLES, M. A. A.; SOARES, M. B. A.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; TREICHEL, H.; MAZUTTI, M. A. **Treatment with compressed liquefied petroleum gas and ultrasound to improve cellulase activity**. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, v. 2, p. 102–107, 2013.

SOARES J F Avaliação de diferentes processos de extração na obtenção de óleo de farelo de arroz. - Santa Maria : Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2015.

SOARES, S.E.; MANCINI FILHO, J.;TURATTI, J.M.; TANGO, J.S. **Caracterização física, química e avaliação da estabilidade do óleo de abacate (Persea americana, Mill.) nas diferentes etapas do processo de refinação**.Revista de Farmácia e Bioquímica da Universidade de São Paulo.São Paulo, v. 27, n.1, p. 70-82, 2004.

SOUZA, A.V. **Mercado nacional e mundial para o abacate: Aspectos técnicos da produção**. 1ed. São Paulo: Universidade Estadual Paulista- Cultura Acadêmica Editora, 2008. p. 7- 16.

SPARKS, D.; HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M.; **BLACKWELL, D. ; FLEMING, T.Extraction** of rice bran oil using supercritical carbon dioxide and propane. Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 83,, p.885-891, 2006.

TANGO, J.S.; CARVALHO, C.S.L.; SOARES, N.B. **Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo.** Revista brasileira de fruticultura. Jaboticabal, SP, v.26, p.17-23, 2004.

TZIA, C.; LIADAKIS, G. **Extraction optimization in food engineering.** New York: Marcel Dekker, 442p.2003.

WANG, C.; CHEN, C.; WU, J.; WANG, L.; CHANG, C. J.; HO, W. **Designing supercritical carbon dioxide extraction of rice bran oil that contain oryzanols using response surface methodology.** Journal of Separation Science, v. 31, p. 1399-1407, 2008.

WOLFE, K.; WU, X.; LIU, R. H. **Antioxidant activity of apple peels.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, Easton, v. 51, p. 609-614, 2003.

YANG, C.; TEO, K. C.; XU, Y. R **Butane extraction of model organic pollutants from water.** Journal of Hazardous Materials, v.108, p. 77-83, 2004.