

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0706288-5 A2**

(22) Data de Depósito: 31/01/2007
(43) Data da Publicação: 22/03/2011
(RPI 2098)



(51) *Int.Cl.:*
C11B 1/10
B01D 11/04

(54) Título: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE FRAÇÕES ALTAMENTE ENRIQUECIDAS DE COMPOSTOS NATURAIS DE ÓLEO DE PALMA COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS E QUASE CRÍTICOS**

(30) Prioridade Unionista: 10/02/2006 EP 060026876.9

(73) Titular(es): Carotech SDN. BHD.

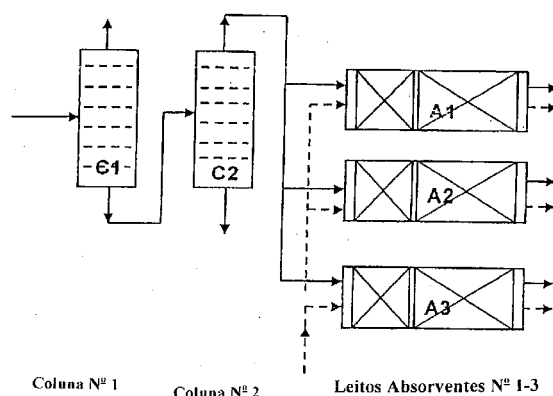
(72) Inventor(es): Gerd Brunner, Kai Gast, Meng-Han Chuang, Philip Chan, Sendil Kumar, Wan Ping Chan

(74) Procurador(es): Tavares Propriedade Intelectual LTDA

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007000802 de 31/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/090545 de 16/08/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE FRAÇÕES ALTAMENTE ENRIQUECIDAS DE COMPOSTOS NATURAIS DE ÓLEOS PALMA COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS E QUASE CRÍTICOS. A partir do óleo de palma, é possível derivar compostos de alto valor, como os tococromanóis, carotenóides, fitoesteróis, entre outros. O enriquecimento até a obtenção de frações altamente concentradas é dificultado pelo gigantesco número de componentes envolvidos, pela baixa volatilidade, pela baixíssima solubilidade de grande parte dos compostos em solventes orgânicos e pela alta viscosidade das misturas a serem processadas. Os materiais iniciais para o novo processo são frações enriquecidas de tococromanóis (cerca de 20 a cerca de 50% em peso) e/ou carotenóides (cerca de 10 a 30% em peso) de óleo de palma obtido por processos convencionais, ou por processos de múltiplos estágios em contracorrente com dióxido de carbono supercrítico. Esses processos, não abordados aqui, podem compreender: Remoção de ácidos graxos livres, transesterificação dos triglicerídeos em ésteres metílicos ou etílicos, remoção dos ésteres, por exemplo, por destilação por via rápida, separação da fração de carotenóis por resfriamento. No novo processo, as frações derivadas do óleo de palma bruto, já enriquecidas em certa medida com tococromanóis, carotenóides, fitoesteróis, entre outros, são tratadas pela tecnologia de fluido supercrítico uma combinação única de separação em contracorrente com adsorção e dessorção seletiva usando fluidos supercríticos. Um primeiro enriquecimento, compreendendo uma ou mais etapas de separação pela aplicação de um fluido quase crítico ou supercrítico em um processo de separação de única ou múltiplas etapas (em contracorrente) é combinado apropriadamente com uma segunda etapa de enriquecimento, em que o produto da primeira etapa de enriquecimento é diretamente adsorvido em um adsorvente (gel de sílica) ao passar o fluxo de produto sobre o leito fixo de adsorvente sem mudança substancial de pressão, e adsorção subsequente com o mesmo (ou outro) fluido quase crítico ou supercrítico à mesma (ou outra) pressão que a da primeira separação, ou por uma sequência predeterminada de pressões e temperaturas. Para o enriquecimento de tococromanóis, utiliza-se dióxido de carbono em condições quase críticas acima da temperatura crítica do dióxido de carbono. Para o enriquecimento de carotenóides, utiliza-se propano em condições quase críticas abaixo da temperatura crítica do propano (fig.2).



Relatório Descritivo da Patente de Invenção
para **“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE FRAÇÕES
ALTAMENTE ENRIQUECIDAS DE COMPOSTOS
NATURAIS DE ÓLEO DE PALMA COM FLUIDOS
5 SUPERCRÍTICOS E QUASE CRÍTICOS”**.

A partir do óleo de palma, é possível derivar compostos de alto valor, como os tococromanóis, carotenóides, fitoesteróis, entre outros. O enriquecimento até a obtenção de frações altamente concentradas é dificultado pelo gigantesco
10 número de componentes envolvidos, pela baixa volatilidade, pela baixíssima solubilidade de grande parte dos compostos em solventes orgânicos e pela alta viscosidade das misturas a serem processadas.

Tomemos como exemplo a produção de frações
15 pré-concentradas, o processo da Carotech. O CarominTM é um carotenóide enriquecido derivado do óleo de palma bruto, contendo aproximadamente 10% de carotenóides. O processo integrado para extração de carotenóides e tocotrienóis (vitamina E) é realizado de acordo com a Patente US 5,157,142 e resumido
20 na Fig. 1. Ele envolve a transesterificação do óleo de palma bruto (CPO) em ésteres metílicos (FAME), seguido de destilação a vácuo e outras etapas, resultando em uma camada rica em caroteno e uma camada rica em tocotrienóis. A camada rica em caroteno, assim como a camada rica em tocotrienóis, são
25 adicionalmente concentradas para produzir produtos altamente concentrados com teor máximo de 30% para carotenóides, e teor

máximo de cerca de 50% para tococromanóis, em sua maioria tocotrienóis. O enriquecimento adicional com métodos convencionais mostrou não ser possível devido à alta viscosidade, baixíssima volatilidade e baixa solubilidade nos solventes orgânicos convencionais. Embora tenham sido realizadas inúmeras investigações em variadas misturas, principalmente em tocoferóis, com fluidos supercríticos, nenhum dos processos foi capaz de produzir frações de alta concentração tanto para os tococromanóis como para os carotenóides derivados do óleo de palma bruto ou de outras fontes naturais.

A Fig. 1 ilustra um processo para a produção de frações concentradas de carotenóides e tocotrienóis misturados (Patente US 5,157,142).

Os carotenos, responsáveis por conferir ao óleo de palma sua cor laranja-avermelhada característica, contribuem para a estabilidade e ao valor nutricional do óleo. Esses e outros constituintes secundários são decisivos para determinar as características de qualidade do óleo de palma. Geralmente, os carotenóides são recuperados da gordura ou óleo natural, principalmente do óleo de palma. Os carotenóides podem ser extraídos de resíduos de destilação não-saponificados. Além disso, podem também ser extraídos empregando-se um adsorvente em algum estágio do processo. Durante a extração, fazem-se necessárias grandes quantidades de solventes orgânicos. Até o momento, os processos de adsorção não foram capazes de produzir frações com maior concentração de caroteno a partir de

fontes naturais. As razões para isso são as baixas concentrações iniciais, a alta viscosidade das frações de caroteno e a instabilidade dos carotenos na maioria dos adsorventes. Foram feitas inúmeras tentativas em desenvolver um processo para a
5 produção de frações de carotenos mais concentradas.

Os **carotenóides** são os pigmentos mais abundantes e importantes nos organismos vivos. Os carotenos mais conhecidos são o α -, β - e γ -carotenos, e o licopeno. Além de sua cor, os carotenóides, em especial o β -caroteno, são bem
10 conhecidos por terem atividade pró-vitamina A, uma vez que podem ser transformados em vitamina A *in vitro*. Foi descoberto também que eles inibem as propriedades anticancerígenas pela sua capacidade em desativar os oxiradicais. Por serem compostos naturais com propriedade de vitamina A, os carotenos
15 desempenharam papel positivo em aplicações comerciais para sínteses farmacêuticas e de produtos nutricionais. [1, 2].

Os carotenóides podem ser encontrados em diversos óleos vegetais, inclusive no óleo de amendoim, no óleo de colza, no óleo de semente de girassol e no óleo de semente de
20 algodão. A concentração de carotenóides nesses óleos costuma ser baixa, inferior a 100 ppm. Destes, o óleo de palma é a fonte de caroteno vegetal natural mais rica em termos de equivalente de retinol, com a Malásia contribuindo com a maior parte da produção mundial de óleo de palma. O óleo de palma contém a
25 maior concentração de carotenóides conhecida, variando de 500 a 3000 ppm, dependendo da espécie da fruta de palma da qual se

obtem o óleo. A concentração dos carotenos no óleo de palma bruto da Malásia varia entre 500 a 700 ppm, com o α -caroteno e o β -caroteno formando até 90% do total de carotenos. [3] .

Hoje em dia, os carotenos encontrados no mercado são β -caroteno quimicamente sintético ou o caroteno extraído das algas *Dunaliella*. Em face da provável tendência de aumento da importância e do valor dos carotenóides, torna-se importante a recuperação dos carotenóides do óleo de palma e seus subprodutos. Vários métodos de extração para a recuperação de carotenos a partir do óleo de palma foram desenvolvidos ao longo dos anos, incluindo saponificação, processamento da uréia, extração de solvente seletiva, destilação molecular, separação por adsorção, cristalização e transesterificação seguida de destilação dos ésteres. [1,4,5].

Tococromanóis: As vitaminas constituem importantes substâncias para a saúde humana. Elas regulam vários processos no corpo e têm efeitos positivos em muitas funções vitais. Em termos gerais, as vitaminas atuam como coenzimas ou pró-hormônios, embora grande parte de suas demais funções, como efeitos anticarcinógenos ou antioxidantes, continuam sendo investigadas. A maioria das vitaminas não é sintetizada pelo corpo humano, logo, esses nutrientes precisam ser ingeridos com os alimentos. Dado que as vitaminas variam de estrutura e função, a primeira coisa a se fazer é categorizá-las em grupos hidrossolúveis e oleossolúveis. As vitaminas hidrossolúveis são distribuídas por todo o corpo e, portanto, têm efeito sobre quase

todos os órgãos; já as vitaminas oleossolúveis estão em sua maioria presentes nas membranas. O transporte na corrente sanguínea e a digestão dessas vitaminas só poderão ocorrer em quantidade suficiente se lipídios e micelas do óleo estiverem presentes.

Vitamina E é o termo genérico que se dá a oito substâncias do grupo dos tococromanóis que possuem atividade de Vitamina E. Podemos subdividir os tococromanóis em dois grupos: os tococromanóis e os tocotrienóis: com os tocotrienóis possuindo três ligações duplas insaturadas em sua cadeia de hidrocarbonatos e os tocoferóis possuindo uma cadeia de hidrocarbonetos totalmente insaturada. Tanto os grupos tocoferol como -trienol consistem de quatro homólogos, designados como α -, β -, δ - e γ -tocoferol (-trienol), dependendo dos substitutos de seus anéis de cromano. Os tococromanóis são antioxidantes oleossolúveis em sua maioria encontrados na membrana celular de órgãos. O γ -tocoferol tem a maior intensidade antioxidante, e, portanto, é utilizado na maioria das vezes como antioxidante na indústria de alimentos e cosméticos. Contudo, estudos recentes relatam funções adicionais dos outros homólogos do tococromanol, tais como propriedades anticarcinógenas ou anti-tumor.

Como conseqüência, a demanda por misturas de tococromanol natural consistindo de todos os homólogos vem aumentando gradualmente. As frutas do dendezeiro malaio contêm o mais elevado teor de tococromanóis no mundo inteiro.

O óleo de palma bruto (CPO) consiste de 94 % do peso em triglicerídeos, 3-4 % do peso em ácidos graxos livres (FFA), e apenas 1% do peso do CPO consiste em tococromanóis, carotinóides e fitonutrientes. O óleo de palma encontra-se disponível em grande quantidade a um custo relativamente baixo. Ele é a maior fonte da tocotrienóis. Os tocotrienóis podem ser recuperados das frações destiladas obtidas durante o refinamento e a desodorização do óleo de palma bruto. Os carotenóides são destruídos durante esse processo. Portanto, seria sensato tentar recuperar ambos os grupos de compostos valiosos em uma única seqüência de processos. A maneira mais econômica seria adsorver esses compostos do óleo de palma bruto em um adsorvente apropriado e em seguida remover os compostos do adsorvente. Foram realizadas inúmeras tentativas. No entanto, nenhuma delas obteve êxito até então. Portanto, a necessidade de outro método levou à transesterificação dos triglicerídeos do óleo de palma em ésteres metílicos do ácido graxo e sua remoção por destilação a vácuo. O processo adicional de gerar frações mais concentradas é limitado pelas propriedades mencionadas das misturas. Fica evidente a necessidade de um processo diferente.

Aqui, a extração de fluido supercrítico (SFE) é uma alternativa à extração convencional com solventes orgânicos. A SFE é capaz de produzir, em um solvente, extrato livre, e em virtude de sua baixa temperatura crítica, pode ser usada no tratamento de substâncias sensíveis à temperatura, como as vitaminas. Os fluidos supercríticos conseguem dissolver os

componentes pouco voláteis e conduzi-los por qualquer processo via a fase gasosa. Além disso, as soluções líquidas altamente viscosas dissolvem uma grande quantidade de fluidos supercríticos, em especial dióxido de carbono e propano, com o efeito de grande redução na viscosidade. Então, mesmo as
5 soluções líquidas podem ser tratadas em um processo.

Embora esses fatos já sejam conhecidos há certo tempo, os efeitos surpreendentes para o enriquecimento adicional dos tococromanóis e os carotenóides pela aplicação de
10 combinações apropriadas de separação SFE em contracorrente e adsorções SFE com dessorção SFE seletiva subsequente não foram reconhecidos. O estado da técnica alcançado até então é recapitulado a seguir.

Estado da técnica

Tococromanóis:

O número de pesquisas relacionadas à extração de materiais naturais com dióxido de carbono supercrítico tem aumentado ultimamente. Os parâmetros críticos do dióxido de carbono são 7.4MPa e 304.21K [6]. Em virtude desses parâmetros
20 críticos baixos, o uso do dióxido de carbono supercrítico resulta em baixo custo operacional, e graças à temperatura crítica baixa, até mesmo materiais sensíveis à temperatura podem ser extraídos. Ao contrário do solvente orgânico, o dióxido de carbono é atóxico, não-inflamável e inerte. Além do mais, o dióxido de
25 carbono encontra-se facilmente disponível e pode ser removido completamente do produto desejado sem resíduos. A solubilidade

do dióxido de carbono pode ser ajustada pela densidade, logo, ela pode ser ajustada para o material de alimentação. Essas razões explicam a enorme quantidade de esforços em pesquisas no segmento de extração de dióxido de carbono supercrítico. Ill'es e col. [7] e Gnayfeed e col. [8], por exemplo, pesquisaram a extração de pimentão e óleo de pimenta com CO₂ supercrítico e propano subcrítico em relação ao teor de tocoferol e carotina. Foi descoberto que a solubilidade do dióxido de carbono supercrítico não foi suficiente para dissolver a carotina. A solubilidade dos tocoferóis em ambos os solventes foi satisfatória, e foi possível dissolver os tocoferóis tanto em CO₂ como em propano. Nagesha e col. [9] e Shishikura e col. [10] pesquisaram o enriquecimento de tocoferóis a partir do destilado desodorizado de óleo de soja pela extração de fluido supercrítico. Foram realizados outros trabalhos de pesquisa sobre o enriquecimento de esqualeno a partir de um intermediário da produção de óleo de oliva (Dreschner e col.[11]) e o enriquecimento do acetato de tocoferol e do tocoferol (Fleck [12]).

O ajuste da solubilidade do dióxido de carbono supercrítico através da densidade confere alta flexibilidade à extração supercrítica. No entanto, devido à falta de polaridade do dióxido de carbono, a solubilidade para substâncias polares é restrita. Uma possibilidade de aumentar a solubilidade consiste em adicionar um modificador ao dióxido de carbono supercrítico. O iso-propanol, o etanol e o propano são modificadores comuns. Não se deve negligenciar o fato de que um aumento da

solubilidade com modificadores está geralmente correlacionado com uma redução na seletividade. Sendo assim, os estudos recentes focam-se em um processo de adsorção adicional antes da extração supercrítica. Devido à adsorção adicional, a seletividade do processo pode ser aumentada, uma vez que o adsorvente tem uma afinidade diferente com os diferentes componentes. O resultado disso é que os componentes são adsorvidos e desorvidos em proporções diferentes. Wang e col. [13] pesquisaram a separação do α -tocoferol e do esqualeno usando uma técnica de adsorção com modulação de pressão com dióxido de carbono supercrítico como solvente. No primeiro estágio do processo, a alimentação é misturada com CO₂ supercrítico e entra em uma coluna preenchida com gel de sílica sob baixa pressão, onde a alimentação é adsorvida no gel de sílica. No segundo estágio, o adsorvente é desorvido do gel de sílica com dióxido de carbono supercrítico sob alta pressão. Durante esses experimentos, Wang e col. Conseguiram enriquecer o α -tocoferol a partir de uma alimentação de 20 % em peso para 60% em peso, e o esqualeno a partir de 80 % em peso para 98 % em peso. Um trabalho teórico sobre a adsorção e a desorção no dióxido de carbono supercrítico foi realizado por Reverchon e col. e Goto e col. [15]. O grupo de pesquisa de Reverchon utilizou uma isoterma de adsorção multicomponentes similar de Langmuir com o intuito de descrever o comportamento de adsorção de uma mistura complexa de terpeno sob condições supercríticas, ao passo que o grupo de pesquisa de Goto utilizou a isoterma de

adsorção BET para realizar sua simulação. Ambos os trabalhos resultaram em modelos matemáticos capazes de simular dados experimentais com grande exatidão.

Lee e col. [16] publicaram um trabalho sobre a
5 cinética de adsorção dos fosfolipídeos a partir de óleo de soja tratado em argila regenerada. O grupo de pesquisa de Lee utilizou uma equação cinética de reação para descrever o processo de adsorção medindo a concentração antes e após o adsorvente. Essa abordagem foi totalmente diferente da dos autores anteriores, pois
10 absolutamente nenhuma isoterma de adsorção é utilizada para descrever o sistema. Contudo, o grupo de pesquisa de Lee conseguiu derivar uma equação de reação capaz de prognosticar os dados experimentais. A regeneração da argila modificada com dióxido de carbono supercrítico foi pesquisada por Cavalcante e
15 col. [17] e Carneiro e col. [18]. A argila modificada é um importante adsorvente na tecnologia ambiental, posto que sua capacidade de adsorção de substâncias orgânicas é importantíssima na área de tratamento de água. Portanto, a regeneração da argila é uma questão econômica relevante para a
20 eficiência econômica do processo. Zetzi [19] lidou com a separação dos aromas do óleo de limão aplicando uma adsorção seletiva no gel de sílica, seguido de dessorção sob dióxido de carbono supercrítico. A curva de dessorção do limoneno e do citral foram pesquisadas, e foi apresentado um modelo que
25 descrevia os dados experimentais com grande precisão.

Uma patente para a técnica de separação de adsorção seletiva seguida de dessorção com CO₂ supercrítico foi depositada com a finalidade de separar os terpenos dos óleos essenciais. A patente europeia EP 0363971 A2 [20] descreve tal processo. O óleo é misturado por agitação sob temperatura constante com o adsorvente e então é extraído com CO₂ supercrítico. Isso é possível graças à baixa viscosidade do óleo tratado.

Carotenóides:

A patente japonesa JP200226723 [21] representa um método para o enriquecimento de caroteno a partir do óleo de palma. O óleo de palma é primeiramente transesterificado. Em seguida, o éster é extraído com um solvente hidrófilo, tal como metanol, para separá-lo em uma fase éster concentrada. Esse concentrado é então aplicado a uma coluna empacotada com gel de sílica para adsorver o caroteno. O caroteno é então dessorvido usando hexano, que contém cerca de 4000 ppm de acetona.

A concentração adsortiva do concentrado rico em caroteno também foi empregada na Patente US 6072092 [22], na qual se utiliza gel de sílica como adsorvente e uma grande quantidade de solvente apolar para recuperar o caroteno.

A patente europeia EP0242148 [23] descreve um método similar usando gel de sílica ou alumina ativada como adsorvente e um solvente apolar contendo certas quantidades de

solventes polares como eluente para o enriquecimento do caroteno.

A patente japonesa JP63132871 [24] descreve um processo para enriquecer o caroteno aplicando zeólita como adsorvente e um solvente apolar, tal como tetracloreto de carbono, como eluente.

A Patente US 5157132 [25] descreve um processo de recuperação de caroteno a partir do óleo através da transesterificação e saponificação. O caroteno enriquecido pode ser extraído do resíduo saponificado com um solvente orgânico. O resíduo obtido tem um teor de carotenos igual a 20%. Além disso, a patente europeia EP1398311 [26] descreve um processo similar. É possível obter de 10 a 20% de concentrado de carotenos.

A patente alemã DE 4429506 [27] revela a extração de carotenóides a partir de material seco com propano ou butano. Foi descoberto que a solubilidade de ambos os gases pode ser melhorada em grande medida ao utilizar um co-solvente.

Essas patentes exigem solventes orgânicos em grande quantidade como eluente e a recuperação dos solventes por destilação para obter o concentrado de carotenóides. No novo processo, apenas o propano e o CO₂ supercrítico são usados como solventes a baixas temperaturas para obter o concentrado. Esses solventes podem ser facilmente removidos por expansão.

A maioria das técnicas descritas na literatura que fazem o uso de dióxido de carbono supercrítico ou outros gases comprimidos para o enriquecimento tanto dos fitoesteróis

quanto dos tococromanóis a partir de óleo comestível partem de concentrações baixíssimas dos componentes aqui tratados. Logo, toda a atenção desses trabalhos volta-se para a depleção do óleo a partir de substâncias como os triglicerídeos ou FAME, pois essas
5 são até então as substâncias mais proeminentes ao lidar com óleo bruto ou esterificado, respectivamente. Além disso, a maioria dos processos descritos opera em batelada. Sendo assim, a abordagem aqui descrita, partindo de derivados de óleo de palma já enriquecidos e empregando a combinação de uma coluna de
10 extração operada continuamente com uma operação de adsorção/dessorção de um lado e uma extração subsequente ainda não foi aplicada.

Descrição da Invenção: Descrição geral

Os compostos vitamínicos do grupo dos
15 tococromanóis e carotenóides são enriquecidos a partir de misturas derivadas de óleos naturais no processo descrito a seguir. Essas misturas contêm ésteres metílicos de ácidos graxos ou ésteres etílicos de ácidos graxos, esqualeno, monoglicerídeos, diglicerídeos, esteróis e os compostos-alvos.

20 Com o dióxido de carbono supercrítico como solvente, em uma primeira seqüência de separação (Fig. 2, colunas C1 e C2), a partir dos tococromanóis ou dos carotenóides são removidos os compostos mais solúveis no dióxido de carbono supercrítico do que os compostos-alvos no topo de uma coluna de
25 separação operada em contracorrente, e os compostos menos solúveis no fundo. Esse processo resulta em concentrações para

os tococromanóis de cerca de 70 % em peso e, para os carotenóides, de cerca de 30 % em peso. Os detalhes dessa separação são fornecidos a seguir.

Em uma segunda seqüência, seguindo
5 diretamente o processo em contracorrente, as misturas são processadas pelas etapas de adsorção e dessorção seletiva (Fig. 2, adsorventes A1, A2, A3). A adsorção ocorre a partir do fluxo de massa obtido a partir da separação em contracorrente compreendendo um fluido supercrítico ou quase crítico e os
10 compostos-alvos, e é depositada diretamente no adsorvente. Dessa forma, torna-se possível a manipulação da solução altamente viscosa ou sólida. Logo após, realiza-se a dessorção a partir do leito fixo carregado com a mistura de alimentação. A dessorção pode ser realizada com o mesmo fluido supercrítico ou quase
15 crítico ou diferente, ou em uma seqüência de dois ou mais desses solventes. A dessorção também é realizada em diferentes condições em relação à adsorção, isto é, diferentes valores de pressão, temperatura e vazão de gás. Os solventes supercríticos ou quase críticos podem compreender misturas de fluidos
20 supercríticos ou quase críticos, preferencialmente de dióxido de carbono e propano.

Foi descoberto que a separação por adsorção e dessorção pode ser aprimorada se preencheremos apenas parte do adsorvente com a mistura de alimentação, em vez dele inteiro.
25 Durante a dessorção, ocorre uma seqüência de etapas de adsorção e dessorção, o que aumenta a eficiência de separação, e, assim, as

concentrações das frações separadas. A razão da primeira seção adsorvida para a seção livre do leito fixo do adsorvente é variável, geralmente de 0,5 a 0,1.

A **Fig. 2** é um fluxograma do processo de
5 concentração dos tococromanóis e carotenóis pela tecnologia SFE.

Tococromanóis

O novo processo para a produção de frações
altamente ricas em tococromanóis, contendo em sua maioria
10 tocotrienóis de misturas derivadas de óleo de palma, combina
uma separação de múltiplos estágios contínua em contracorrente
usando um fluido supercrítico, de preferência dióxido de carbono,
para remover os voláteis mais leves (isto é, os compostos mais
solúveis no composto supercrítico, resp. dióxido de carbono)
15 sobre o topo da coluna. Os fundos da coluna das uma fração
enriquecida em tocotrienóis com um teor relativamente alto em
esteróis e outros compostos relativamente polares. Essa fração de
fundo é passada por um adsorvente adequado. O gel de sílica
demonstrou ser um adsorvente aplicável. A mistura adsorvida é
20 dessorvida por um fluido supercrítico, de preferência dióxido de
carbono em duas etapas de dessorção. A primeira é realizada a
uma pressão de cerca de 140 bar e remove os mais voláteis nos
compostos solúveis de dióxido de carbono supercrítico. Na
segunda etapa de dessorção, realizada a cerca de 250 bar, frações
25 de tococromanóis altamente enriquecidas, contendo em sua
maioria tocotrienóis, são extraídas. As frações extraídas podem

ser fracionadas ainda mais coletando-as em vasos diferentes. Dependendo do corte das frações, a concentração de tocotrienóis está na faixa de 85 a quase 100% com um rendimento de cerca de 50% da mistura de alimentação. O adsorvente é regenerado com
5 solventes líquidos, como etanol, etc., e reutilizado para a etapa de adsorção.

O processo começa com uma fração pré-enriquecida, que pode ser obtida por diversos métodos, um dos quais pode compreender a transferificação dos glicerídeos com
10 metanol e a remoção dos ésteres de ácidos graxos obtidos por destilação por via rápida ou por extração com fluidos supercríticos, como o dióxido de carbono. Por exemplo, o material inicial para a primeira etapa de extração foram derivados de óleo de palma que, entre outras substâncias, continham 56 %
15 do peso em tococromanóis (com γ -tocotrienol, α -tocotrienol e um α -tocoferol sendo os principais componentes), 16 % do peso em esqualeno, 5 % do peso em fitoesteróis (com β -sitosterol e campesterol sendo as espécies mais proeminentes), e 11% do peso em mono e diglicerídeos. Esse material foi alimentado em uma
20 coluna de extração operada continuamente, empregando dióxido de carbono supercrítico como solvente. A coluna foi empacotada com um empacotamento Sulzer EX estruturado e tem um diâmetro interno de 17,5 mm e altura total de 7 m, dos quais 6 m estão empacotados. Empregando-se pressões de 20-30 MPa e
25 temperaturas de 323 a 358 K (121,73 a 184,73 °F), foi possível produzir um produto de topo livre de esteróis e tococromanóis,

extraindo apenas especificamente o FAME, esqualeno e monoglicerídeos, obtendo assim um produto de fundo enriquecido em até 70% de tococromanóis com fitoesteróis e outros compostos provavelmente mais polares constituindo o restante.

5 Uma coluna maior teria destituído totalmente a fase de fundo dos componentes mais voláteis. Com os métodos de engenharia química, a altura necessária para a separação completa do FAME, esqualeno e dos monoglicerídeos dos tococromanóis, esteróis e outros componentes pouco voláteis foi calculada. Os
10 resultados são que a separação total desses componentes é possível com 13 estágios teóricos de separação, correspondendo a uma altura da coluna de cerca de 15 m, uma razão solvente-alimentação de 80 para 140, com uma razão de refluxo de 6 a 12, a uma temperatura de 323 K, e uma pressão de 20 a 25 MPa.

15 Teoricamente, o enriquecimento adicional dos tocotrienóis seria possível empregando-se outra separação em contracorrente usando um fluido supercrítico. Investigações experimentais revelaram que a solubilidade do produto de fundo enriquecido com tocotrienóis no dióxido de carbono supercrítico é
20 muito baixa para ser considerada um solvente para um processo de separação. Portanto, os modificadores foram misturados com o fluido supercrítico básico, dióxido de carbono, de modo a aumentar a solubilidade. As seguintes composições de solventes foram investigadas: CO₂ + propano com um teor de propano
25 igual a 29, 55 e 83%, bem como CO₂ + solvente orgânico líquido, a saber, etanol, iso-propanol, 1-butanol e acetato de etila, cada um

a uma concentração de 5 e 10 % em peso, respectivamente. As medições foram realizadas em uma faixa de pressão de 5 a 30 MPa e a temperaturas de 323, 343 e 358 K (121,73, 157,73 e 184,73 °C), respectivamente, no caso de experimentos com propano e a uma pressão fixa de 20 MPa e às temperaturas de 323 e 343 K (121,73 e 157,73 °C) o caso dos modificadores líquidos. Em todas as condições investigadas, a concentração dos compostos pouco voláteis foi enriquecida na fase gasosa, mas a seletividade em relação ao tocotrienóis foi reduzida a um nível tal que os esteróis foram dissolvidos na fase gasosa, tornando assim impossível enriquecer ainda mais a concentração de tocotrienóis.

Incrível como pareça, foi descoberto que os fatores de separação permanecem altos, ou mesmo são aumentados, se o material de fundo for misturado com géis de sílica especiais e então dessorvido ou extraído desse adsorvente com dióxido de carbono supercrítico. O produto de fundo da primeira etapa de enriquecimento foi misturado com certas quantidades de adsorvente (gel de sílica) em uma razão de 4 para 10. A mistura foi introduzida em uma coluna como leito fixo. Em seguida, aplicando-se um fluido supercrítico (dióxido de carbono) a uma pressão de cerca de 14 a uma temperatura de cerca de 333 K (139 °F), os componentes altamente voláteis restantes, como ésteres de ácidos graxos e esqualeno, foram dessorvidos. Em uma segunda etapa de dessorção (extração), praticamente à mesma temperatura mas a uma pressão mais elevada de cerca de 25 MPa, os tocotrienóis foram dessorvidos com alta concentração. Com

uma razão adsorvente-alimentação de 10, uma razão de solvente de dióxido de carbono supercrítico de cerca de 300 [KgCO₂/kg], uma fração de 27% da alimentação foi obtida durante 1 h com uma concentração de 75% em tocotrienóis, e após essa tração, 5 outra fração de 25% da alimentação com uma concentração de 100% de tocotrienóis poderia ser recuperada em outra hora. Experimentos com uma mistura de dióxido de carbono e propano mostraram que a solubilidade poderia ser melhorada mantendo a seletividade. Portanto, a razão de solvente pode ser menor do que 10 com CO₂ puro.

Descrição da invenção: Carotenóides.

Um concentrado de carotenóides (1 a 10 % em peso) é alimentado para um dispositivo de extração operado continuamente, construído como um misturador-decantador de 15 alta pressão e cinco-estágios. Em três seqüências de separação com esse aparelho, empregando pressões de 20 a 30 MPa e temperaturas de 323 a 358 K (121 a 184 °C), foi possível produzir um produto, contendo até 30 % em peso de carotenóides. Esse produto é passado pelo adsorvente, um gel de sílica especial, de 20 preferência Zeofree 5170, por meio do que é adsorvida a mistura de carotenóides, esteróis e outras substâncias, assim como os ésteres de ácidos graxos. A razão de mistura está na faixa de 4 a 10. Em seguida, o adsorvente carregado é colocado em contato primeiramente com o dióxido de carbono supercrítico, e depois 25 com propano quase crítico nas condições do estado, por exemplo, 5 MPa e 323 K (121 C), de preferência na faixa de 2 a 7 MPa e

313 a 343 K (103 a 157 C). Com dióxido de carbono, principalmente os não-carotenóides são desorvidos e eluídos, e com propano quase crítico, os carotenóides são desorvidos. A razão de solvente do propano para alimentação está na faixa de 20 a 100, de preferência cerca de 30. A concentração dos carotenóides eluídos seria melhorada se, durante a etapa de adsorção, apenas uma fração do adsorvente fosse carregada com a alimentação.

Exemplos: Tococromanóis.

Exemplo 1: Primeira Etapa de Extração.

Uma extração supercrítica de múltiplos estágios operada continuamente foi realizada com dióxido de carbono puro como solvente e uma mistura de alimentação contendo 50 % em peso de tococromanóis (com γ -tocotrienol, α -tocotrienol e α -tocoferol sendo os principais componentes), 16 % em peso de esqualeno, 3 % em peso de fitoesteróis (com β -sitosterol e campesterol sendo as espécies mais proeminentes), e 11 % em peso de mono e diglicerídeos. A coluna empregada tinha uma altura efetiva de 6 m e foi empacotada com um empacotamento Sulzer EX estruturado. As condições de operação foram as seguintes: 20 MPa, 323 K (121 C), razão solvente-alimentação 19,8, razão de refluxo = 7,3. Essas condições resultaram em um produto de fase de topo consistindo de 2% em peso de FAE, 58% em peso de esqualeno e o mesmo foi destituído completamente de tococromanóis e fitoesteróis. O produto de fundo consistia de 8%

em peso de esqualeno, 58% em peso de tococromanóis, 4% em peso de fitoesteróis, e era totalmente livre de FAME.

Exemplo 2: Primeira Etapa de Extração.

Uma extração supercrítica de múltiplos estágios operada continuamente foi realizada com dióxido de carbono puro como solvente e uma mistura de alimentação contendo 50 % em peso de tococromanóis (com γ -tocotrienol, α -tocotrienol e α -tocoferol sendo os principais componentes), 16 % em peso de esqualeno, 3 % em peso de fitoesteróis (com β -sitosterol e campesterol sendo as espécies mais proeminentes), e 11 % em peso de mono e diglicerídeos. A coluna empregada tinha uma altura efetiva de 6 m e foi empacotada com um empacotamento Sulzer EX estruturado. As condições de operação foram as seguintes: 20 MPa, 343 K (121 C), razão solvente-alimentação 40,3, razão de refluxo = 1,3. Essas condições resultaram em um produto de fase de topo consistindo de 2% em peso de FAME, 60% em peso de esqualeno, 2% em peso de tococromanóis e 1% em peso de esteróis. O produto de fundo consistia de 7% em peso de esqualeno, 54% em peso de tococromanóis, 4% em peso de fitoesteróis, e era totalmente livre de FAME.

Exemplo 3: Produção de Frações Concentradas de Tocotrienóis -1

1 g do produto de fundo obtido no exemplo 1 foi usado como material de alimentação e misturado com 10 g de gel de sílica, Zeofree 5170. A mistura é introduzida em um recipiente vazio e CO₂ supercrítico foi utilizado para dessorver o

FAME e o esqualeno a 13 MPa e 333 K (139 C) durante 120 minutos. A pressão foi aumentada para 25MPa e, após 60 minutos, uma fração (0,27g), que contém 80% em peso de tococromanóis, foi coletada. A pressão foi mantida constante por
 5 mais 60 minutos, sendo coletada outra fração (0,24g). Essa fração contém aproximadamente 100% de tococromanóis.

Exemplo 4: Produção de Frações Concentradas de Tocotrienóis -2

2,4 g do produto de fundo obtido no exemplo 1
 10 foi usado como material de alimentação e misturado com 10 g de gel de sílica, Zeofree 5170. A mistura é introduzida em um recipiente vazio e CO₂ supercrítico foi utilizado para dessorver o FAME e o esqualeno a 13 MPa e 333 K (139 C) durante 60 minutos. A pressão foi aumentada para 19 MPa e, após mais 120
 15 minutos, uma fração (1,59g) foi coletada. Ela contém 80% em peso de tococromanóis.

Exemplo 5: Carotenóides.

O concentrado de carotenóides contendo aproximadamente 10% em peso de carotenóides foi passado pelo
 20 adsorvente em um duto de alta pressão com volume interno de 50 ml. Utilizou-se gel de sílica com uma área de superfície mínima de 165m²/g como adsorvente, com uma razão de 4:1 (12g:3g) para a quantidade de alimentação. Em seguida, a extração foi realizada primeiro com dióxido de carbono supercrítico a 150 bar
 25 e 60 °C, e depois com dióxido de carbono supercrítico a 250 bar e 60 °C. Na terceira etapa, utilizou-se propano quase crítico a 7

MPa, 60 °C. As frações foram coletadas. A última fração consistia de cerca de 60% em carotenóides.

Referências:

1. Y.M. Choo: Palm Oil Carotenoids. The
5 United Nations University Press, Food and Nutrition Bulletin, 15
(1994).
2. C. Lenfant, F.C. Thyron: Extraction of
Carotenoids From Palm Oil, I. Physical and Chemical Properties
of β -Carotene, Voir OCL 3,3 (1996) 220-226.
- 10 3. S.H. Goh, Y.M. Choo, S.H. Ong: Minor
Constituents of Palm Oil, J. Am. Oil Chem. Soc. 62 (1985) 237-
240.
4. B.S. Baharin, L.L. You, Y.B. Che Man, and
S. Takagi: Effect of Degumming Process on Chromatographic
15 Separation of Carotenes from Crude and Degummed Palm Oil,
Journal of Food Lipids 8 (2001) 27-35.
5. C. Lenfant, F.C. Thyron, Extraction of
Carotenoids From Palm Oil, II. Isolation Methods, Voir OCL 3,4
(1996) 294-307.
- 20 6. VDI : VDI Wärmesatlas. VDI Verlag GmbH
(1988).
7. V.Ill'es,H.G.Daoood,P.A.Biacs,
M.H.Gnayfeed, B.M'esz' aros: Supercritical CO₂ and Subcritical
Propane Extraction of Spice Red Pepper Oil with Special Regard
25 to Carotenoid and Tocopherol Content. Journal of
Chromatographic Science, Vol.37 (1999).

8. M.H.Gnayfeed, H.G.Daood, V.Ill'es, P.A.Biacs: Supercritical CO₂ and Subcritical Propane Extraction of Pungent Paprika and Quantification of Carotenoids, Tocopherols and Capsaicinoids. J. Agric. Food Chem. 49, 2761-
5 2766 (2001).
9. G.K.Nagesha, B.Manohar, K.Udaya Sankar: Enrichment of tocopherols in modified soy de-odorizer distillate using supercritical carbon dioxide extraction. Eur. Food Res. Technol. 217:427- 433 (2003).
10. A.Shishikura, K.Fujimoto, T.Kaneda, K.Arai, S.Saito: Concentration of Tocopherols from Soybean Sludge by Supercritical Fluid Extraction. J. Jpn. Oil Chem. Soc. 37, No.1 (1988).
11. M.Dreschner, M.Bonakdar: Anreicherung
15 des Kohlenwass-erstoffes Squalen in einem Zwischenprodukt der Olivenölher-stellung durch Extraktion mit verdichtetem Kohlendioxid. Chemie Ingenieur Technik 73, S.338-342 (2001).
12. U. Fleck: Reinigung schwer flüchtiger Substanzen mittels Extraktion mit überkritischen Gasen.
20 Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg (2000) .
13. H.Wang, M.Goto, M.Sasaki, T.Hirose: Separation of α -Tocopherol and Squalene by Pressure Swing Adsorption in Supercritical Carbon Dioxide. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 2753-2758 (2004).
- 25 14. E.Reverchon, G.Lamberti, P.Subra: Modelling and simulation of the supercritical adsorption of

complex terpene mixtures. Chemical Engineering Science 53, 3537-3544 (1998).

15. M.Goto, B.C.Roy, A.Kodama, T.Hirose:
Modelling Supercritical Fluid Extraction Process Involving
5 Solute-Solid Interaction. Journal of Chemical Engineering of
Japan 31, 171-177, (1998).

16. C.H.Lee, C.I.Lin: Kinetics of Adsorption of
Phospholipids from Hydrated and Alkali-Refined Soy Oil Using
Regenerated Clay. Journal of Chemical Engineering of Japan 37,
10 764-771
(2004).

17. A.M. Cavalcante, L.G.Torres, G.L.V.
Coelho: Adsorption of Ethyl Acetate onto Modified Clays and its
Regeneration with Supercritical CO₂. Brazilian Journal of
15 Chemical Engineering, Vol.22, No.1, 75-82 (2005).

18. D.G.P. Carneiro, M.F. Mendes, G.L.V.
Coelho: Desorption of Toluene from Modified Clays using
Supercritical Carbon Dioxide. Brazilian Journal of Chemical
Engineering Vol.21, No.4, 641-646 (2004) .

20 19. C. Zetzl: Desorption von
Sauerstoffverbindungen des Zitrusöls durch überkritisches CO₂.
Diplomarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik an der
Universität Karlsruhe, (1994).

20. Patente européia EP 0363971 A2

25 21. Patente japonesa JP200226723

22. Patente americana N. 6072092,

- 23. Patente européia EP0242148
- 24. Patente japonesa JP63132871
- 25. Patente americana N. 5157132
- 26. Patente japonesa EP1398311
- 27. Patente alemã DE 4429506

REIVINDICAÇÕES

1. – Processo para a produção de frações altamente enriquecidas de compostos naturais (tocotrienóis, carotenóides e esteróis) a partir de óleo de palma ou derivados de
5 óleo de palma, caracterizado por uma primeira etapa de separação compreendendo separação de múltiplos estágios em contracorrente com fluidos supercríticos e/ou quase críticos removendo os componentes mais voláteis (mais solúveis no fluido supercrítico ou quase crítico) sobre o topo, produzindo uma
10 fração de fundo enriquecida nos compostos naturais, e outra separação de múltiplos estágios em contracorrente com fluidos supercríticos e/ou quase críticos removendo os componentes naturais desejados sobre o topo, livrando-os de impurezas pouco voláteis, e uma segunda etapa compreendendo adsorção e
15 dessorção seletiva pela adsorção direta da fração proveniente da separação em contracorrente contendo o fluido supercrítico ou quase crítico em um adsorvente, e subsequentemente eluindo a mistura do adsorvente pelo mesmo ou por outro fluido supercrítico ou quase crítico e coletando frações diferentes.

20 2. – Processo para a produção de frações altamente enriquecidas de compostos naturais (tocotrienóis, carotenóides e esteróis) a partir de óleo de palma ou derivados de óleo de palma, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por usar dióxido de carbono supercrítico a/ou propano quase crítico
25 em condições de operação para a temperatura de 313 a 383 K (103 a 229 C), de preferência entre 323 e 363 K (121 e 193 C), e

pressões de 5 a 45 MPa, de preferência entre 10 e 30 MPa, uma razão solvente-alimentação de 1 a 500, de preferência entre 50 e 300, usando um refluxo de extrato no topo da coluna na faixa de 0,1 a 50, de preferência entre 2 e 20.

5 3. – Processo para a produção de frações altamente enriquecidas de compostos naturais (tocotrienóis, carotenóides e esteróis) a partir de óleo de palma ou derivados de óleo de palma, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por uma segunda etapa compreendendo adsorção e dessorção seletiva
10 pela adsorção direta da fração a partir da separação em contracorrente contendo o fluido supercrítico ou quase crítico, dióxido de carbono e/ou propano, à mesma pressão e temperatura ou sob densidade reduzida, em um adsorvente, gel de sílica, de preferência um gel de sílica especial, de nome comercial Zeofree,
15 à razão de 4 para 10, de modo que apenas uma parte do adsorvente seja carregada com o material de alimentação recebido; em que a dessorção (eluição ou extração) é realizada com o mesmo fluido supercrítico ou quase crítico, ou diferente, em uma ou mais etapas, de preferência em duas etapas de pressão;
20 em que na primeira etapa de eluição, a uma pressão inferior na faixa de 12 a 15 MPa, os compostos mais voláteis ainda permanecem na mistura adsorvida após serem removidos; em que na segunda eluição subsequente, a uma pressão acentuada na faixa de 22 a 35 MPa, de preferência 25 MPa, a temperaturas
25 entre 313 e 373 K (103 e 211 C), os compostos menos voláteis são extraídos; e em que a terceira etapa de eluição compreende o

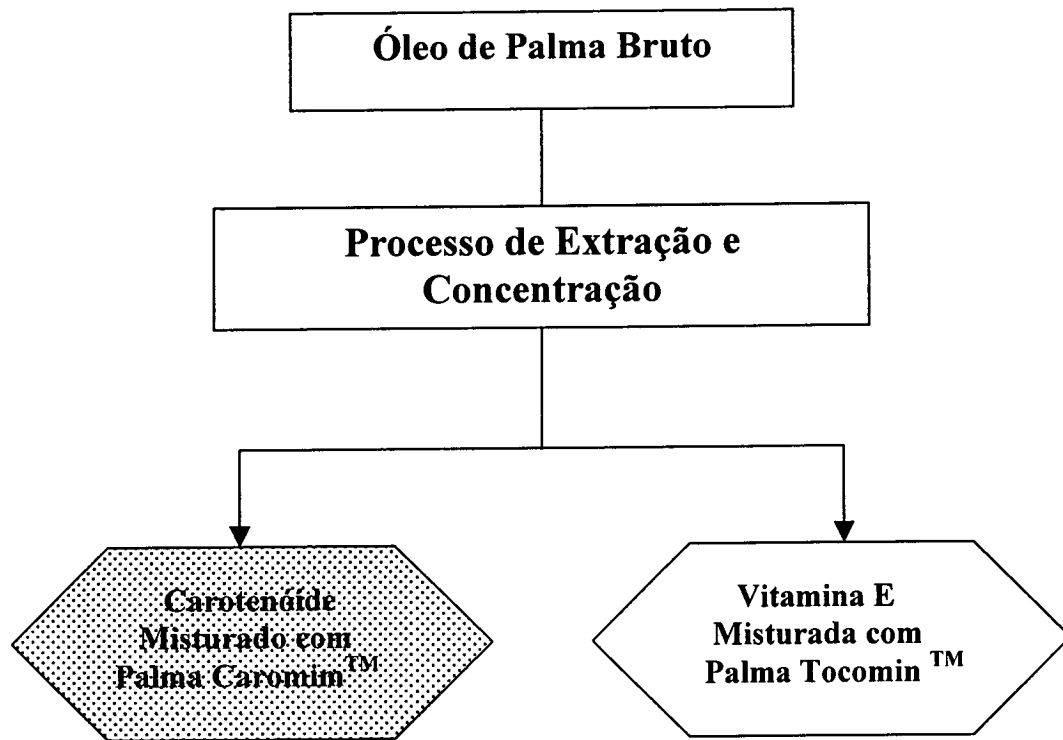
uso de propano quase crítico sob condições de 3 a 10 MPa, de preferência 5 a 7 MPa.

4. – Processo para a produção de frações altamente enriquecidas de compostos naturais de óleo de palma ou derivados de óleo de palma, de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por ser para frações de tococromanol.

5. – Processo para a produção de frações altamente enriquecidas de compostos naturais de óleo de palma ou derivados de óleo de palma, de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por ser para frações de carotenóides.

6. – Processo para a produção de frações altamente enriquecidas de compostos naturais de óleo de palma ou derivados de óleo de palma, de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por ser para frações de esteróis.

7. – Processo para a produção de frações altamente enriquecidas de compostos naturais de óleo de palma ou derivados de óleo de palma, de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por ser para a coenzima Q10.

**Fig. 1**

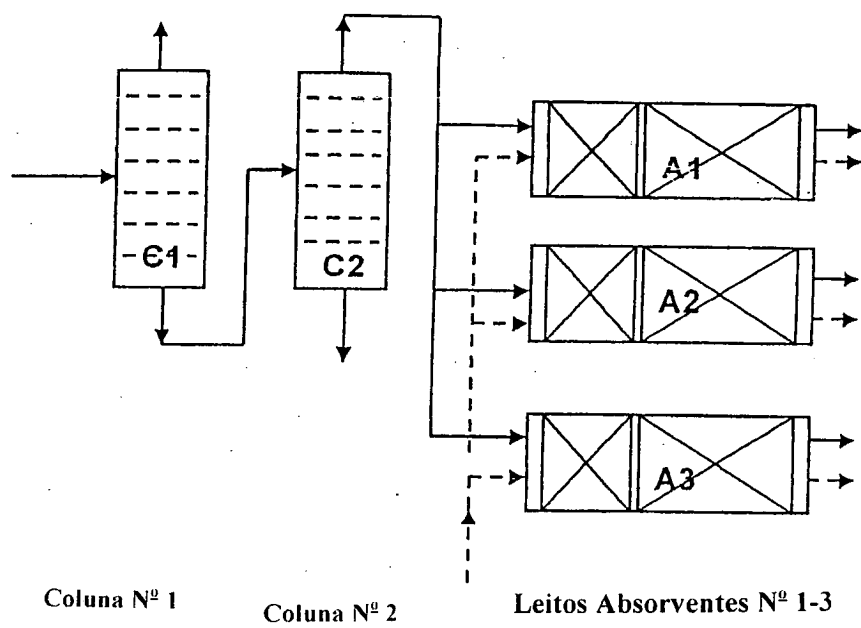


Fig. 2

RESUMO

Patente de Invenção para “**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE FRAÇÕES ALTAMENTE ENRIQUECIDAS DE COMPOSTOS NATURAIS DE ÓLEO DE PALMA COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS E QUASE CRÍTICOS**”.

A partir do óleo de palma, é possível derivar compostos de alto valor, como os tococromanóis, carotenóides, fitoesteróis, entre outros. O enriquecimento até a obtenção de frações altamente concentradas é dificultado pelo gigantesco número de componentes envolvidos, pela baixa volatilidade, pela baixíssima solubilidade de grande parte dos compostos em solventes orgânicos e pela alta viscosidade das misturas a serem processadas. Os materiais iniciais para o novo processo são frações enriquecidas de tococromanóis (cerca de 20 a cerca de 50 % em peso) e/ou carotenóides (cerca de 10 a 30 % em peso) de óleo de palma obtido por processos convencionais, ou por processos de múltiplos estágios em contracorrente com dióxido de carbono supercrítico. Esses processos, não abordados aqui, podem compreender: Remoção de ácidos graxos livres, transesterificação dos triglicerídeos em ésteres metílicos ou etílicos, remoção dos ésteres, por exemplo, por destilação por via rápida, separação da fração de tococromanóis da fração de carotenóis por resfriamento. No novo processo, as frações derivadas do óleo de palma bruto, já enriquecidas em certa medida com tococromanóis, carotenóides, fitoesteróis, entre outros, são tratadas pela tecnologia de fluido

supercrítico em uma combinação única de separação em contracorrente com adsorção e dessorção seletiva usando fluidos supercríticos. Um primeiro enriquecimento, compreendendo uma ou mais etapas de separação pela aplicação de um fluido quase crítico ou supercrítico em um processo de separação de única ou múltiplas etapas (em contracorrente) é combinado apropriadamente com uma segunda etapa de enriquecimento, em que o produto da primeira etapa de enriquecimento é diretamente adsorvido em um adsorvente (gel de sílica) ao passar o fluxo de produto sobre um leito fixo de adsorvente sem mudança substancial de pressão, e dessorção subsequente com o mesmo (ou outro) fluido quase crítico ou supercrítico à mesma (ou outra) pressão que a da primeira separação, ou por uma seqüência predeterminada de pressões e temperaturas. Para o enriquecimento de tococromanóis, utiliza-se dióxido de carbono em condições quase críticas acima da temperatura crítica do dióxido de carbono. Para o enriquecimento de carotenóides, utiliza-se propano em condições quase críticas abaixo da temperatura crítica do propano (fig. 2).