

Emanoelle Diz Acosta

**Reaproveitamento de resíduos de
itaúba (*Mezilaurus itauba*) por meio
de extração com CO₂ em estado
supercrítico.**

Florianópolis
2013

Emanoelle Diz Acosta

**Reaproveitamento de resíduos de itaúba
(*Mezilaurus itauba*) por meio de extração com
CO₂ em estado supercrítico.**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Florianópolis
2013

Acosta, Emanuelle Diz

Reaproveitamento de resíduos de itaúba (*Mezilaurus itauba*) por meio de extração com CO₂ em estado supercrítico. [dissertação] / Emanuelle Diz Acosta; Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan – Florianópolis, 2013.

134 p. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.

1. Engenharia Química. 2. Extração supercrítica. 3. Itaúba (*Mezilaurus itauba*). I. Ariovaldo Bolzan. II. Universidade Federal de Santa Catarina. III. Departamento de Engenharia Química e Alimentos. IV. Título

Emanoelle Diz Acosta

**Reaproveitamento de resíduos de itaúba
(*Mezilaurus itauba*) por meio de extração com
CO₂ em estado supercrítico.**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 19 de novembro de 2013.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do Programa de Pós Graduação em Engenharia
Química

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan
Orientador

Prof. PhD. Hugo Moreira Soares

Prof. Dr. Marcelo Lanza

Prof^ª. Dr^ª. Patricia Francisco de Oliveira

À Eliema, in memoriam...

Resumo

A itaúba (*Mezilaurus itauba*) é uma árvore da família botânica das *Lauraceae*, que destaca-se pela sua importância econômica na utilização de sua madeira e produção de óleos essenciais. A *M. itauba* é típica da região Amazônica e encontra-se principalmente no Pará. Devido às suas características como durabilidade e resistibilidade essa madeira é muito utilizada na construção civil, em móveis, embarcações, peças torneadas, entre outras aplicações que geram quantidades significativas de resíduos. Estes resíduos muitas vezes não são aproveitados corretamente, podendo causar danos ambientais. Logo, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para obtenção de um extrato natural de alto valor agregado a partir dos resíduos de *M. itauba* utilizando fluido supercrítico e comparar, em termos de rendimento de processo e composição dos extratos, com os obtidos a partir das técnicas convencionais de extração (via soxhlet e hidrodestilação) e etanol como cossolvente junto à Extração Supercrítica (ESC). A técnica de extração por fluido supercrítico foi utilizada por ser considerada uma tecnologia limpa, ambientalmente segura e economicamente atrativa. Os extratos supercríticos de *M. itauba* foram obtidos numa faixa de pressão de 80 a 220 bar, com temperaturas entre 38 a 52 °C, densidade do solvente variando de 241 a 839,81 kg/m³ e vazão de 3 mL/min. O maior rendimento obtido utilizando CO₂ supercrítico foi de 1,04% para a condição de extração de 220 bar e 45 °C. Nas extrações utilizando etanol em concentrações de 2, 5 e 8% em volume, como cossolvente junto a ESC, o rendimento foi de até 1,56%. Os rendimentos para a hidrodestilação e extração via soxhlet foram de 0,04 e 5,47%, respectivamente. Foram identificados importantes compostos nos extratos de *M. itauba* supercrítico e hidrodestilado, a sua maioria sesquiterpenos, podendo-se destacar o α -cadinol, T-muurolol, δ -cadineno, β -cubebeno, β -cariofileno, Germacreno-D, Naftaleno, α -copaeno e β -bisabuleno. Para a descrição da cinética de extração utilizando fluido supercrítico foram empregados os modelos de transferência de massa de Sovová e Martinez e o modelo empírico de Barton. Estes três modelos

apresentaram erros similares nas métricas utilizadas (erro médio quadrático e desvio relativo absoluto médio). Foi realizada a avaliação econômica para o processo de obtenção do extrato de *M. itauba* em meio supercrítico. Os resultados dessa análise de custo sugerem que os processos envolvidos são economicamente viáveis, no ponto de vista do custo final do produto manufaturado.

Palavras-chaves: Extração supercrítica, *Mezilaurus itauba*, Serragem de madeira, Modelagem matemática.

Abstract

Itauba (*Mezilaurus itauba*) is a tree in the Lauraceae family, and has a particular economic importance due to the use of its wood and the production of essential oils. *M. Itauba* is originate from Amazonic region and is mainly found in the state of Pará. Due to its high durability and endurance, the wood from this species is extensively used in civil construction, furniture, ships, among many other applications which generate large quantities of residue. These residues are frequently not appropriately made use of, and as a consequence may cause environmental damage. Thus, this work's objective to study the use of the residual wood from *M. Itauba* for the production of natural extract with high aggregated value using *Supercritical Fluid Extraction* (SFE). Moreover, it also aims to compare, in terms of extraction yield and composition, to other conventional established techniques (soxhlet and hydrodistillation) and using Ethanol as a co-solvent during the SFE. The SFE extracts from *M. Itauba* were obtained at a pressure range between 80 and 220 bar, with temperatures from 38 to 52 °C, solvent density varying from 241 to 839 kg/m³ and 3mL/min flow. The highest yield obtained using SFE was 1.04% with a 220 bar pressure and 45 °C temperature. On the extractions using ethanol co-solvent with 2, 5 and 8% concentrations, the maximum output found was 1.56%. The yields for soxhlet and hydrodistillation yields were of 0.04 and 5.47%, respectively. Important composites were identified in the *M. Itauba* supercritical and hydrodistillation extracts, in its majority sesquiterpenes α -Cadinol, T-muurolol, δ -Cadineno, β -Cubebeno, β -Cariofileno, Germacreno-D, Naftaleno, α -Copaeno e β -Bisabuleno especially stand out. The kinetic description of the SFE was performed by applying the Sovova, Barton and Martinez models. These models presented similar errors on the evaluation metrics (mean square error, average absolute relative deviation). The economic evaluation of the supercritical fluid extraction from *M. Itauba* was also performed. This analysis results suggest that the process is economically viable.

Key-words: Supercritical extraction, *Mezilaurus itauba*, Sawdust, Matematical modeling.

Lista de ilustrações

Figura 1	– <i>Mezilaurus itauba</i> . A- Árvore. B- Tronco (casca). C- Serragem (resíduo).	34
Figura 2	– Corte transversal do tronco de uma árvore.	35
Figura 3	– Estrutura do lenho de uma folhosa.	36
Figura 4	– Diagrama de fases de uma substância pura (P_c = pressão crítica; T_c = temperatura crítica).	40
Figura 5	– Densidade reduzida versus pressão reduzida para o dióxido de carbono puro. (RSC = região supercrítica; RSB = região subcrítica).	41
Figura 6	– Fases do dióxido de carbono- líquido, gás e fluido supercrítico, de acordo com o aumento da temperatura e da pressão (esquerda para a direita)	43
Figura 7	– Solubilidade (em fração molar do naftaleno) no dióxido de carbono.	44
Figura 8	– Solubilidade da cafeína pura no CO ₂ supercrítico.	45
Figura 9	– Solubilidade do 1,8 cineol (eucaliptol) em CO ₂ supercrítico como função da pressão a diferentes temperaturas.	46
Figura 10	– Mecanismos de transporte de sólidos na ESC.	53
Figura 11	– Curva de extração separada em três períodos.	54
Figura 12	– Modelo de sistema ESC.	56
Figura 13	– Unidade de extração SFE (LCP - UFSC). B - Bomba HPLC, E - Extrator, BP - Válvula Backpressure, H - Aquecimento	67
Figura 14	– Unidade de extração SFE localizada no Laboratório de Controle de Processos, UFSC.	67
Figura 15	– Micrografia das partículas de <i>Mezilaurus itauba</i>	78

Figura 16	– Rendimento das extrações do planejamento em estrela nas diferentes densidades do CO ₂ supercrítico.	80
Figura 17	– Rendimento das extrações frente a temperatura e pressão (ensaios 1, 2, 3 e 4).	81
Figura 18	– Variações nos rendimentos na condição isobárica de 150 bar utilizando as temperaturas de 38, 45 e 52 °C.	82
Figura 19	– Variações nos rendimentos na condição isotérmica (45 °C utilizando as pressões de 80 150 e 220 bar.	82
Figura 20	– Gráfico de Pareto.	84
Figura 21	– Gráfico dos valores preditos e valores observados.	85
Figura 22	– Gráfico de superfície de resposta para o rendimento global da ESC de <i>Mezilaurus itauba</i> em função da temperatura (T) e Pressão (P).	86
Figura 23	– Curvas de nível para os fatores pressão e temperatura.	87
Figura 24	– Curvas de extração da <i>Mezilaurus itauba</i> (MI) utilizando CO ₂ supercrítico	90
Figura 25	– Cromatografia obtida com GC-MS do extrato de <i>Mezilaurus itauba</i> na condição de 220 bar 45 °C	94
Figura 26	– Cromatografia obtida com GC-MS do extrato de <i>Mezilaurus itauba</i> na condição de 150 bar 38 °C	95
Figura 27	– Cromatografia obtida com GC-MS do extrato de <i>Mezilaurus itauba</i> na condição de 80 bar 45 °C.	96
Figura 28	– Cromatografia obtida com GC-MS do extrato hidrodestilado de <i>Mezilaurus itauba</i>	98
Figura 29	– Curvas de extração experimental e modeladas da <i>Mezilaurus itauba</i> a 40 °C e 100 bar.	105
Figura 30	– Curvas de extração experimental e modeladas da <i>Mezilaurus itauba</i> a 45 °C e 80 bar.	106
Figura 31	– Curvas de extração experimental e modeladas da <i>Mezilaurus itauba</i> a 45 °C e 220 bar.	107

Figura 32	–Curvas de extração experimental e modeladas da <i>Mezilaurus itauba</i> a 38 °C e 150 bar.	108
Figura 33	–Proporção de soluto de fácil x_f e difícil x_k acesso, de acordo com o modelo de Sovová.	110
Figura 34	–Distribuição dos custos integrantes no Custo de Manufatura (<i>Cost of Manufacturing</i>) (COM) do extrato de <i>Mezilaurus itauba</i> para a unidade Americana	115
Figura 35	–Distribuição dos custos integrantes no COM do extrato de <i>Mezilaurus itauba</i> para a unidade Chinesa.	116

Lista de tabelas

Tabela 1	– Comparação das propriedades físicas do gás, líquido e do fluido supercrítico.	42
Tabela 2	– Solubilidade de compostos em CO ₂ líquido e supercrítico.	48
Tabela 3	– Propriedades críticas dos fluidos de interesse em processos supercríticos.	49
Tabela 4	– Identificação dos níveis das variáveis para as extrações supercríticas.	69
Tabela 5	– Quantidades aproximadas dos custos indiretos	73
Tabela 6	– Custos das matérias-primas	75
Tabela 7	– Caracterização do leito de extração	77
Tabela 8	– Matriz e resposta do planejamento em estrela .	79
Tabela 9	– Valores dos efeitos e respectivos índices estatísticos	83
Tabela 10	– ANOVA para o rendimento da extração supercrítica da <i>Mezilaurus itauba</i> com CO ₂ supercrítico.	88
Tabela 11	– Rendimento das extrações de MI na Extração supercrítica utilizando etanol como cosolvente (SC-EtOH).	91
Tabela 12	– Componentes identificados nos extratos MI com seus respectivos tempos de retenção e porcentagem de área do ensaio de 220 bar 45 °C. . .	95
Tabela 13	– Componentes identificados nos extratos MI com o tempo de retenção de cada substância encontrada com seus respectivos tempos de retenção e porcentagem de área do ensaio de 150 bar 38 °C.	96
Tabela 14	– Componentes identificados nos extratos MI com seus respectivos tempos de retenção e porcentagem de área do ensaio de 80 bar 45 °C. . . .	97

Tabela 15	– Componentes identificados nos extratos MI com seus respectivos tempos de retenção e porcentagem de área do hidrodestilado.	99
Tabela 16	– Parâmetros experimentais e do modelo de Martinez	103
Tabela 17	– Parâmetros experimentais e do modelo de Barton	104
Tabela 18	– Parâmetros experimentais e do modelo de Sovová	104
Tabela 19	– Fim das etapas t_{CER} e t_{FER} de acordo com o modelo de Sovová.	109
Tabela 20	– Parâmetros utilizados para scale-up, na avaliação econômica.	113
Tabela 21	– Tempo de extração e rendimento obtido nas curvas de extração	134

Lista de símbolos

P_c	Pressão no ponto crítico (<i>bar</i>)
T_c	Temperatura no ponto crítico ($^{\circ}C$)
ρ_{fs}	Densidade do fluido supercrítico ($kg.m^{-3}$)
δ	Parâmetro de solubilidade ($cal.cm^{-3}$)
m_{ext}	Massa de extrato obtida (<i>kg</i>)
Q_{CO_2}	Vazão de solvente (<i>mL/min</i>)
$Y(t)$	Concentração de soluto na fase solvente (<i>g</i>).
h	Coordenada axial (<i>m</i>)
$J(X, Y)$	Taxa de transferência de massa interfacial ($kg/m^3.s$)
μ	Velocidade do solvente
D_{aY}	Coefficiente de dispersão axial
ϵ	Porosidade do leito
H	Comprimento total do leito de extração (<i>m</i>)
dp	Diâmetro de partícula (<i>mm</i>)
ρ	Densidade do solvente (kg/m^3)
ρ_s	Densidade real do sólido (kg/m^3)
ρ_a	Densidade aparente do sólido (kg/m^3)
m	Massa aproximada do sólido para extração (<i>kg</i>)
b	Parâmetros ajustável do modelo de Martinez (s^{-1})
tm	Parâmetros ajustável do modelo Martinez (<i>s</i>)

m_{soluto}	Massa total de soluto no sólido no leito de extração (kg)
x_0	Concentração do soluto no sólido (%)
c_s	Concentração de extrato restante na matéria-prima
k	Constante de extração
d	Comprimento do caminho de difusão de soluto (m)
D	Coefficiente de difusão de soluto (m^2/s)
c_{s_0}	Concentração inicial
x_p	Soluto de fácil acesso
x_k	Soluto de difícil acesso
U	Velocidade superficial do solvente (m/s)
N	Teor de sólidos totais livre de soluto, ou sólido inerte
Z	Proporcional a superfície de contato do sólido do modelo de Sovová
$k_f a_0$	Coefficiente de transferência de massa da fase fluida
\dot{Q}_{CO_2}	Fluxo do fluido referente ao modelo de Sovová
$k_s a_0$	Coefficiente de transferência de massa na fase sólida
z_w	Porção da matéria prima que não contém mais soluto de fácil acesso
m_{SI}	Massa de material não extraível

t_{CER}	Início da etapa de transição (participação da difusão)
t_{FER}	Tempo de extinção do soluto de fácil acesso
F	Quantidade de matéria-prima por batelada (kg)
G_{CO_2}	Vazão calculada para ampliação de escala-viabilidade econômica
z_w	Porção da matéria prima que não contém mais soluto de fácil acesso
y	Rendimento total da extração do modelo de Barton
y_r	Solubilidade no modelo de Sovová

Lista de abreviaturas

- CMI** Custo Total Anual de Matéria-prima (*Mezilaurus itauba*)
- COM** Custo de Manufatura (*Cost of Manufacturing*)
- DRAM** Desvio relativo absoluto médio
- EMQ** Erro Médio Quadrático
- ESC** Extração Supercrítica
- FCI** Capital Fixo de Investimento (*Fixed capital investment*)
- FSC** Fluido Supercrítico
- GRAS** *Generally Recognized as Safe*
- HD** Hidrodestilação
- HPLC** *High Performance/Pressure Liquide Chromatography*
- LC** Custo Operacional
- LCP** Laboratório de Controle de Processos
- LM** Modelo Logístico de Martínez
- MEV** Microscopia Eletrônica de Varredura
- MI** *Mezilaurus itauba*
- SC** Supercrítico
- SC-EtOH** Extração supercrítica utilizando etanol como cossolvente
- SFE** *Supercritical Fluid Extraction*
- UC** Custo de Utilidades
- WTC** Custo de Tratamento de Resíduos

Sumário

Sumário	23
1 Introdução	27
1.1 Estrutura do documento	29
2 Objetivos	31
2.1 Objetivo geral	31
2.1.1 Objetivos específicos	31
3 Revisão Bibliográfica	33
3.1 <i>Mezilaurus itauba</i>	33
3.2 Anatomia da Madeira	34
3.3 Composição da madeira (extrativos)	36
3.3.1 Composição química dos extrativos da madeira	37
3.4 Extração com fluido supercrítico	38
3.4.1 Histórico	38
3.4.2 Propriedades dos fluidos supercríticos	39
3.4.2.1 Solubilidade	43
3.4.2.2 Seletividade e Polaridade	46
3.4.3 Dióxido de Carbono como Fluido Supercrítico	48
3.4.4 Processo de extração com fluido supercrítico	50
3.4.4.1 Extração supercrítica em leito fixo	50
3.4.4.2 Mecanismos de transporte de sólidos	52
3.4.5 Curvas de extração	53
3.5 Modelos Matemáticos	55
3.5.1 Modelo Logístico de Martínez (2003)	55
3.5.2 Modelo de Barton (1991)	58
3.5.3 Sovová	59
4 Materiais e métodos	63
4.1 Primeira etapa	63
4.1.1 Matéria-prima	63
4.1.2 Caracterização da matéria-prima (leito de extração)	64
4.1.2.1 Determinação da Umidade e Voláteis	64
4.1.2.2 Determinação do tamanho médio das partículas	65

4.1.2.3	Densidade real e densidade aparente	65
4.1.2.4	Porosidade do leito fixo de partículas	66
4.1.3	Densidade do solvente	66
4.1.4	Unidade de extração	66
4.1.5	Determinação do rendimento global de óleo (x_o)	68
4.1.5.1	Experimentos cinéticos, curva de extração	69
4.2	Emprego do cossolvente	70
4.3	Hidrodestilação	70
4.4	Extração Soxhlet	70
4.5	Segunda etapa	71
4.5.1	Análises cromatográficas	71
4.6	Terceira etapa	71
4.6.1	Modelagem matemática	72
4.7	Quarta etapa	72
4.7.1	Determinação do Custo de manufatura COM .	73
4.7.1.1	Investimento inicial (Capital Fixo de Investimento (<i>Fixed capital investment</i>) (FCI))	74
4.7.1.2	Custo operacional (Custo Operacional (LC))	74
4.7.1.3	Custo de utilidades (Custo de Utilidades (UC))	75
4.7.1.4	Custo da matéria-prima (Custo Total Anual de Matéria-prima (<i>Mezilaurus itauba</i>) (CMI))	75
4.7.1.5	Custo do tratamento de resíduos (Custo de Tratamento de Resíduos (WTC))	75
5	Resultados e Discussão	77
5.1	Primeira etapa	77
5.1.1	Caracterização da matéria-prima (leito de extração)	77
5.1.2	Extração supercrítica da <i>Mezilaurus itauba</i> . .	79
5.1.3	Análise estatística do planejamento experimental (ESC)	83
5.1.4	Experimentos cinéticos- Curvas de extração . .	89
5.1.5	Emprego de cossolvente (SC-EtOH)	91
5.1.6	Emprego de solventes orgânicos (Hidrodestilação e soxhlet)	92
5.2	Segunda etapa	94
5.3	Composição química dos extratos de <i>Mezilaurus itauba</i>	94

5.4	Terceira etapa	101
5.4.1	Modelagem matemática	101
5.5	Quarta etapa	112
5.5.1	Avaliação econômica do processo de extração supercrítica da <i>Mezilaurus itauba</i>	112
	Conclusão	117
5.6	Sugestões para trabalhos futuros	118
	Referências	119
	Apêndices	131
	APÊNDICE A Dados experimentais das curvas de extração .	133

1 Introdução

O desordenado crescimento mundial da população e os avanços tecnológicos nas últimas décadas fizeram com que houvesse uma maior dependência das fontes renováveis de matéria-prima, o que consiste em um grande problema para o meio ambiente e para a economia. A madeira é uma das principais fontes de matéria orgânica, o que naturalmente faz com que exista a exploração integral de seus constituintes. O Brasil, neste contexto, recebe atenção especial, pois possui a segunda maior área de florestas do planeta.

A economia florestal é responsável por quase 5% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro (CÂNDIDO et al., 2010). As atividades madeireira e florestal possuem grande importância para a economia do país e geram cerca de 6,5 milhões de empregos. Em 2008, o valor das exportações de produtos madeireiros geradas pelos estados do Paraná, de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul foi superior a 3,22 bilhões de dólares (IMPORTÂNCIA..., 2009). As principais espécies florestais utilizadas pelo setor madeireiro de acordo com o Boletim de Preços de Madeira na Amazônia (IMAZON, 2010), foram agrupadas em três classes de valores: alto, médio e baixo. Entre as espécies destaca-se a *Mezilaurus Itauba* com um alto valor no mercado de exportação. À vista disso, a *M. itauba* foi selecionada como matéria-prima por ser comumente encontrada nas madeiras e ter boas características sensoriais quando comparada às demais madeiras residuais dos processos de fabricação de móveis, lâminas, etc., além de ser altamente resistente aos organismos xilófagos (cupins, brocas, fungos) e passível ao reflorestamento (JOSÉ et al., 2004).

O setor florestal brasileiro é um forte consumidor dos recursos naturais com potencial renovável. Porém, também se depara com um grande volume de resíduos. Estima-se que do volume total de uma tora, seja aproveitado cerca de 40% a 60%, o que representa que a cada 10 árvores cortadas, apenas 5 serão aproveitadas comercialmente (MADY, 2000). O processamento de madeira em serrarias, marcenárias, carvoarias e outras indústrias florestais pode ser incluído no rol dos processos geradores de resíduos, os quais poderão se transformar em poluentes ambientais, caso não sejam aproveitados para a formulação ou confecção de produtos úteis (GOMES; SAMPAIO, 2001). O aproveitamento destes rejeitos tem contribuído para a racionalização dos recursos florestais, proporcionando uma nova alternativa socioe-

conômica às empresas ambientalmente adequadas ao gerenciamento de resíduos sólidos industriais.

De acordo com Brand e Hassegawa (2005), os resíduos gerados pelas indústrias madeireiras em um raio de 150 km do município de Otacílio Costa-SC, região altamente dependente da indústria madeireira no estado, são: cavaco com casca, resíduos de lâminas, serragem e rolo-resto. As atividades que consolidam o maior índice de resíduos são as serrarias e laminadoras, que se constituem em indústrias de transformação primária da madeira e que produzem em torno de 80% do volume total de resíduos. Portanto, vê-se a necessidade de introduzir métodos de aproveitamento dessas sobras industriais que podem, sem o tratamento adequado, contaminar o meio ambiente.

Enfatizando a sustentabilidade, é muito comum encontrar referências sobre o assunto com foco na utilização das sobras das indústrias madeireiras para produção de biomassa e consequente geração de energia. Porém, a recuperação econômica de muitos destes materiais provenientes da madeira ainda é um desafio. Alguns compostos podem ser recuperados usando o vapor ou solventes orgânicos, mas essas abordagens têm algumas desvantagens que podem limitar a sua utilidade, como a contaminação do vapor gerado por uma variedade de materiais ou o aumento dos custos de recuperação da madeira por solventes orgânicos. Portanto, os resíduos sólidos vegetais da indústria de extração de óleos (extração sólido-líquido, prensagem), óleos essenciais (hidrodestilação, arraste à vapor) ou extratos supercríticos podem ser considerados uma fonte promissora de compostos/produtos a serem explorados.

Neste trabalho destaca-se a utilização do dióxido de carbono (CO_2) em estado supercrítico como solvente para a obtenção de extrativos, por ser considerada uma técnica ambientalmente segura e eficiente para materiais sólidos, como já destacado por vários autores (LANG; WAI, 2001; MODEY; MULHOLLAND; RAYNOR, 1996). Uma das grandes vantagens da extração utilizando fluidos supercríticos é a utilização de temperaturas mais amenas o que reduz a degradação de compostos termossensíveis, não comprometendo o produto final.

Muitos trabalhos disponíveis denotam a qualidade dos extratos obtidos pela extração supercrítica superando os obtidos pelos métodos convencionais. No entanto, o investimento inicial de uma planta industrial utilizando fluido supercrítico tem seu custo mais elevado tendo em vista as particularidades de um sistema que opera a alta pressão. Desta forma, para que seja economicamente viável a obtenção de um produto (extrato), é necessário otimizar as condições operacionais, a partir do estudo das variáveis do processo, a fim de alcançar o maior rendimento

possível, o que pode ser viabilizado utilizando um planejamento experimental eficiente. Também torna-se importante o conhecimento dos aspectos termodinâmicos (solubilidade e seletividade) e dos aspectos cinéticos (taxa de transferência de massa) do processo. Os aspectos termodinâmicos irão definir a máxima concentração de soluto obtida em função das condições de operação (temperatura e pressão do solvente) e da composição da fase condensada. Os aspectos cinéticos irão descrever e, eventualmente, prever a taxa na qual o soluto é transferido da fase condensada para a fase supercrítica (DEBENEDETTI; REID, 1986).

Assim, esta pesquisa visa a obtenção do extrato da *Mezilaurus Itaba* empregando-se dióxido de carbono em estado supercrítico como solvente, com o objetivo de avaliar as condições de operação, quantificar e identificar os componentes do extrato através de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS), bem como, avaliar economicamente a possibilidade de ampliação da escala produtiva.

1.1 Estrutura do documento

Este trabalho avança no estado da arte com contribuições em três áreas: extração utilizando fluido supercrítico, identificação de compostos através de cromatografia gasosa e modelagem matemática. Para tanto, o documento encontra-se organizado em seis capítulos.

No Capítulo 1 apresenta-se a introdução do trabalho. No Capítulo 2 são especificados os objetivos deste estudo.

No Capítulo 3 será apresentado a revisão bibliográfica a respeito dos fluidos supercríticos, da matéria-prima utilizada, sua respectiva composição química e conceitos sobre os modelos matemáticos utilizados nas extrações com CO₂ supercrítico como solvente.

Nos Capítulos 4 e 5 são explorados os materiais e métodos e os resultados, respectivamente. Estes capítulos foram subdivididos em 4 etapas distintas. A primeira etapa se refere a obtenção do extrato supercrítico da *Mezilaurus Itaba*, bem como, as demais técnicas de extração utilizadas (hidrodestilação, etanol como cossolvente e extração via soxhlet). Na segunda etapa foram caracterizados os extratos obtidos utilizando técnica de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrômetro de Massas (GCMS). A terceira etapa engloba a modelagem matemática do processo de extração supercrítica, utilizando os conceitos de Sovová, Martinez e Barton. Na quarta e última etapa avaliou-se economicamente a obtenção dos compostos presentes na matriz vegetal.

No Capítulo 6 serão apresentadas as conclusões gerais e sugestões

para trabalhos futuros.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver um processo para a obtenção de extratos a partir dos resíduos madeiros de *Mezilaurus itauba* utilizando dióxido de carbono em estado supercrítico.

2.1.1 Objetivos específicos

A seguir, destacam-se os objetivos específicos desse trabalho:

- a) Avaliar o rendimento nos processos utilizados (fluido supercrítico, etanol como cossolvente, hidrodestilação e extração soxhlet);
- b) Determinar as condições ótimas de extração (pressão, temperatura e quantidade de cossolvente);
- c) Identificar e comparar os compostos da matriz vegetal (MI) utilizando ensaios de diferentes pressões e temperaturas e extrato hidrodestilado;
- d) Quantificar os compostos majoritários presentes na matriz vegetal;
- e) Avaliar o ajuste de diferentes modelos matemáticos para a descrição das curvas de extração;
- f) Avaliar a ampliação de escala do processo de extração supercrítica.

3 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados os conceitos de extração utilizando Fluido Supercrítico (FSC), uma breve revisão sobre os modelos matemáticos aplicados e a matéria-prima utilizada para o desenvolvimento do trabalho. Também serão fornecidas informações sobre os métodos de extração mais comuns, o desenvolvimento das equações que regem os modelos matemáticos selecionados e as características da matriz vegetal *Mezilaurus itauba*.

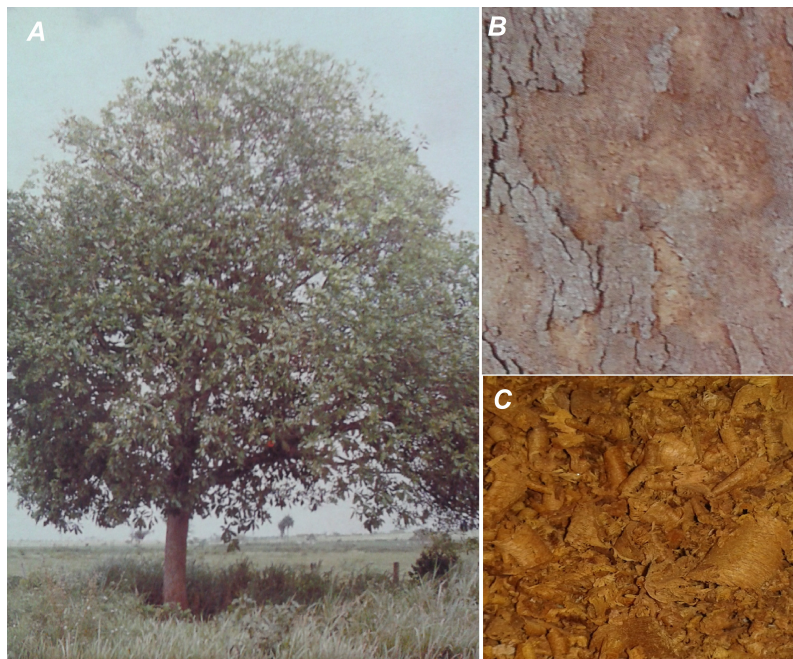
3.1 *Mezilaurus itauba*

A *Mezilaurus itauba* é uma árvore pertencente a família botânica Lauraceae (APARÍCIO, 2011). As Lauraceae destacam-se entre as demais famílias pela sua importância econômica, pois além da utilização da sua madeira, são espécies aromáticas e produtoras de óleos essenciais, sendo frequentemente utilizadas como matéria-prima nas indústrias.

A *Mezilaurus itauba* também pode ser conhecida por alguns dos seus nomes comuns: louro-itaúba, itaúba-preta e itaúba. Trata-se de uma madeira considerada de alta resistência ao ataque de organismos xilófagos (fungos apodrecedores, cupins e xilófagos marinhos), com propriedades mecânicas e de durabilidade natural. A sua madeira (tronco) é geralmente comercializada para construções hidráulicas, pontes, laminações, móveis de alta classe, construções náuticas, etc., e traz grande vantagem para a construção civil pois não apresenta alto risco de deterioração (MADEIRAS... , 1997).

Esta árvore pode medir entre 20 a 40 metros, possui uma copa globosa, tronco ereto e cilíndrico, que varia de 60 a 80 cm de diâmetro (Figura 1 (A)), a sua casca é rugosa e fissurada de cor avermelhada, conforme pode ser observado na Figura 1 (B). Trata-se de uma planta típica da região Amazônica, encontrada principalmente no Pará, porém, altamente comercializada por todo o país (LORENZI, 1998). Na Figura 1 (C), encontram-se a serragem (resíduo) da madeira utilizada para os processos que serão descritos no decorrer deste trabalho.

Figura 1 – *Mezilaurus itauba*. A- Árvore. B- Tronco (casca). C- Serragem (resíduo).



Fonte: Lorenzi (1998)

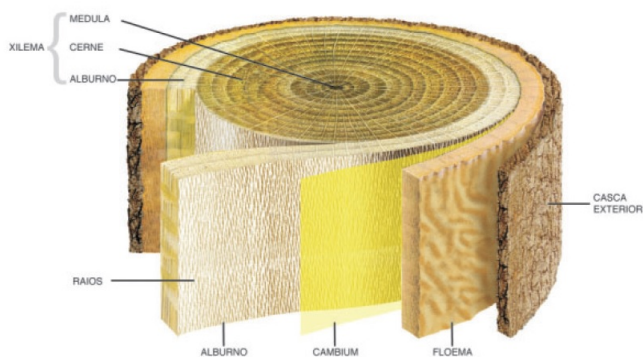
3.2 Anatomia da Madeira

A madeira é um material heterogêneo, sendo sua variabilidade estrutural e química refletida numa ampla gama de propriedades físicas, tais como: densidade, permeabilidade, comportamento quanto à capilaridade, condutividade térmica, difusão da água de impregnação, entre outras. O arranjo de seus componentes físicos (macroscópicos, microscópicos, ultramicroscópicos) e químicos definem a estrutura lenhosa da madeira (GONZAGA, 2006). Na Figura 2 pode ser visualizado o corte transversal (macroscópico) da madeira.

As funções de cada estrutura são designadas a seguir:

- a) Casca: função protetora.
- b) Floema: função de transporte de seiva elaborada.

Figura 2 – Corte transversal do tronco de uma árvore.



Fonte: Gonzaga (2006)

- c) Cambio (cambium): função de crescimento diametral do tronco.
- d) Xilema (lenho): é a madeira propriamente dita, compõe-se de alburno, cerne e medula.

A anatomia da madeira é o estudo dos diversos tipos de células que constituem o lenho, suas funções, organização e peculiaridades estruturais com o objetivo de conhecer a madeira visando: um emprego correto, identificar espécies, distinguir madeiras aparentemente idênticas, prever utilizações adequadas de acordo com as suas características anatômicas, prever e compreender o comportamento da madeira no que diz respeito à sua utilização (BURGUER; RICHTER, 1991).

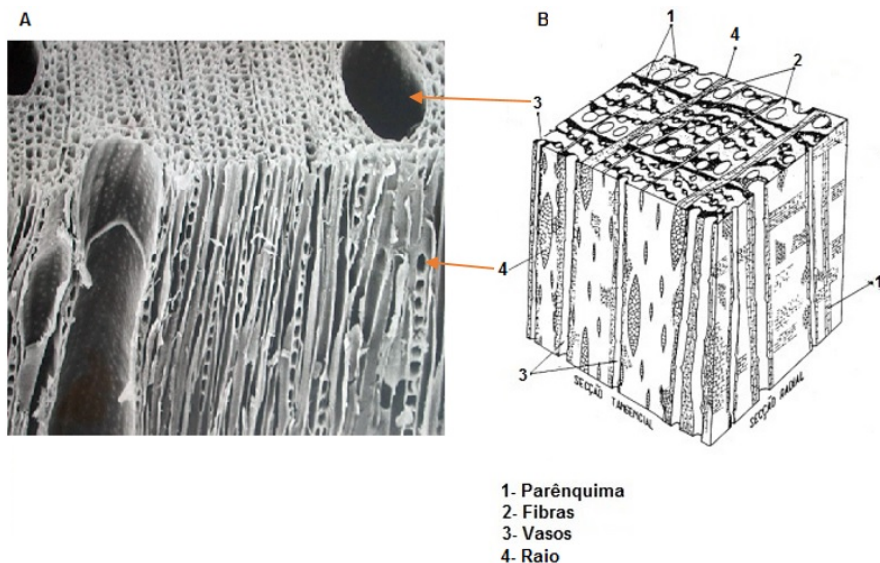
As plantas produtoras de madeira podem ser divididas em:

- 1) Folhosas: São as Angiospermas (Dicotiledôneas) e caracterizam-se, principalmente, pelas folhas largas e frutos com sementes envolvidas por uma casca. A *Mezilaurus itauba* pertence a este grupo.
- 2) Coníferas: São as Gimnospermas, botânicamente menos evoluídas. Caracterizam-se, principalmente, por possuir folhas em forma de agulhas e frutos em forma de cones com sementes expostas. No Brasil, a conífera mais conhecida é o pinheiro-do-paraná (*Araucaria angustifolia*).

As folhosas possuem uma estrutura mais complexa (Figura 3), contendo um maior número de tipos celulares. Dentro do grupo das fo-

lhosas, existem variações consideráveis. Os principais elementos anômicos deste grupo são: os elementos de vaso, responsáveis pelo transporte de água e nutrientes; os fibrotraqueídeos e as fibras libriformes, responsáveis pela resistência mecânica; parênquimas, responsáveis pelo armazenamento de nutrientes; e os raios, responsáveis pela transferência de material no sentido radial (METCALFE; CHALK, 1983).

Figura 3 – Estrutura do lenho de uma folhosa.



Fonte: Gonzaga (2006)

3.3 Composição da madeira (extrativos)

Os compostos da madeira possuem potencial valor comercial e os seus principais componentes são: celulose, lignina, hemiceluloses, extrativos e não-extrativos (pectinas e compostos inorgânicos).

Os extrativos são substâncias formadas a partir de alterações dos carboidratos produzidos na fotossíntese e podem responder por mais de 20% do peso seco em madeiras tropicais. Estão presentes em

maiores quantidades no cerne do que no alburno, mais precisamente nas células parenquimáticas e nos vasos e são constituídos por uma série de compostos orgânicos (PANSIN; ZEEUW, 1980; PETTERSEN, 1984), mas podem aparecer também nos vasos e nas fibras e, em alguns casos, em células especializadas. Geralmente são representados pelos óleos essenciais, resinas, taninos, e pigmentos (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005).

Essas substâncias são responsáveis por algumas características da madeira, tais como: cheiro, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas, a sua composição pode variar entre diferentes espécies de madeira, nas diferentes partes da árvore, na idade, região de procedência, etc. (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005). Os extrativos podem ser removidos utilizando solventes orgânicos ou água, o uso dos solventes dependerá de qual substância pretende-se obter.

Torna-se importante salientar que apesar de, geralmente, apresentar-se em pequenas proporções, os extrativos estão entre os principais responsáveis pela resistência da madeira ao ataque de fungos e insetos (BUCHANAN, 1981; OLIVEIRA et al., 2005), o que explica os recentes estudos dos extratos oriundos de madeira quanto ao seu potencial contra algumas pragas. Como exemplo pode-se citar Rodrigues, Glinski e Collares (2008), os quais estudaram a ação antimicrobiana dos extratos metanólico e diclorometano da *Mezilaurus itauba*. E, Cabrera, Lelis e Filho (2001) que comprovaram a ação do extrato clorofórmico *Mezilaurus itauba* em cupins-de-madeira-seca (*Cryptotermes brevis*).

3.3.1 Composição química dos extrativos da madeira

Os extrativos contêm um grande número de compostos fenólicos, alguns deles resíduos ou subprodutos da biossíntese da lignina, que podem ser classificados em vários grupos, de acordo com as suas características estruturais. Os extrativos lipofílicos são também conhecidos como resinas (KLOCK et al., 2005). Os extrativos comumente encontrados na madeira consistem de material orgânico oleofílico de baixa massa molecular. Os seguintes compostos podem ser componentes da resina: terpenos, lignanas, estilbenos, flavonoides e outros aromáticos.

Além dessas substâncias, outros compostos orgânicos podem estar presentes nos extrativos, como gorduras, ceras, ácidos graxos, álcoois, esteroides e hidrocarbonetos de elevada massa molecular, que ocorrem livres ou são produtos da degradação da lignina. Os solú-

veis em álcool etílico incluem ácidos resinosos, gorduras, ácidos graxos, esteroides, terpenos, produtos de oxidação de resinas e produtos de degradação de celulose e lignina (SARTO; SANSIGOLO, 2010).

Segundo Area (2008), as folhosas possuem alguns monoterpenos, raros sesquiterpenos e uma grande variedade de triterpenos. Os diterpenos parecem ser bastante raros neste tipo de madeira. Os extrativos de folhosas também podem conter fenóis simples (sinapaldeído, ácido pirúvico, eugenol etc), lignanas (lioniresinol, ácido tomásico, etc.) e quinonas (tetraquinona, lapachol, 4 – metoxidalbeginona, etc.) (AREA, 2008).

A literatura sugere que apenas quatro espécies pertencentes ao gênero *Mezilaurus* já foram estudadas quanto a seus constituintes químicos. A partir da *M. itauba*, coletada na Colômbia, foram obtidos sete neoligninas tipo benzofuranóide e três biciclooctânicas (YANEZ; DIAZ, 1985). Em um estudo de Rodrigues et al. (2008), foram avaliados os flavonóides das folhas de *Mezilaurus vanderwerffi*. Em *M. synandra*, coletada no Brasil, caracterizou-se d-lactonas (butanolídios) e alcalóides aporfínicos e benzilisoquinolínicos (SILVA et al., 1983). E, por fim, na *Mezilaurus mahuba*, Feitosa et al. (2007) identificaram os constituintes majoritários.

3.4 Extração com fluido supercrítico

3.4.1 Histórico

Desde os primórdios históricos praticou-se a extração de substâncias a partir de matrizes vegetais, com fins alimentícios, aromáticos e medicamentosos. A finalidade sempre foi obter um produto mais específico, puro e padronizado (MAUL; WASICKY; BACCHI, 1996). Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente na recuperação de compostos bioativos de fontes naturais para o desenvolvimento de novos produtos com apelo à conservação do meio ambiente. A extração com fluido supercrítico é reconhecida como um procedimento promissor para aplicações em alimentos, na área farmacêutica e cosmética, pois proporciona maior seletividade, menores tempos de extração e não utiliza solventes orgânicos tóxicos (SERRA et al., 2010).

De acordo com Sihvonen et al. (1999), o estado supercrítico foi registrado pela primeira vez em 1822 pelo Barão Gagniard de la Tour. Após meio século, em 1879, Hannay e Hogarth demonstraram o poder solvente dos fluidos supercríticos, porém, somente 100 anos depois, esta tecnologia passou a ser utilizada em laboratórios e posteriormente

em escala industrial. Os equipamentos em pequena e grande escala surgiram no mercado na década de 70 e as primeiras plantas em escala industrial surgiram na década de 80 na Alemanha, para a descafeinação de café e para a extração de lúpulo (PENEDO, 2007).

A tecnologia com fluidos supercríticos tem se desenvolvido consideravelmente em um grande número de setores industriais. Fluidos supercríticos são empregados para extração de várias substâncias tais como a cafeína do café, nicotina do tabaco, óleos de alimentos, em corantes de tecidos fabris ou como fase móvel em cromatografia de fluidos supercríticos (MARSAL et al., 2000).

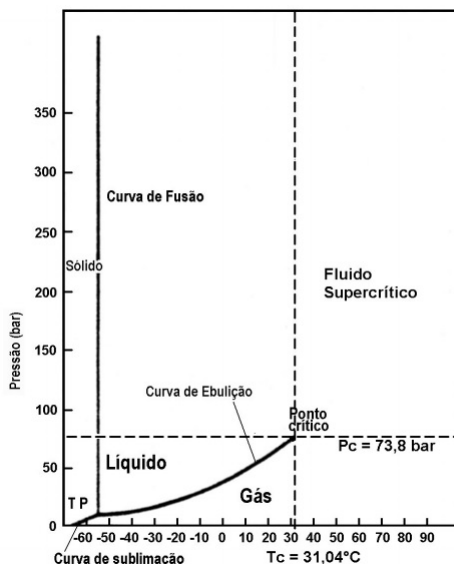
3.4.2 Propriedades dos fluidos supercríticos

Fluido supercrítico (FSC) é qualquer substância em uma temperatura e pressão acima do seu ponto crítico, no qual não existe mais distinção entre as fases líquida e gasosa.

As propriedades dos fluidos supercríticos são frequentemente expressas em termos de seus valores reduzidos. Um valor reduzido é definido como a razão entre o valor em que a substância se encontra (Temperatura (T), Pressão (P) e densidade (ρ)) e o valor no ponto crítico (T_c , P_c e ρ_c). Portanto, os parâmetros reduzidos são a temperatura reduzida ($T_r = T/T_c$), a pressão reduzida ($P_r = P/P_c$) e a massa específica reduzida ($\rho_r = \rho/\rho_c$). Se T_r e P_r são maiores que a unidade, então a substância está no seu estado supercrítico (TAYLOR, 1996).

Várias propriedades dos fluidos são alteradas sob a condição crítica, tornando-se parecidas com as de alguns gases e líquidos. O estado físico de uma substância pode ser apresentado em um diagrama de fases (pressão versus temperatura). Na Figura 4 está demonstrado este diagrama para o CO_2 .

Figura 4 – Diagrama de fases de uma substância pura (P_c = pressão crítica; T_c = temperatura crítica).



Fonte: Taylor (1996)

A Figura 4 representa três curvas: curva de sublimação, curva de fusão e curva de ebulição. Estas curvas definem as regiões correspondentes aos estados gasoso, líquido e sólido. Os pontos pressão versus temperatura ao longo da curva definem as situações onde existe o equilíbrio entre as duas fases. A curva definida pelos limites gás-líquido, denominada de pressão de vapor, termina num ponto, isto é, no ponto crítico (TAYLOR, 1996).

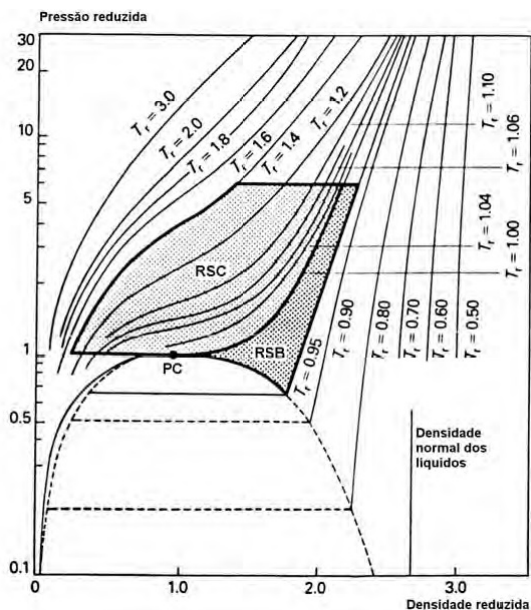
Materiais apolares têm parâmetros críticos relativamente baixos (ex. CO_2 : $T_c = 31,04^\circ\text{C}$, $P_c = 73,8 \text{ bar}$), enquanto que compostos polares apresentam elevados parâmetros críticos (ex. NH_3 : $T_c = 132,5^\circ\text{C}$, $P_c = 109,8 \text{ atm}$), sendo tais parâmetros uma característica de cada substância (TAYLOR, 1996).

Diferentemente dos líquidos, onde a densidade é difícil de ser modificada, nos fluidos supercríticos esta pode ser facilmente alterada pela variação da temperatura e da pressão, notoriamente esta última. Pequenas variações de pressão próximas ao ponto crítico provocam grandes mudanças na densidade do solvente, o que conseqüentemente

modifica a sua capacidade de solvatação (SIHVONEN et al., 1999). Isto acontece porque a medida que as condições de temperatura e de pressão de uma substância aproximam-se de seu ponto crítico, sua compressibilidade isotérmica tende ao infinito, e o seu volume molar ou a sua densidade modificam-se drasticamente (MCHUGH; KRUKONIS, 1986a).

Na Figura 5 está representada a região supercrítica (RSC), bem como, a subcrítica (*nearcritical-liquid*) (RSB) para o dióxido de carbono. O estado supercrítico está situado acima de $P_r = 1$ e de $T_r = 1$, e a região subcrítica é definida por Filippi (1982) como estando entre $T_r = 0,95$ e $T_r = 1$.

Figura 5 – Densidade reduzida versus pressão reduzida para o dióxido de carbono puro. (RSC = região supercrítica; RSB = região subcrítica).



Fonte: Filippi (1982)

Observa-se que em valores próximos ao ponto crítico, a medida em que a temperatura aumenta ocorre uma diminuição relativa da densidade, o que por um lado aumenta a difusividade do solvente e a pressão de vapor do soluto, mas diminui o seu poder de solvatação. Nota-se também pela extrapolação das isoterma do gráfico, que em pressões

muito elevadas a maior influência na solubilidade é dada pela alteração da temperatura, e não mais pela variação de densidade.

Todavia, para condições de pressão usuais de extração, a modificação da densidade, traduzida na capacidade de solvatação do solvente, é a base para todo o processo de extração com fluidos supercríticos. Quanto maior a densidade, maior será o poder de extração de um fluido, entretanto, menor a sua seletividade (REVERCHON; MARCO, 2006). Desta maneira, o aumento da densidade aumenta o poder de solvatação do fluido supercrítico, assim como o aumento da temperatura melhora a sua difusividade, e conseqüentemente a capacidade de extração. Porém, altas temperaturas nem sempre são vantajosas, já que elas resultam na redução da densidade do fluido, diminuindo o seu poder solvente (FATTORI; BULLEY; MEISEN, 1988). Por conseguinte, a definição do binômio pressão/temperatura adequado, determina o sucesso ou não do processo extrativo.

Devido a sua baixa viscosidade e alta capacidade de difusão (Tabela 1), os fluidos supercríticos apresentam propriedades de transporte melhores que os líquidos, permitindo que as taxas de extração aumentem. Podem se difundir facilmente através de materiais sólidos, resultando em melhores rendimentos nas extrações (MIRA et al., 1999).

Tabela 1 – Comparação das propriedades físicas do gás, líquido e do fluido supercrítico.

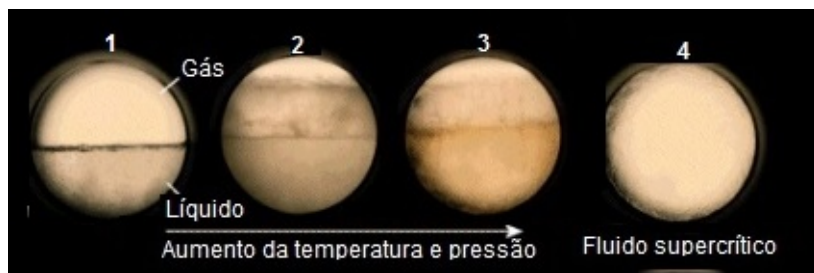
Propriedade	Gás ($T_{ambiente}$)	FSC (T_c , P_c)	Líquido ($T_{ambiente}$)
Densidade ρ (kg/m^3)	0.6-2	200-500	600-1600
Viscosidade dinâmica μ ($mPa.s$)	0.01-0.3	0.01-0.03	0.2-3
Viscosidade cinemática η^1 ($10^6 m^2/s$)	5-500	0.2-0.1	0.1-5
Condutividade térmica λ (W/mK)	0.01-0.025	máximo ²	0.1-0.2
Coefficiente de difusão S ($10^6 m^2/s$)	10-40	0.07	0.0002-0.002
Tensão Superficial σ (dyn/cm^2)	-	-	20-40

¹ Viscosidade cinemática definida como $\eta = \mu/\rho$

² Condutividade térmica apresenta valor máximo próximo a região crítica, altamente dependente da temperatura.

Alguns fluidos têm sido examinados como solventes em estado supercrítico. Por exemplo, hidrocarbonetos como hexano, pentano e butano, óxido nitroso, hexafluoreto de enxofre e hidrocarbonetos fluorados. Entre estes, o dióxido de carbono (CO_2) é o mais popular solvente supercrítico por ser seguro, facilmente disponível e possuir um baixo custo (REVERCHON; MARCO, 2006). Na Figura 6, observa-se o comportamento do CO_2 de acordo com as variações de pressão e temperatura.

Figura 6 – Fases do dióxido de carbono- líquido, gás e fluido supercrítico, de acordo com o aumento da temperatura e da pressão (esquerda para a direita)



Fonte: Supercritical... (2003)

Na primeira imagem (1), da Figura 6, existe a nítida separação entre as duas fases (líquida e gasosa). Com o aumento da pressão e temperatura, a percepção da separação começa a diminuir (2). Aumentando ainda mais a temperatura e pressão, as densidades do gás e líquido tornam-se mais semelhantes (3). Por fim, uma vez que a temperatura e pressão crítica sejam alcançadas, as duas fases distintas de líquido e gás já não são visíveis, têm-se então o CO_2 supercrítico (4).

3.4.2.1 Solubilidade

A eficiência do processo de extração supercrítica é fortemente dependente da solubilidade dos compostos de interesse no solvente utilizado (fluido supercrítico) e irá auxiliar na determinação das condições de operação. Pode-se dizer que a solubilidade de um soluto em um fluido supercrítico é a quantidade máxima deste que pode ser dissolvida por unidade de massa do fluido supercrítico.

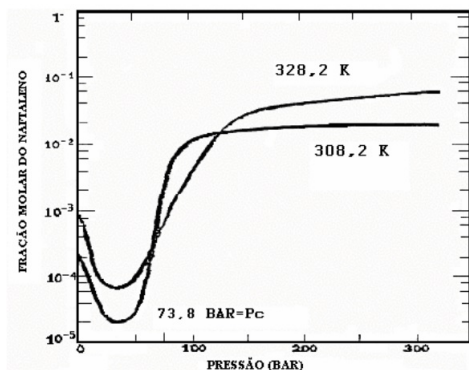
A solubilização de um soluto em uma matriz sólida, dentro de um leito fixo, é governada pelo equilíbrio entre a matriz onde o soluto se encontra e a fase fluida representada pelo solvente. E, quando a matriz sólida comporta-se como um sólido inerte, esta não afeta a solubilidade do soluto no solvente (QUEIROZ, 1993).

O perfil de solubilidade do soluto no FSC evolui com a pressão e com a temperatura. Sabe-se, portanto, que um incremento na pressão de operação, a uma temperatura constante, resultará no aumento da densidade do fluido, que por sua vez conduzirá ao aumento da solubilidade do soluto. Porém, o efeito da temperatura é mais complexo, pois surge o fenômeno de retrogradação.

De acordo com Leal et al. (2003) sistemas formados por um soluto e um FSC apresentam um comportamento de inversão das isoterms de solubilidade. Este fenômeno, também chamado de retrogradação, representa a influência da pressão de vapor do soluto e do poder de solvatação do solvente no valor de solubilidade dos compostos no fluido supercrítico.

Um exemplo de estudo da influência da temperatura na solubilidade de compostos foi estabelecido por Ferreira (1991) através da análise das curvas de solubilidade do naftaleno em dióxido de carbono, como demonstra a Figura 7.

Figura 7 – Solubilidade (em fração molar do naftaleno) no dióxido de carbono.



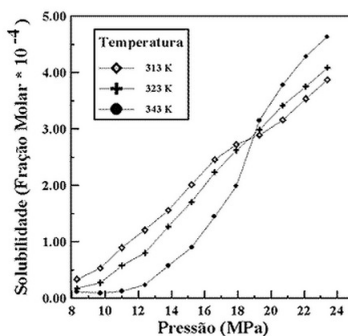
Fonte: Ferreira (1991)

Desta maneira, em regiões de baixa pressão, a solubilidade é determinada pela pressão de vapor do naftaleno, pois nestas condições não há propriedades especiais de solvatação, comportando-se relativa-

mente como um gás ideal. Com o aumento da pressão nas isotermas, inicialmente a solubilidade diminui até que, com o aumento da densidade do CO_2 a solubilidade também começa a aumentar. Elevando-se a pressão até as proximidades da pressão crítica do CO_2 (73,8 bar), a solubilidade aumenta exacerbadamente devido ao rápido incremento na densidade do solvente. A partir de uma determinada faixa de pressão, se esta sofrer algum acréscimo, ocorrendo o mesmo com a densidade, irá provocar apenas uma moderada elevação na solubilidade. Nas pressões até 60 e acima de 120 bar, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura. Nas pressões intermediárias (entre 60 e 120 bar), o efeito do aumento da temperatura acarreta na diminuição na solubilidade. Nos valores de 60 e 120 bar os dois efeitos anulam-se e a solubilidade permanece relativamente constante com o aumento da temperatura, nesta região ocorre o efeito da retrogradação (solubilidade diminui com o aumento da temperatura).

Saldaña, Mazzafera e Mohamed (1997), estudaram as solubilidades da cafeína pura em CO_2 supercrítico nas temperaturas de 313, 323 e 343 K, utilizando pressões de 9,5 a 23,5 MPa e observaram que a solubilidade da cafeína aumentou com a pressão em todas as temperaturas investigadas, apresentando um comportamento retrógrado nas menores pressões (Figura 8).

Figura 8 – Solubilidade da cafeína pura no CO_2 supercrítico.

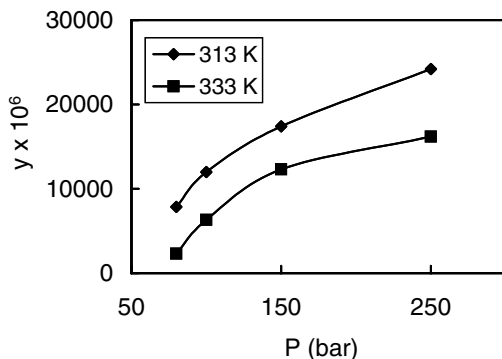


Fonte: Saldaña, Mazzafera e Mohamed (1997)

A solubilidade do 1,8 cineol (cineol ou eucaliptol) em CO_2 supercrítico foi determinada por Gupta e Shim (2007), Figura 9. Os autores verificaram que a maior solubilidade está associada a menor tempera-

tura na mesma pressão, para a faixa de 60 a 250 bar (FRANCISCO; SIVIK, 2002).

Figura 9 – Solubilidade do 1,8 cineol (eucaliptol) em CO₂ supercrítico como função da pressão a diferentes temperaturas.



Fonte: Gupta e Shim (2007)

A partir destes dados de solubilidade para os compostos, é possível observar que, dentro de uma faixa de pressão, geralmente compreendida entre 80 e 120 bar a solubilidade tem um relação direta com a densidade do CO₂. Isso é evidente quando o efeito da pressão de vapor dos compostos não é predominante.

A solubilidade de um soluto em um fluido supercrítico pode ser obtida pelo método dinâmico através da inclinação da curva de extração. A vazão de solvente dever ser relativamente baixa e o extrator relativamente longo para que, durante o tempo de contato entre soluto e solvente, o equilíbrio entre as fases seja alcançado (BRUNNER, 1994; FERREIRA et al., 1999; VALLE; FUENTE; CARDARELLI, 2005).

3.4.2.2 Seletividade e Polaridade

Enquanto o parâmetro de solubilidade auxilia na determinação das condições de operação, a seletividade fornece informações sobre a qualidade e composição dos extratos (FERREIRA et al., 1999).

A seletividade do solvente por determinados componentes no soluto pode ser controlada mediante o ajuste das condições de temperatura e pressão do processo, que controlam a densidade do solvente

dentro da região supercrítica. A definição das condições de extração (temperatura e pressão) também indicam o poder de solvatação do solvente. Assim, quanto maior o poder de solvatação, maior não somente a solubilidade de um determinado composto, como também o número de compostos solubilizáveis de uma mistura. Assim, alta solubilidade significa baixa seletividade e vice-versa (MUKHOPADHYAY, 2000b). De maneira abrangente, a extratibilidade dos compostos com CO₂ supercrítico depende da ocorrência de grupos funcionais individuais nesses compostos, seu peso molecular, polaridade e interações (MUKHOPADHYAY, 2000b).

A polaridade do CO₂ supercrítico é estimada pelo parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ). Este parâmetro, calculado a partir da equação de Giddings, é função da pressão crítica e da densidade do fluido no estado supercrítico e no estado líquido (GIDDINGS et al., 1968), conforme Equação 3.1.

$$\delta = 1,25.P_c^{1/2} \cdot \frac{\rho_{fs}}{\rho_l} \quad (3.1)$$

Onde, P_c é a pressão crítica do fluido, ρ_{fs} a densidade do fluido no estado supercrítico e ρ_l a densidade do líquido. Na Tabela 2 está uma classificação básica das substâncias naturais em uma escala de: muito solúvel, pouco solúvel, e quase insolúvel em CO₂ supercrítico.

A densidade do CO₂ no estado supercrítico pode variar entre 200 e 1000 kg/m^3 , porém, na maioria dos processos a densidade raramente fica abaixo de 600 a 700 kg/m^3 , de modo que seu parâmetro de solubilidade está entre o do pentano e do tolueno (solventes apolares ou pouco polares) (ZIBETTI, 2012). Em condições normais de temperatura e pressão, o CO₂ é um líquido apolar ou pouco polar. Devido à sua baixa polaridade o CO₂ não é considerado um bom solvente para as moléculas polares e/ou de alto peso molecular. A adição de uma substância chamada modificador polar ou cossolvente, permite modificar a solubilidade de compostos no CO₂ alterando o seu parâmetro de solubilidade.

Tabela 2 – Solubilidade de compostos em CO₂ líquido e supercrítico.

Muito solúvel	Pouco solúvel	Quase insolúvel
Substâncias orgânicas apolares e ligeiramente polares, baixo PM (< 250)	Substâncias orgânicas de alto PM (em torno de 400), terpenos substituídos e sesquiterpenos, água, ácido oléico, glicerol, decanol, lipídeos saturados acima de C12.	Substâncias orgânicas com PM acima de 400, açúcares, proteínas, taninos, ceras, sais inorgânicos, clorofila, carotenóides, ácidos cítrico e málico, amino ácidos, nitratos, pesticidas, inseticidas, glicinas, etc.
Mono e Sesquiterpenos tióis, pirazinas, tiazols), Ácido acético, benzaldeído, hexanol, glicerol, acetatos.		

Fonte: Mukhopadhyay (2000b)

3.4.3 Dióxido de Carbono como Fluido Supercrítico

Fluidos inertes, não-tóxicos, não-inflamáveis, não agressivos ao meio ambiente e com temperaturas críticas baixas, como o dióxido de carbono, apresentam a possibilidade de realização da extração e do fracionamento sem os riscos de deixar resíduos indesejáveis e/ou provocar a degradação térmica dos produtos obtidos (SALDAÑA; MAZ-ZAFERA; MOHAMED, 1997).

Na análise dos valores de pressão e temperatura crítica de diferentes solventes (Tabela 3), nota-se que existem substâncias que possuem condições muito brandas de operação, como o etano, etileno e cloro-trifluormetano. Porém, desvantagens como ser reativo, caro, pouco disponível e deixar resíduos após o processo, fizeram do dióxido de carbono a opção melhor empregável.

Tabela 3 – Propriedades críticas dos fluidos de interesse em processos supercríticos.

Fluido	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Densidade (kg/m³)
Dióxido de carbono	73,8	31,1	468
Etano	48,8	32,2	203
Etileno	50,4	9,3	200
Propano	42,5	96,7	220
Propileno	46,2	91,9	230
n-Pentano	33,7	196,6	232
Benzeno	48,9	289	302
Tolueno	41,4	318,6	290
Amonia	112,1	132,5	240
Água	22,5	374,2	272
Metanol	79,5	240	275
Etanol	63,9	243,1	280

Fonte: Castro, Valcárcel e Tena (1994)

Ramsay et al. (1991), descreve que o uso do CO₂ como fluido supercrítico apresenta vantagens como a baixa pressão crítica (73 bar) e temperatura crítica (31 °C) próxima a ambiente, o que facilita a sua utilização. Possui baixa toxidez, não é explosivo, não poluente e disponível em grandes quantidades, sendo facilmente removido do produto extraído, podendo então ser reciclado. Além de ser ambientalmente inócuo, o CO₂ é considerado seguro à exposição humana em níveis aceitáveis, podendo ser liberado no ambiente.

Hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos com polaridade relativamente baixa, como ésteres, éteres, aldeídos, cetonas e lactonas são extraídos com CO₂ supercrítico a baixas pressões, em torno de 75 e 100 bar, onde substâncias moderadamente polares, como derivados de benzeno com um grupo carboxílico e dois grupos hidroxilas, são moderadamente solúveis. Compostos altamente polares, com um grupo carboxílico e três ou mais grupos hidroxilas são pouco solúveis. Para a extração de certa classe de compostos, o uso de cossolvente junto ao CO₂ supercrítico é necessário para aumentar a polaridade e poder de solvatação do solvente. Etanol, acetato de etila e água são os cossolventes mais utilizados.

3.4.4 Processo de extração com fluido supercrítico

Existem dois métodos de extração com fluido supercrítico: o método dinâmico e o método estático. No método dinâmico o solvente escoo continuamente através de um leito de partículas, geralmente sólidos formando um leito fixo, onde o soluto encontra-se presente. O solvente saturado deixa o extrator sendo despressurizado à pressão ambiente por uma válvula micrométrica aquecida. À pressão atmosférica o soluto condensa e é coletado. A coleta do soluto pode ser feita no final de um certo tempo ou em intervalos de tempo pré-determinados (DANIELSKI, 2002; MCHUGH; KRUKONIS, 1986b).

Já o método estático caracteriza-se pelo carregamento simultâneo do soluto e do fluido supercrítico na célula de equilíbrio, permanecendo em contato até que o equilíbrio seja alcançado. A mistura presente na célula é preparada previamente, tendo sua composição conhecida. A célula de equilíbrio apresenta janelas para visualização e, para a determinação do equilíbrio, pode-se variar a temperatura mantendo-se a pressão constante ou vice-versa (DANIELSKI, 2002).

Nos últimos anos, a demanda internacional por produtos obtidos de matérias-primas vegetais tem aumentado o interesse por novos processos de extração, visando melhorar a qualidade dos extratos obtidos das plantas, bem como, baixar custos operacionais de processo (MAUL, 1999). A extração utilizando fluido supercrítico como solvente e seu emprego em processos industriais vem ganhando espaço continuamente, principalmente devido aos fatores ambientais e de qualidade envolvidos. Trata-se de um processo livre de resíduos tóxicos, que não provoca a degradação térmica dos extratos. Além disso, proporciona uma melhor seletividade e eficiência ao processo e o solvente pode ser facilmente removido no final da extração. Porém, apesar do crescente número de publicações no que diz-se respeito à extração utilizando FSC, deparou-se, neste trabalho, com grande dificuldade em encontrar modelos que possam prever tal processo em madeiras. Portanto, procurou-se estabelecer que o comportamento da madeira frente às extrações é semelhante às demais espécies vegetais.

3.4.4.1 Extração supercrítica em leito fixo

Para extração de matrizes sólidas com fluido supercrítico é utilizado um extrator em leito fixo, onde o leito é formado pela matriz vegetal. Na extração, o solvente supercrítico escoo através do leito de partículas sólidas, solubilizando os componentes presentes no sólido. Conforme o solvente escoo através da matriz vegetal, ocorre a trans-

ferência de massa do soluto da fase sólida para a fase fluida, e em qualquer ponto dentro do extrator a concentração de óleo na fase sólida e fluida varia continuamente até que o equilíbrio seja alcançado. A concentração dos compostos solubilizados aumenta na direção do fluxo do solvente supercrítico. Como trata-se de leito fixo, a concentração do extrato na fase fluida varia com o tempo e a posição, desta forma, o processo ocorre em regime transiente. A mistura soluto/solvente deixa o extrator e, através da despressurização, ocorrendo a separação destes (BRUNNER, 1994; MOURA, 2004).

O transporte de substâncias pode ocorrer no interior do sólido e através da fronteira ou superfície da estrutura do material, a qual difere de substrato para substrato. Durante os processos extrativos, a variabilidade de constituintes químicos detectados numa planta, seja sob uma análise quantitativa ou qualitativa, depende de muitos fatores (RASKIN et al., 2002). O mesmo material da mesma espécie de planta difere, dependendo do período de colheita, das condições de tratamento após a colheita, idade e tratamento anterior a extração. Outros fatores, como pH do solo, condições de crescimento, nutrientes do solo, método de coleta (data, hora, etc.), parte da planta utilizada, fase de desenvolvimento no momento da coleta, secagem e transporte, interações entre plantas, presença de microrganismos, podem afetar diretamente a concentração dos compostos químicos de cada espécie (BAUER; TITTEL, 1996). No que diz respeito a madeira, isso pode ser ainda mais agravante, visto que trata-se de uma conformação de células muito específica de cada espécie, em níveis microscópicos muito mais complexos. Desta forma, uma grande variedade de parâmetros são relevantes para a modelagem do transporte de massa no substrato sólido. As substâncias podem estar adsorvidas na superfície externa, na superfície dos poros, no interior do sólido ou no interior das células das plantas. Cada uma destas diferentes distribuições tem alguma influência no curso da extração (BRUNNER, 1994).

Na madeira, o uso de CO₂ em condições supercríticas promove alterações nas suas propriedades mecânicas. Também ocorre maior grau de dissolução dos extrativos, favorecendo portanto uma maior movimentação do fluido e dos solutos através dos tecidos vegetais (SMITH et al., 1993).

Segundo Brunner (1994), a extração de compostos solúveis de um material vegetal consiste em vários passos:

1. A matriz vegetal absorve o solvente supercrítico, inchando a estrutura das células, as membranas celulares e os canais intercelulares são dilatados, fazendo com que a resistência à transferência

de massa diminua;

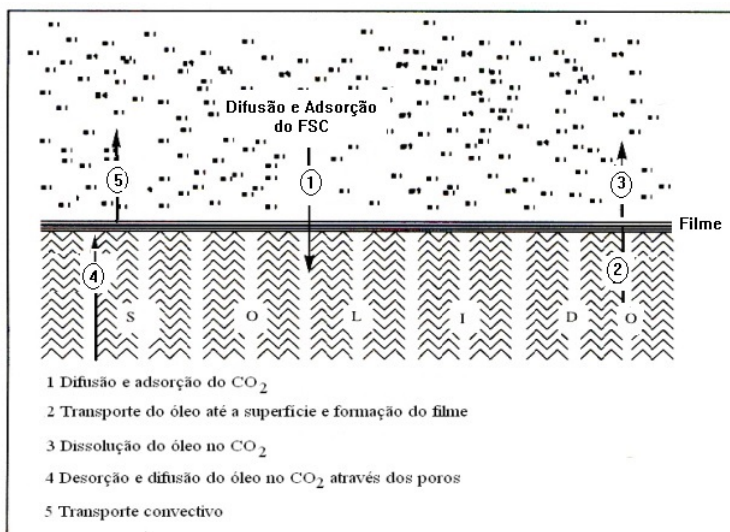
2. Em paralelo, ocorre a dissolução dos compostos do extrato que podem ser extraídos pelo solvente;
3. Ocorre a transferência por difusão dos compostos solubilizados de dentro do sólido até a sua superfície;
4. Os compostos solubilizados atingem a superfície externa;
5. Os compostos solubilizados são transportados da superfície para o seio do solvente supercrítico e são subsequenteiramente removidos com o solvente.

3.4.4.2 Mecanismos de transporte de sólidos

Quando um leito fixo de sólidos é colocado em contato com um fluxo do solvente supercrítico, os mecanismos de transporte de massa envolvem a difusão e adsorção do fluido supercrítico seguido pela desorção do soluto, difusão através dos poros e transporte convectivo juntamente com o FSC através do comprimento do leito. Mas, um fator altamente relevante é a distribuição inicial das substâncias extraíveis no interior da matriz sólida (BRUNNER, 1994 apud MUKHOPADHYAY, 2000a).

No esquema da Figura 10 estão descritos os diferentes mecanismos de transferência de massa envolvidos em um processo de extração com FSC:

Figura 10 – Mecanismos de transporte de sólidos na ESC.



Fonte: Mukhopadhyay (2000a)

Dessa forma, a sequência dos passos da Figura 10, é tratada da seguinte forma:

1. Difusão do CO_2 no interior dos poros e adsorção do CO_2 na superfície do sólido;
2. Transporte de óleo à camada exterior e formação de uma película líquida fina ao redor das partículas sólidas;
3. Dissolução do óleo no CO_2 supercrítico;
4. Dessorção e difusão do soluto no FSC através dos poros;
5. Transporte convectivo do soluto pelo CO_2 .

3.4.5 Curvas de extração

O estudo das curvas de extração supercrítica e o conhecimento dos efeitos das variáveis operacionais permitem a definição do volume do extrator e vazão de solvente. Bem como, permite a determinação

dos parâmetros de processo como: tempo total de extração, caracterização das diferentes etapas da extração que serão posteriormente empregadas para a determinação do rendimento global de extração (x_o), determinação da solubilidade e modelagem da transferência de massa do sistema.

As curvas de extração são comumente divididas em três períodos, controlados por diferentes mecanismos de transferência de massa (MEZZOMO; MARTÍNEZ; FERREIRA, 2009; PIANTINO et al., 2008), como descritos nos itens abaixo:

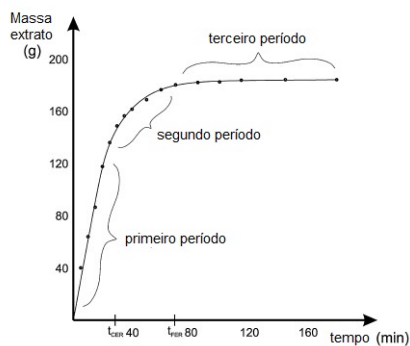
(a) Na primeira etapa é predominantemente extraído o soluto de fácil acesso, que encontra-se na superfície externa das partículas. Neste período, a taxa de extração é constante (CER) e a convecção é o mecanismo de transferência de massa dominante;

(b) No segundo período ocorre a taxa de extração decrescente (FER), nesta etapa as falhas do soluto na camada externa da superfície da matriz aparecem e então inicia-se o mecanismo de difusão, fenômeno que atua combinado com a convecção;

(c) Nesta última etapa, ocorre o período de difusão controlada, onde a camada de soluto na superfície externa praticamente desapareceu e a transferência de massa ocorre principalmente por difusão do interior das partículas da matriz sólida. A taxa de extração é praticamente nula e comporta-se quase que linearmente.

Na Figura 11 é possível visualizar esses períodos.

Figura 11 – Curva de extração separada em três períodos.



Fonte: Liu et al. (2013)

As curvas de extração são obtidas através da relação apresentada

na Equação 3.2 (BRUNNER, 1994):

$$m_{ext} = Q_{CO_2} \int_0^{t_{TOTAL}} Y(t) dt \quad (3.2)$$

Onde: m_{ext} é a massa de extrato obtida em gramas, Q_{CO_2} é a vazão de solvente em g/min , t é o tempo (min) e $Y(t)$ é a concentração de soluto na fase solvente em g .

A Equação 3.2 representa uma curva de extração onde a concentração de soluto na fase solvente varia com o tempo de extração.

3.5 Modelos Matemáticos

Os modelos matemáticos permitem generalizar os resultados experimentais, que posteriormente poderão ser aplicados a novas condições de trabalho e/ou a outros materiais diferentes daqueles inicialmente pesquisados (RUIZ, 1999).

A modelagem matemática e a análise das curvas de extração também permitem a determinação de parâmetros do processo de extração supercrítica, como as dimensões requeridas para a coluna de extração, a vazão de solvente necessária para a obtenção da taxa de extração desejada, o tamanho das partículas de sólidos e possivelmente a predição da viabilidade do processo de ESC em escala industrial, a partir de simulações das curvas de extração (MARTÍNEZ, 2002; MARTÍNEZ et al., 2003). Diversos modelos de transferência de massa foram propostos para descrever o comportamento das curvas de extração experimentais. Neste trabalho foram utilizados dois modelos de transferência de massa e um modelo empírico para modelar as curvas de extração utilizando CO_2 em estado supercrítico da *Mezilaurus itauba*. O modelo de Sovová, proposto por Sovová (1994); o modelo Logístico, apresentado por Martínez et al. (2003) e o modelo empírico de Barton, idealizado por Nguyen, Barton e Spencer (1991).

3.5.1 Modelo Logístico de Martínez (2003)

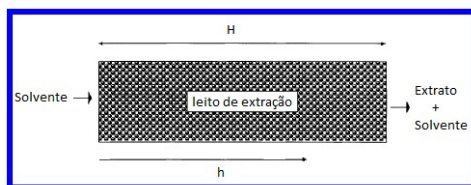
O Modelo Logístico de Martínez (LM) trata de sistemas multicomponentes, considerando que o extrato é um pseudocomponente, uma mistura de substâncias ou, grupos de componentes com estrutura química similar.

Fundamenta-se no balanço de massa no leito de extração, considerando um leito cilíndrico com comprimento H maior que o diâmetro,

no qual o solvente escoia na direção axial com velocidade μ . A temperatura e a pressão são mantidas constantes no decorrer da extração e a matéria-prima está distribuída uniformemente ao longo do leito.

O leito de extração é dividido em duas fases: sólida, de onde o soluto é extraído e fluida que contém o solvente supercrítico e é responsável pela extração do soluto. O solvente flui axialmente removendo o soluto até a saída do leito de extração. Na Figura 12 pode-se observar o sistema ESC, descrito por Martínez et al. (2003).

Figura 12 – Modelo de sistema ESC.



Fonte: traduzido de Martinez (2008)

O seguinte balanço de massa na fase fluida pode ser obtido segundo a Equação (MARTINEZ, 2008):

$$\frac{\partial Y}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial h} \left(D_{aY} \frac{\partial Y}{\partial h} \right) = \frac{J(X, Y)}{\epsilon} - \mu \frac{\partial Y}{\partial h} \quad (3.3)$$

Onde X (g_{oleo}/g_{solido}) e Y ($g_{oleo}/g_{solvente}$) são as razões mássicas de soluto (concentração) nas fases sólida e fluida respectivamente, t é o tempo (s), h é a coordenada axial (m), $J(X, Y)$ é a taxa de transferência de massa interfacial ($kg/m^3.s$), μ é a velocidade do solvente, D_{aY} é o coeficiente de dispersão axial e ϵ é a porosidade do leito.

Franc e Meireles (2000) propõem que os efeitos de acumulação e dispersão (representados respectivamente pelo primeiro e segundo elemento do lado esquerdo da Equação 3.3) não são relevantes e podem ser negligenciados. Assim, o balanço de massa pode ser simplificado para:

$$\mu \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{J(X, Y)}{\epsilon} \quad (3.4)$$

Com a seguinte condição de contorno:

$$Y(h = 0, t) = 0 \quad (3.5)$$

O termo de transferência de massa interfacial, representado como $J(X, Y)$, pode ser interpretado por diferentes caminhos. Franc e Meireles (2000), após experimentos com oleoresina de gengibre modelaram a taxa de transferência de massa interfacial $J(X, Y)$ como uma função S que depende da composição do extrato ao longo do processo. Esta definição é incorporada no termo de transferência de massa interfacial, como mostrado na Equação 3.6:

$$J(X, Y) = S = \sum_{i=1}^n S_i \quad (3.6)$$

Onde:

$$S = \frac{A_i \cdot b_i \cdot \exp[b_i(t_m - t)]^2}{1 - \exp[b_i(t_m - t)]} \quad (3.7)$$

A , b e t_m são parâmetros do modelo e o subscrito i corresponde a um único composto do soluto ou grupo de compostos com características semelhantes.

Após a integração da Equação 3.4, em h com as condições de contorno da Equação 3.5, a equação para a razão de massa de extrato na fase fluida é obtida:

$$Y(h = H, t) = \frac{H}{\mu\epsilon} \sum_{i=1}^n S_i \quad (3.8)$$

Onde H é o comprimento total do leito de extração. E, por fim, a equação para as curvas de extração é obtida pela integração da Equação 3.8 em tempo com a condição de contorno da Equação 3.9

$$m(h = H, t = 0) = 0 \quad (3.9)$$

$$m(h = H, t) = \int_0^t Y Q_{CO_2} dt = \frac{Q_{CO_2} H}{u\epsilon} \sum_{i=1}^n \int_0^t S_i dt \quad (3.10)$$

Para um grupo de compostos simples, a curva de extração pode ser representada pela Equação 3.11, que mostra o resultado da integração da função S , como segue:

$$m(h = H, t) = \frac{Q_{CO_2} H A_i}{u\epsilon} \left\{ \frac{1}{1 + \exp[b_i(t_m - t)]} - \frac{1}{1 + \exp[b_i t_m]} \right\} \quad (3.11)$$

Nas equações 3.10 e 3.11, Q_{CO_2} representa o fluxo de massa de solvente dentro do leito de extração. Observando a equação nota-se que quando o tempo tende ao infinito a massa de componente extraído i tende a um valor fixo. Este valor pode ser considerado como a massa total extraível deste composto, nas condições de processo. Pelo rearranjo da Equação 3.11 a curva de extração (massa de extrato, m_{ext}) é representada pela seguinte equação com somente dois parâmetros ajustáveis (b e t_m):

$$m(h = H, t) = \frac{m_{soluto}}{\exp(bt_m)} \left\{ \frac{1 + \exp(bt_m)}{1 + \exp[b(t_m - t)]} - 1 \right\} \quad (3.12)$$

Onde m_{ext} é a massa de oleoresina extraída (kg), m_{soluto} é a massa total de soluto no sólido no leito de extração (kg), b (s^{-1}) e t_m (s) são os parâmetros ajustáveis do modelo e t é o tempo de extração.

Em termos do rendimento e dado em g_{soluto}/g_{solido} o modelo LM é da forma:

$$e = \frac{x_0}{\exp(bt_m)} \left\{ \frac{1 + \exp(bt_m)}{1 + \exp[b(t_m - t)]} - 1 \right\} \quad (3.13)$$

Sendo que x_0 representa a concentração do soluto no sólido.

Torna-se importante salientar que embora o modelo LM tenha sido elaborado para aplicação de extrato como uma mistura de compostos ou grupos de compostos com estrutura química similar, ele também pode ser aplicado com diferentes dados experimentais, desde que o óleo possa ser considerado como um único pseudocomponente.

3.5.2 Modelo de Barton (1991)

Nguyen, Barton e Spencer (1991), propuseram o processo de extração com fluido supercrítico de oleoresina de baunilha como uma reação de primeira ordem. Portanto, levou-se em consideração que a taxa de extração deve ser proporcional a concentração de extrato restante na matéria-prima, c_s , expressa em g/L de matéria-prima. Ou seja:

$$\frac{dc_s}{dt} = kc_s \quad (3.14)$$

Nesta Equação (3.14), k é uma constante de extração e pode ser expresso a partir da difusividade e dimensões de partícula pela Equação

3.15 (HUANG; SHI; JIANG, 2012).

$$k = \frac{DS}{Vd} \quad (3.15)$$

Onde S/V é a razão da superfície pelo volume das partículas e pode ser calculada aproximadamente conforme a relação abaixo (3.16):

$$\frac{S}{V} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{dp} \quad (3.16)$$

Na qual, d é o comprimento do caminho de difusão de soluto, aproximado pelo raio da partícula (m). E, D é o coeficiente de difusão de soluto (m^2/s). Considerando c_{s_o} como a concentração inicial, integrando a Equação 3.14, obtêm-se o modelo de Barton:

$$c_s = c_{s_o} \exp(-kt) \quad (3.17)$$

Desta maneira, o rendimento global da extração pode ser expresso como (3.18):

$$y = c_{s_o} [1 - \exp(-kt)] \quad (3.18)$$

Os coeficientes c_{s_o} e k podem ser obtidos por ajuste do modelo com os dados experimentais. A expressão com esses dois parâmetros é denotada como o modelo de Barton-1.

3.5.3 Sovová

O modelo de Sovová (1994) é frequentemente utilizado para descrever o comportamento de curvas de extração de produtos naturais com dióxido de carbono supercrítico, como nos trabalhos de Huang et al. (2011), Galvão (2004) e Campos et al. (2005). Sovová (1994) realizou a modelagem de ESC de óleo de sementes, considerando que a estrutura sólida da matriz vegetal agiria como uma barreira para a extração do soluto. Para tanto, fez experimentos de partículas com as células intactas e com células rompidas pela moagem da matriz vegetal, a fim de reduzir o tamanho das partículas sólidas e promover a quebra da parede celular da matéria-prima. O modelo assume que o conteúdo de óleo extraível após a moagem (x_0) é dividido em duas partes: soluto de fácil acesso (x_p) e soluto de difícil acesso (x_k), portanto, quando a matéria-prima passa pelo pré-tratamento de moagem, algumas células se rompem expondo o óleo que está em seu interior.

Este modelo é mais interessante, porém mais complexo por levar em consideração as três etapas de extração mostradas na Seção 3.4.5.

De forma similar ao modelo de Martinez (Seção 3.5.1), o balanço de massa dentro do extrator é realizado negligenciando efeitos de menor relevância.

O balanço de massa da fase sólida é equacionado como:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{-J(X, Y)}{\rho_s(1 - \varepsilon)} \quad (3.19)$$

Enquanto na fase fluida:

$$U \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{J(X, Y)}{\rho_f} \quad (3.20)$$

Onde: X (g_{oleo}/g_{solido}) e Y ($g_{oleo}/g_{solvente}$) são as razões mássicas de soluto (concentração) nas fases sólida e fluida respectivamente, t é o tempo (s), h é a coordenada axial (m), U é a velocidade superficial do solvente (m/s), ρ_s (kg_{solido}/m^3) e ρ_f ($kg_{solvente}/m^3$) são as densidades da fase sólida e fluida respectivamente, ε é a porosidade do leito e $J(X, Y)$ é a taxa de transferência de massa interfacial ($kg/m^3.s$).

Como abordado anteriormente, a quantidade de óleo extraível, ou seja, o teor inicial de óleo no sólido (0) é dividido em óleo de fácil acesso (P), que se concentra na superfície do sólido, e óleo de difícil acesso (K), que se encontra no interior das células. A concentração de soluto na fase sólida é descrita através do teor de sólidos totais livre de soluto, ou sólido inerte (N), através das relações:

$$x_0 = \frac{0}{N}; x_k = \frac{K}{N}; x_p = \frac{P}{N} \quad (3.21)$$

As condições iniciais e de contorno para as equações diferenciais do balanço de massa para as fases sólida e fluida são:

$$X(h, t = 0) = x_0 \quad (3.22)$$

$$Y(h, t = 0) = 0 \quad (3.23)$$

$$Y(h = 0, t) = 0 \quad (3.24)$$

Onde x_0 é a razão mássica inicial de soluto na fase sólida (g/g). Ou seja, no início da extração todo soluto encontra-se na fase sólida (3.22 e 3.23) e em qualquer momento de tempo não há soluto disperso no solvente na entrada do leito de extração (3.24).

Como abordado anteriormente, a solução para estas equações diferenciais é dividida para as três etapas de extração. Neste trabalho,

a formulação do modelo de Sovová apresentado em Martinez (2008) e Liu et al. (2013) foram utilizadas.

Na primeira etapa, de extração rápida, o soluto de fácil acesso é extraído a uma taxa constante proporcional à solubilidade y_r e ao parâmetro adimensional Z , que é dado por:

$$Z = \frac{k_f a_0 \rho}{\dot{Q}_{CO_2} (1 - \epsilon) \rho_s} \quad (3.25)$$

É importante notar que Z é proporcional a superfície de contato do sólido (dado pela porosidade ϵ e área específica de interface a_0 , através da Equação já comentada 3.16 da Seção 3.5.2), ao coeficiente de transferência de massa da fase fluida ($k_f a_0$), a densidade do solvente (ρ). Ao mesmo tempo é inversamente proporcional a densidade do sólido (ρ_s) e ao fluxo do fluido (\dot{Q}_{CO_2}). Sendo que:

$$a_0 = \frac{6(1 - \epsilon)}{dp} \quad (3.26)$$

O fluxo do fluido \dot{Q}_{CO_2} em relação à massa da matéria-prima ($g_{solvente}/(g_{sólido})$) é obtido utilizando o fluxo em mL/s (Q_{CO_2}), a densidade do solvente (ρ) e a massa do sólido (m).

$$\dot{Q}_{CO_2} = \frac{Q_{CO_2} \rho}{m} \quad (3.27)$$

Na segunda etapa, em partes da matriz vegetal acaba o soluto de fácil acesso. Assim, a difusão passa a fazer efeito em conjunto com a convecção (etapa de transição). A variável adimensional W é referente a extração devido a difusão e é dada por:

$$W = \frac{k_s a_0}{\dot{Q}_{CO_2} (1 - \epsilon)} \quad (3.28)$$

Onde $k_s a_0$ é o coeficiente de transferência de massa na fase sólida.

Ainda, z_w , é outra variável adimensional, e indica a porção da matéria-prima que não contém mais soluto de fácil acesso, podendo ser obtida por:

$$z_w = \frac{Z y_r}{W x_0} \ln \frac{x_0 \exp [W \dot{Q}_{CO_2} (t - t_{CER}) / m_{SI}] - x_k}{x_0 - x_k} \quad (3.29)$$

Onde m_{SI} é a massa de material não extraível, ou seja, $m_{SI} = 1 - x_0$.

Quando $t = t_{CER}$ é iniciada a etapa de transição (início da participação da difusão) e então $z_w = 0$. Esta etapa finaliza-se quando $z_w = Z$, isto ocorre no tempo t_{FER} , e indica que todo o soluto de fácil acesso foi extinguido.

Os tempos dos fins destas etapas são dados pelas equações mostradas abaixo:

$$t_{CER} = \frac{(x_0 - x_k) m_{SI}}{y_r Z \dot{Q}_{CO_2}} \quad (3.30)$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_{SI}}{W \dot{Q}_{CO_2}} \ln \frac{x_k + (x_0 - x_k) \exp(W x_0 / y_r)}{x_0} \quad (3.31)$$

A terceira etapa, apresenta uma taxa de extração constante, porém quase nula e dominada totalmente pela difusão.

Assim, o modelo de Sovová é dado pelo seguinte grupo de equações, indicando a extração em cada uma das etapas:

$$y(t) = \begin{cases} \dot{Q}_{CO_2} y_r t [1 - \exp(-Z)], & \text{if } t < t_{CER} \\ \dot{Q}_{CO_2} y_r [t - t_{CER} \exp(z_w - Z)], & \text{if } t_{CER} \leq t < t_{FER} \\ m_{SI} \left[x_0 - \frac{y_r}{W} \ln \left\{ 1 + \left[\exp\left(\frac{W x_0}{y_r}\right) - 1 \right] \exp\left(\frac{W \dot{Q}_{CO_2} x_k}{m_{SI} x_0} [t_{CER} - t]\right) \right\} \right], & \text{if } t_{FER} \leq t \end{cases} \quad (3.32)$$

Com base nos conceitos tratados nesse capítulo sobre as particularidades da matriz vegetal, do solvente supercrítico e os diferentes modelos matemáticos utilizados, pode-se dar continuidade ao trabalho com as especificações sobre os experimentos realizados a fim de obter-se o extrato natural de *M. itauba*, como segue em Materias e métodos.

4 Materiais e métodos

O presente trabalho foi dividido em 4 etapas. A primeira etapa consistiu em obter o extrato natural da *Mezilaurus itauba* (MI) via extração com CO₂ supercrítico, cossolvente (etanol), hidrodestilação e extração soxhlet.

A segunda etapa referiu-se a identificação dos compostos presentes na matriz vegetal.

Na terceira etapa foi realizada a modelagem matemática do processo de extração utilizando os seguintes modelos: Sovová, Martinez e Barton.

A quarta e última etapa do trabalho consistiu em realizar uma avaliação econômica para verificação da viabilidade de implementação desse processo de extração do resíduo da madeira utilizando dióxido de carbono em estado supercrítico.

4.1 Primeira etapa

Nesta primeira etapa apresenta-se a descrição dos materiais e métodos utilizados para determinação dos parâmetros de processo para a operação de extração supercrítica do extrato natural da *M. itauba*, bem como, para as extrações utilizando cossolvente, hidrodestilação e extração soxhlet. Ainda nesta etapa realizou-se a análise da cinética de extração supercrítica.

Todas os experimentos relativos às extrações foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos Laboratório de Controle de Processos (LCP), localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4.1.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada neste trabalho consistiu do resíduo do processamento da *Mezilaurus itauba*, composta pela sua serragem. O resíduo foi cedido pela Madeireira Flor do Sol (Palhoça, Santa Catarina, Brasil). À partir desta amostra, coletada no mês de novembro de 2012, foram realizadas as extrações supercríticas do planejamento experimental, bem como, análise do tamanho de partícula e densidade.

Também foram avaliados o rendimento com as técnicas de hidrodestilação, soxhlet e extração supercrítica com dióxido de carbono utilizando etanol como cossolvente SC-EtOH e as análises cromatográficas utilizando técnica CG-MS.

As amostras do resíduo da madeira foram submetidas ao processo de secagem em estufa, por 3 dias a 40 °C. Após a secagem, a matéria-prima foi triturada em moedor de café (MDR 301, Cadence, Brasil). Posteriormente à etapa de moagem, o material particulado foi separado através de peneiramento empregando-se peneiras em série de mesh Tyler 30 e 25. Ao final dessas etapas de preparação, a amostra foi embalada em papel alumínio e acondicionada em potes de vidro a temperatura ambiente para subsequente realização dos experimentos e análises.

4.1.2 Caracterização da matéria-prima (leito de extração)

A caracterização da matéria-prima representa a determinação das características físicas das partículas de madeira e do leito de extração. Portanto, serão expostos a determinação do tamanho de partícula, umidade da amostra, diâmetro médio das partículas, densidade real, densidade aparente do sólido e a porosidade do leito. Posteriormente, estes parâmetros serão utilizados para a avaliação das propriedades de transporte, utilizadas na modelagem matemática das curvas de extração.

4.1.2.1 Determinação da Umidade e Voláteis

A determinação da umidade e voláteis foi realizada no LCP, utilizando a metodologia AOAC (AOAC. . . , 2005). Este método baseia-se na perda de umidade e substâncias voláteis a 105 °C. Portanto, para realizá-lo pesou-se 5 g de amostra em cápsula de alumínio (previamente padronizada), a qual foi previamente aquecida em estufa a 105 °C por 60 min e resfriada em dessecador até temperatura ambiente e depois pesada.

Após esta etapa, a cápsula de alumínio com a amostra foi aquecida em estufa a 105 °C por 180 min, resfriada em dessecador até temperatura ambiente e pesada.

Esta sequência das operações de aquecimento e resfriamento foram repetidas em intervalos de meia hora, até não haver variação no

peso entre as iterações. Este método foi realizado em triplicata e os resultados expressos como média \pm desvio padrão.

Para o cálculo do teor de umidade e voláteis, foi utilizada a Equação 4.1:

$$\frac{100 \times N}{P} = \text{umidade}\% \quad (4.1)$$

Onde: N é a perda de peso (g) e P o número de gramas de amostra.

4.1.2.2 Determinação do tamanho médio das partículas

Para a determinação da geometria e do tamanho médio das partículas, a matéria-prima tratada (seca, moída e peneirada) foi microfotografada em um microscópio eletrônico de varredura MEV (modelo JEOL JSM-6390LV), no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica LCME/UFSC e a determinação do tamanho médio das partículas foi realizada utilizando-se o software *ImageJ*, onde o diâmetro foi determinado pela média das medidas feitas nas partículas encontradas nas microfotografias obtidas.

O procedimento realizado no MEV, foi descrito por Jochmann (2000) e consiste em depositar a amostra em um suporte para posteriormente ser recoberta com ouro em uma célula de vácuo. Após esse procedimento a amostra é então colocada no microscópio onde sofre a incidência de um feixe de elétrons de intensidade variada fazendo com que a amostra tenha sua superfície micrografada.

4.1.2.3 Densidade real e densidade aparente

A densidade real da partícula vegetal seca e moída (ρ_s) foi determinada pelo Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Santa Catarina, UDESC (Joinville), utilizando o método de picnometria com gás Hélio. Esta técnica consiste na penetração do gás Hélio nos poros das partículas sólidas e nos espaços vazios da matéria, garantindo uma melhor precisão de análise. Este picnômetro determina o volume verdadeiro do sólido por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido.

Já na medida da densidade aparente (ρ_a) os poros não são considerados, e este valor é calculado através da massa do extrato natural (g)

utilizado para ocupar o volume interno da célula extratora ($V_{extrator}$) do equipamento de extração, de acordo com a Equação 4.2:

$$\rho_a = (m_{planta}/V_{extrator}) \quad (4.2)$$

4.1.2.4 Porosidade do leito fixo de partículas

A porosidade total do leito (ε) com partículas de madeira secas e moídas foi calculada utilizando a densidade do sólido (ρ_s) e a densidade aparente do leito (ρ_a), conforme a Equação 4.3:

$$\varepsilon = 1 - (\rho_a)/(\rho_s) \quad (4.3)$$

4.1.3 Densidade do solvente

A densidade do solvente foi calculada através do *NIST Chemistry WebBook* (PROPRIEDADES... , 2011) do *National Institute of Standards and Technology*, dos Estados Unidos. Os valores foram baseados nos dados do planejamento experimental utilizando dióxido de carbono em estado supercrítico. Estes valores foram utilizados para avaliar a influência da pressão e temperatura na densidade do solvente e na aplicação dos modelos matemáticos.

4.1.4 Unidade de extração

A unidade de extração supercrítica (HPLC-SC) (SFE), marca Jasco Inc., Japão, possui opção de extração e cromatografia supercrítica.

No processo de extração supercrítica, o dióxido de carbono após atingir a temperatura e pressão desejada, entra em contato com a amostra acondicionada na cápsula extratora (E) de aço inoxidável com volume interno de 0,010 L ($0,010 \times 10^{-3} m^3$). Este procedimento é realizado através do gás em contato direto com a amostra, onde o extrato é continuamente removido sob um fluxo e tempo pré-definidos. A unidade de extração supercrítica é composta por três bombas de alta pressão: bomba de CO₂ (P1), bomba de cossolvente (P2) e bomba de eluente (P3). Também possui estufa de aquecimento, trocador de calor, transdutores de pressão, detector UV-Vis em linha, válvula *back-pressure* automatizada (BP), sistema de aquecimento (H) controlado para compensar o efeito de resfriamento provocado pela expansão do CO₂ (Efeito Joule- Thompson). A ilustração dessa unidade encontra-se

na Figura 13. A cápsula de extração (E) foi utilizada com filtro de 10 μm na saída do extrator para evitar a contaminação com particulados sólidos na linha.

Figura 13 – Unidade de extração SFE (LCP - UFSC). B - Bomba HPLC, E - Extrator, BP - Válvula Backpressure, H - Aquecimento

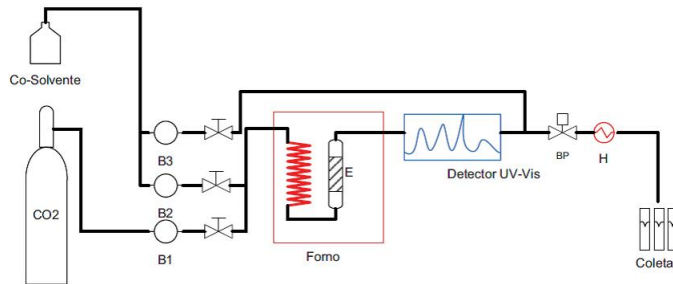


Figura 14 – Unidade de extração SFE localizada no Laboratório de Controle de Processos, UFSC.



As extrações realizadas na unidade de extração supercrítica utilizaram aproximadamente 0,004 kg de matriz vegetal. A densidade aparente do leito foi mantida constante. Utilizou-se dióxido de carbono

99,99% puro (Oxilar, Brasil) como solvente e álcool etílico absoluto (grau *High Performance/Pressure Liquide Chromatography* (HPLC), JT.Baker) nas extrações com cossolvente. O tempo de extração foi estabelecido em 120 minutos para todos os experimentos. A temperatura requerida, de acordo com o planejamento, e a vazão de CO₂ (3 mL/min), foram mantidas constantes durante toda a extração. Após a extração, os frascos de amostra com cossolvente foram submetidos a secagem, em estufa a 31 °C por 48h ou até a eliminação do solvente. Na imagem da Figura 14, encontra-se uma foto da unidade de extração supercrítica do LCP-UFSC.

4.1.5 Determinação do rendimento global de óleo (x_o)

O rendimento global de óleo (x_o) é a quantidade de óleo extraível presente na matriz sólida (MI) referente a uma dada temperatura e pressão de extração.

Para que os valores de x_o sejam válidos e reprodutíveis é preciso especificar uma metodologia para sua determinação. Para tanto, foram realizados testes preliminares para determinação das condições de operação (temperatura, pressão, tempo de extração, massa de madeira utilizada para formar o leito e diâmetro de partícula).

Nos testes preliminares, realizados na SFE, as condições de operação utilizadas foram de 100 bar e 40 °C; 150 bar e 45 °C; 200 bar e 50 °C. As temperaturas foram escolhidas a fim de evitar qualquer degradação térmica do extrato obtido. O tempo de extração foi definido através da observação da curva de extração obtida a 150 bar e 45 °C e a vazão de solvente foi mantida em 3,0 mL/min. O tempo de extração foi então estabelecido em 120 minutos. Os valores das pressões e temperaturas foram definidos de modo a garantir que as extrações utilizassem somente CO₂ supercrítico.

Segundo Neto, Scarmínio e Bruns (2003), para otimizar experimentos deve ser desenvolvido o planejamento fatorial completo em nível maior que 2. No estudo do processo de extração supercrítica da *Mezilaurus itauba* com CO₂ supercrítico, foi realizado um planejamento fatorial completo de 5 níveis (planejamento em estrela), utilizando as condições dos testes preliminares, conforme apresentado na Tabela 4, com a finalidade de avaliar e quantificar as influências dos fatores temperatura e pressão, bem como, as possíveis interações destes no rendimento da extração. Neste planejamento os níveis estudados são: $\pm\alpha$,

± 1 e 0, onde (Equação 4.4):

$$\alpha = 2^{n/4} = 2^{2/4} = 1,41 \quad (4.4)$$

Na Equação 4.4, n é o número de fatores estudados. Logo, tem-se:

Tabela 4 – Identificação dos níveis das variáveis para as extrações supercríticas.

Variável	Identificação				
	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
Pressão (bar)	80	100	150	200	220
Temperatura ($^{\circ}C$)	38	40	45	50	52

O planejamento em estrela foi realizado para ampliar o número de níveis dos fatores, para possibilitar descrever os resultados através de um modelo quadrático empírico.

O planejamento resultou em um total de 10 experimentos, sendo que cada experimento foi realizado em triplicata. Os resultados das extrações, em termos de rendimento de processo, foram submetidos à análise estatística através do método de superfície de resposta, utilizando o software *STATISTICA* versão 10.

Para determinação do rendimento global os frascos com os extratos obtidos foram pesados em balança analítica e seguia-se ao cálculo, que dá-se através da razão entre a massa de extrato ($m_{extrato}$) obtido e a massa de madeira ($m_{madeira}$) utilizada para formar o leite, conforme a Equação 4.5:

$$x_o = \frac{m_{extrato}}{m_{madeira}} \times 100(\%) \quad (4.5)$$

4.1.5.1 Experimentos cinéticos, curva de extração

Para a obtenção das curvas de extração da *M. itauba* foi determinada a massa de extrato acumulada em função do tempo de extração. Para tanto, foram utilizados frascos de coleta previamente pesados em balança analítica. A coleta do soluto extraído foi realizada em intervalos de tempos pré-determinados, dentro dos 120 min totais da extração. Após a coleta, os frascos foram novamente pesados a fim de se obter a massa de extrato em função do tempo de extração.

Os valores dos parâmetros cinéticos e sua interpretação serão necessários para a aplicação dos modelos de transferência de massa, como o descrito por Sovová (1994).

4.2 Emprego do cossolvente

Com o objetivo de comparar os fatores rendimento e a presença de compostos na *M. itauba* provenientes da extração utilizando somente CO₂ supercrítico, com o método de extração com FSC utilizando etanol (EtOH) grau HPLC (JT.Baker) como cossolvente (SC-EtOH), foram realizados ensaios em triplicata na condição de 220 bar e 45 °C, com vazão de CO₂ de 3 mL/min com duração de 120 minutos.

Foram utilizadas as concentrações de 2%, 5% e 8% de cossolvente como modificador da polaridade do solvente. Os extratos obtidos ao final da extração foram levados à estufa em 40 °C por 48 h ou até a eliminação do cossolvente.

4.3 Hidrodestilação

O processo de hidrodestilação foi realizado utilizando um aparelho tipo Clevenger, com um balão de 5 litros e manta de aquecimento.

Aproximadamente 300 g de *Mezilaurus itauba* seca e moída foram utilizados em cada batelada, com duração de 180 min, ou até que o volume de óleo essencial coletado se mantivesse constante, em triplicata.

4.4 Extração Soxhlet

O sistema Soxhlet consiste em um extrator que é acoplado na extremidade inferior a um balão de 250 mL e na outra extremidade em um condensador. De acordo com a metodologia proposta por Campos et al. (2005), 5 g de amostra foram envolvidos em um cartucho de papel filtro, o qual foi inserido no extrator. O procedimento foi realizado no LCP e foram utilizados 150 mL do solvente hexano (n-hexano 95%, JT.Baker), o qual foi acondicionado no balão volumétrico e aquecido através de uma manta de aquecimento na temperatura de ebulição deste.

Com a evaporação do solvente o gás entra no condensador, que propicia o resfriamento do hexano, condensando-o (estado líquido). Com a condensação do hexano, haverá o gotejamento deste sobre a

matriz vegetal, ocorrendo a extração dos compostos solúveis. Quando a mistura soluto/solvente preenche o sifão ocorre o seu esvaziamento, retornando ao balão onde é novamente aquecido. Este ciclo pode ser repetido várias vezes, até considerar que os compostos desejados já tenham sido extraídos. O tempo total de extração para a *M. itauba* foi de 3 h.

Após o término da extração o solvente foi removido, usando um evaporador rotatório.

4.5 Segunda etapa

Na segunda etapa do trabalho foram identificados e quantificados os principais constituintes dos extratos de *Mezilaurus itauba* obtidos mediante extração supercrítica e hidrodestilação. Para a caracterização química dos extratos foram conduzidas análises de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrômetro de Massas (GCMS) nos laboratórios do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Blumenau (IPTB – FURB, Blumenau-SC). Posteriormente, no LCP, os compostos foram identificados.

4.5.1 Análises cromatográficas

As análises cromatográficas com espectro de massa foram realizadas com um GCMS (Shimadzu GCMS-GC2010-QP2010 plus + AOC 5000) equipado com uma coluna RTX 5 (30m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro x 0,25 μm de espessura do filme). O gás de arraste utilizado foi hélio (He) a fluxo constante de 1 mL/min . A temperatura do injetor manteve-se em 250 $^{\circ}\text{C}$ e a temperatura do forno foi mantida a 60 $^{\circ}\text{C}$ por um minuto e, em seguida, aumentada até 240 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. No espectrômetro de massas (MS) foram utilizadas as seguintes temperaturas: temperatura de *ion trap* (250 $^{\circ}\text{C}$) e temperatura de interface (280 $^{\circ}\text{C}$). O software de gerenciamento utilizado foi o *GCMS Solutions*, marca Shimadzu e as bibliotecas de compostos utilizadas para identificação foram a NIST08s e Willey.

4.6 Terceira etapa

Nesta etapa do trabalho foram calculados todos os parâmetros necessários para a realização da modelagem matemática referente ao

comportamento dos extratos de *M. itauba* obtidos através da extração supercrítica.

4.6.1 Modelagem matemática

A modelagem das curvas de extração da *Mezilaurus itauba* foi realizada utilizando os modelos apresentados por Sovová (1994), Martínez et al. (2003) e Nguyen, Barton e Spencer (1991) (Modelo de Barton), utilizando o programa *Matlab*.

Diversos parâmetros foram utilizados para a reprodução dos modelos matemáticos e estão apresentados a seguir:

1. Diâmetro de partícula (dp) [mm]
2. Vazão de solvente (Q_{CO_2}) [mL/min]
3. Densidade do solvente (ρ) [kg/m^3]
4. Concentração de soluto (x_0), neste caso foi utilizado o rendimento máximo de todas as extrações [$g_{soluto}/g_{sólido}$]
5. Densidade real do sólido (ρ_s) [kg/m^3]
6. Densidade aparente do sólido (ρ_a) [kg/m^3]
7. Massa aproximada do sólido para extração (m) [kg]

4.7 Quarta etapa

Nesta etapa do trabalho foram realizadas as estimativas de viabilidade econômica do processo de extração supercrítica da *Mezilaurus itauba*. Para tanto, foram considerados todos os custos de manufatura do produto resultante. Os custos avaliados envolvem investimentos em equipamentos, custos operacionais e de gestão, aquisição de matérias-primas e seu processamento.

Um avaliação otimizada foi proposta por Rosa e Meireles (2005) para determinação do custo de manufatura (COM) de extratos, utilizando extração com fluido supercrítico. Nela, os cálculos foram do custo de uma unidade de extração de tamanho e configuração padrão, como as utilizadas na indústria para o processamento de ervas, condimentos, entre outros. A ampliação de escala baseou-se na premissa que o desempenho da unidade industrial é igual ao da unidade laboratorial quando mantidos constantes o tamanho de partículas, a densidade do leito e a relação entre a massa da matriz sólida e a vazão de dióxido de carbono.

A avaliação econômica da ESC da MI foi conduzida através da estimativa preliminar do custo de manufatura do extrato adotando o método dos fatores, baseado no artigo de Rosa e Meireles (2005).

4.7.1 Determinação do Custo de manufatura COM

O COM pode ser determinado através da soma dos vários custos envolvidos na produção tais como custos diretos, custos indiretos e despesas gerais.

Os custos diretos estão diretamente relacionados com a produção, dos quais fazem parte o custo de matéria-prima, mão-de-obra, utilidades, manutenção, entre outros. Segundo Shariaty-Niassar et al. (2009), os custos diretos em uma unidade ESC envolvem cerca de 30% a 70% das despesas de produção, onde esses custos são diretamente proporcionais ao custo da matéria-prima (MI), mão-de-obra (LC) e utilidades (UC) (ZIBETTI, 2012).

Custos indiretos são aqueles que não são dependentes da taxa de produção. Nestes incluem-se os impostos, seguros, *marketing* e depreciação. O custo indireto engloba uma quantidade de 5% do total investido FCI. E, totaliza 19% do investimento inicial (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002). Na Tabela 5 estão as quantidades (%) aproximadas das taxas que incluem-se nos custos indiretos.

Tabela 5 – Quantidades aproximadas dos custos indiretos

Tipo de custo	% do Investimento Inicial
Seguro	1 % FCI
Depreciação	10 % FCI
Manutenção	2 % FCI
Taxas e impostos	1 % FCI

Fonte: Zibetti (2012)

Despesas gerais incluem custos administrativos, distribuição e venda, pesquisa e desenvolvimento, dentre outros (ULRICH, 1984).

Logo, é notório que a estimativa do custo de manufatura é usualmente feita através da análise de fatores individuais que irão influenciar ou irão compor o custo final. O método dos fatores, utilizado neste trabalho, considera em geral que todos os custos envolvidos na manufatura podem ser descritos em função de alguns custos principais. E, para Rosa e Meireles (2005), os custos principais são o investimento, o custo de mão de obra operacional, o custo de utilidades, o custo de

tratamento de resíduos e o custo da matéria-prima e cada um destes componentes do custo é multiplicado por um fator de ponderação, de acordo com a Equação 4.6.

$$COM = 0,304FCI + 2,73LC + 1,23(UC + WTC + CMI) \quad (4.6)$$

Onde:

COM = custo de manufatura; FCI = investimento inicial; LC = custo operacional; UC = custo das utilidades; WTC = custo de tratamento de resíduo; CMI = custo de matérias-primas.

Estes valores foram dolarizados (US\$) para facilitar futuras publicações.

4.7.1.1 Investimento inicial (FCI)

O investimento inicial diz respeito a aquisição de uma unidade de extração supercrítica. Partiu-se da premissa que a unidade será instalada em um parque industrial existente, portanto, os custos com terreno, construção civil, infra-estrutura, laboratório, dentre outros, não foram considerados nesta análise. Essa unidade compreende todos os equipamentos necessários para a operação, que é formada basicamente por bombas, trocadores de calor, extratores e separadores (vasos de pressão), compressor, tubulações, válvulas e acessórios. Normalmente, uma unidade de extração supercrítica é composta de dois ou mais extratores, o qual facilita o modo operatório do processo em semi-batelada, onde enquanto um extrator é utilizado o outro é recarregado e assim sucessivamente, evitando-se nesse caso uma parada total da unidade de extração (ZIBETTI, 2012).

O custo da unidade de extração supercrítica utilizado para essa análise foi de US\$500.000 para a unidade americana e US\$300.000 para unidade chinesa, adaptado de Prado (2009). Segundo o autor os custos foram determinados pela regra *six-tenth*, onde estes são estimados quando é conhecida a capacidade e o preço de um equipamento similar (PRADO, 2009 apud ZIBETTI, 2012).

4.7.1.2 Custo operacional (LC)

O custo operacional envolve a mão-de-obra utilizada na planta de extração supercrítica. Para análise do custo operacional foi considerado dois operadores para cada turno de trabalho (devido ao nível de automação da planta), em dois turnos diários, durante 330 dias por ano. Foi estimado o valor de 3,80 US\$/h (considerando os custos com

encargos trabalhistas) com base no valor da mão-de-obra local da região de Florianópolis-SC, considerando um total de 5.280 h operacionais no ano (ROSA; MEIRELES, 2005).

4.7.1.3 Custo de utilidades (UC)

O custo de utilidades são os custos envolvidos na operação da planta industrial, portanto, envolvem o funcionamento dos equipamentos e seus gastos energéticos. Neste trabalho, o consumo de energia foi estimado utilizando as propriedades termodinâmicas do CO₂ puro, através do diagrama de temperatura-entropia (TS), onde as etapas de compressão, expansão e re-compressão foram estimadas (ROSA; MEIRELES, 2005; BRUNNER, 1994).

4.7.1.4 Custo da matéria-prima (CMI)

O custo da matéria-prima se refere à aquisição do material vegetal (serragem da madeira), solventes (CO₂ e etanol), transporte e pré processamento. Para efeito dessa avaliação, os valores (V_{mp}) utilizados tratam basicamente do CO₂ e do etanol, já que a matriz vegetal foi adquirida como resíduo das indústrias madeireiras e não houve custo em sua aquisição. A perda de CO₂ considerada no processo foi de 2%, conforme já referenciado por alguns autores (ROSA; MEIRELES, 2005). Estes valores são representados na Tabela 6.

Tabela 6 – Custos das matérias-primas

Matéria-prima	V_{mp} (US\$/kg)	Fonte
<i>Mezilaurus itauba</i>	-	
CO ₂	0,20	
Etanol	0,97	(ICIS, 2008)

4.7.1.5 Custo do tratamento de resíduos (WTC)

No processo de extração supercrítica utilizando CO₂ como solvente, o único resíduo gerado é a matriz vegetal utilizada, que pode posteriormente ser utilizada para outros fins. Logo, o custo de tratamento de resíduo foi desconsiderado na estimativa do custo de manufatura do extrato, pois levou-se em consideração que este material trata-se (após as extrações) de um subproduto.

5 Resultados e Discussão

Nas próximas seções serão apresentados e discutidos os resultados obtidos em cada uma das etapas deste trabalho de pesquisa.

5.1 Primeira etapa

Nessa primeira etapa caracterizou-se o leito de extração experimental do extrato de *Mezilaurus itauba*. Também pode-se conhecer a estrutura microscópica da planta utilizando o Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Por fim, foram avaliados os rendimentos dos procedimentos de extração supercrítica utilizando CO₂, ESC utilizando cossolvente (SC-EtOH), hidrodestilação e extração soxhlet.

5.1.1 Caracterização da matéria-prima (leito de extração)

Após o processo de secagem foi realizada a separação granulométrica com uso de peneiras (Mesh 30 e 25). Esta fração foi selecionada devido ao maior rendimento no peneiramento, também por proporcionar uma compactação adequada no leito de extração supercrítica, sem a formação de canais preferenciais, o qual também foi evitado devido ao baixo teor de óleo presente na matriz vegetal. A presença ou não de caminhos preferenciais foi verificada através de análise visual do leito após o término da extração. Posteriormente ao peneiramento houve a determinação da densidade via picnometria de gás Hélio.

O leito de extração foi formado com $3,80 \pm 0,2$ gramas de MI.

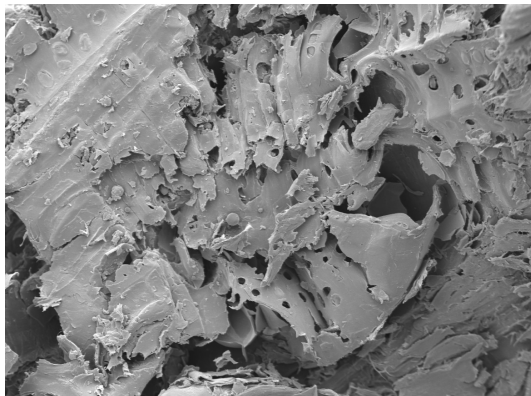
As características do leito de extração estão demonstradas na Tabela 7

Tabela 7 – Caracterização do leito de extração

Densidade real, $\rho_s (kg/m^3)$	1463,5
Densidade aparente, $\rho_a (kg/m^3)$	$378,6 \pm 1,4$
Porosidade, ε	0,74
Altura, H (m)	0,50
Diâmetro, d (m)	0,021
H/d	23,8

De forma a caracterizar a matriz vegetal e obter informações a respeito da localização do óleo na planta, uma microscopia eletrônica de varredura foi realizada na *Mezilaurus itauba*. A geometria e o tamanho médio da partícula da MI, após tratamento (seca, moída e peneirada), pode ser observada na Figura 15.

Figura 15 – Micrografia das partículas de *Mezilaurus itauba*.



Observando a Figura 15, verifica-se que as partículas de *M. itauba*, possuem formatos irregulares, o *software Image J* permite considerações para que seja possível calcular o diâmetro médio, pressupondo essas partículas como sendo esféricas. O resultado foi de 0,38 mm. Segundo Reverchon e Marco (2006), diâmetros médios de partículas entre 0,25 e 2,0 mm são utilizados para ESC.

O teor de umidade encontrado para os resíduos da madeira MI, utilizando metodologia AOAC (2005) foi de 5, 53%.

A madeira efetua trocas de umidade com o ar, esta troca depende da umidade relativa do ar, da temperatura ambiente e do teor em água da própria madeira. As trocas de umidade podem ser refletidas nas propriedades do material e no seu próprio desempenho em diversas situações (ALVAREZ; CALLEJA; MARTITEGUI, 2000).

Após o abate e corte da árvore, a madeira apresenta um teor em água muito alto (superior a 50%), com secagem ao ar, diminui para valores de 16 a 18%. Acredita-se que para cada aumento de 1% no teor de umidade, a densidade aumente 0,5%, sendo esta variação linear até aproximadamente 25 a 30% do teor de umidade. A madeira apresenta um fenômeno próprio, a quantidade de substâncias extrativas relaciona-se diretamente com a densidade, isto é, quanto maior for a quantidade

de substâncias extrativas, maior é a densidade (GRAÇA, 2000).

5.1.2 Extração supercrítica da *Mezilaurus itauba*

Para estabelecer uma metodologia experimental capaz de permitir a reprodutibilidade dos experimentos foi utilizado o planejamento em estrela, que consiste em uma análise de 10 experimentos realizados em triplicatas, envolvendo dois fatores (temperatura e pressão). A resposta obtida com cada experimento foi o rendimento do extrato da *M. itauba*.

Os resultados de rendimento global de extração (x_0) da *Mezilaurus itauba* com CO₂ supercrítico são apresentados na Tabela 8, com os valores de temperatura (T), pressão (P) e densidade de solvente (ρ_{CO_2}) correspondentes de cada ensaio.

Tabela 8 – Matriz e resposta do planejamento em estrela

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Densidade (ρ_{CO_2}) (kg/m^3)	(x_0) (%)
1	40	100	628,61	0,58
2	40	200	839,81	0,91
3	50	100	384,33	0,52
4	50	200	784,29	0,95
5	45	80	241,05	0,42
6	45	220	832,36	1,04
7	38	150	794,55	0,99
8	52	150	681,71	0,68
9	45	150	741,97	0,78
10	45	150	741,97	0,79

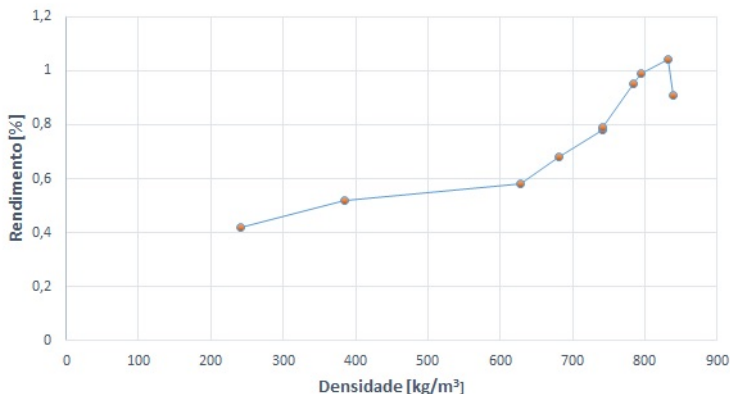
O rendimento global da extração é definido como a quantidade de extrato presente na matriz sólida possível de ser extraído pelo solvente nas condições estabelecidas de temperatura e pressão para um tempo de processo pré-determinado (MARTINEZ, 2008).

Os experimentos foram realizados com vazão constante de 3 mL/min. As extrações tiveram duração de 120 minutos. Estabeleceu-se esse período com a análise de não significância no rendimento após os 120 minutos.

Os resultados indicam que o maior rendimento foi obtido utilizando o ensaio 6 (220 bar, 45 °C). Em contrapartida, o resultado menos significativo foi o do ensaio 5 (80 bar, 45 °C).

Comparando os resultados da Tabela 8 com a densidade do CO₂ supercrítico, pode-se observar que conforme há um aumento na densidade do CO₂ ocorre também um incremento no valor de rendimento (x_0). Porém, esse comportamento sofre uma mudança no ensaio 2 (200 bar, 40 °C), o qual possui a maior densidade de solvente (839,81 kg/m³) entre todos os 10 experimentos. Nele, o valor do rendimento sofre um decréscimo. Esse fato pode ser melhor observado na Figura 16.

Figura 16 – Rendimento das extrações do planejamento em estrela nas diferentes densidades do CO₂ supercrítico.

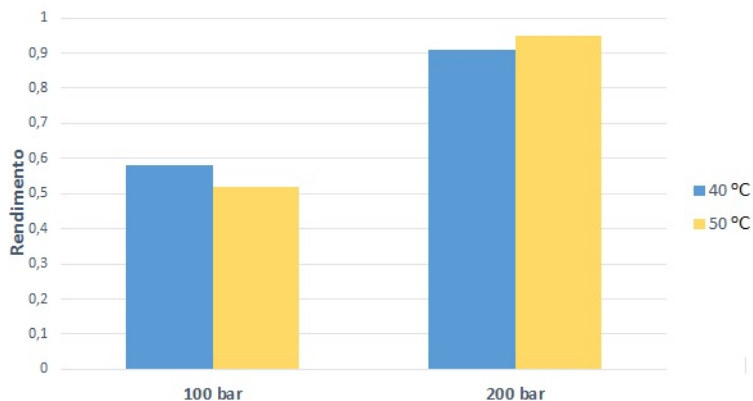


Portanto, conforme há um aumento na densidade o rendimento também eleva-se. Entretanto, no último ponto, correspondente ao ensaio 2, isso não ocorre. Não existe para este efeito uma explicação definitiva, porém, as hipóteses podem ser relativas as características do material ou ao fenômeno de sobreposição da pressão de vapor à densidade do solvente. Sabe-se que o material oleífero, nas fibras, pode estar contidos em vasos, raios, além de outros filamentos específicos, que por sua vez encontram-se no cerne ou alburno. Logo, quando o resíduo da madeira é gerado, não é possível saber de qual parte da árvore ele foi retirado, o que pode fazer crer que o óleo não estava presente naquela porção de madeira por tais motivos.

Com o intuito de avaliar o efeito da pressão e da temperatura sobre o rendimento do extrato supercrítico de *Mezilaurus itauba*, os

ensaios 1, 2, 3 e 4 foram selecionados e os resultados estão a seguir (Figura 17).

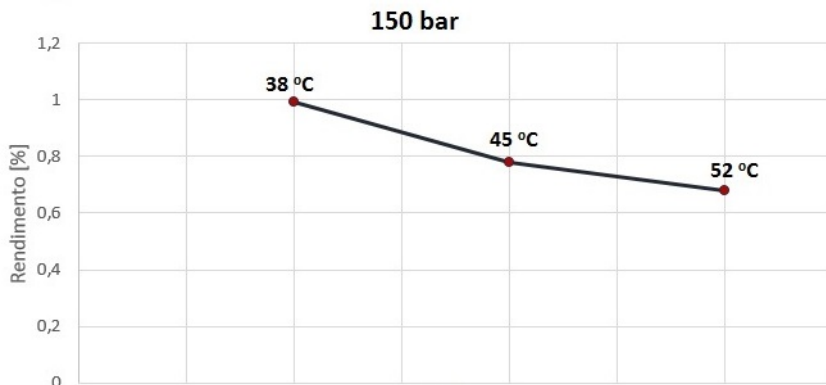
Figura 17 – Rendimento das extrações frente a temperatura e pressão (ensaios 1, 2, 3 e 4).



O gráfico de barras demonstra que, no primeiro caso (isobárica de 100 bar), a elevação da temperatura provocou um decréscimo no rendimento. Isto deve-se ao fato de que aumentos de temperatura em processos isobáricos provocam uma redução na densidade do solvente que por sua vez diminui a solubilidade ocasionando então este menor valor de rendimento. No segundo caso (isobárica 200 bar), um acréscimo na temperatura provocou um aumento no rendimento. A explicação deste fenômeno está relacionada ao aumento da pressão de vapor do extrato em maiores temperaturas, além do incremento em difusividade e menor viscosidade do solvente a 50 °C quando comparado a 40 °C (MUKHOPADHYAY, 2000b).

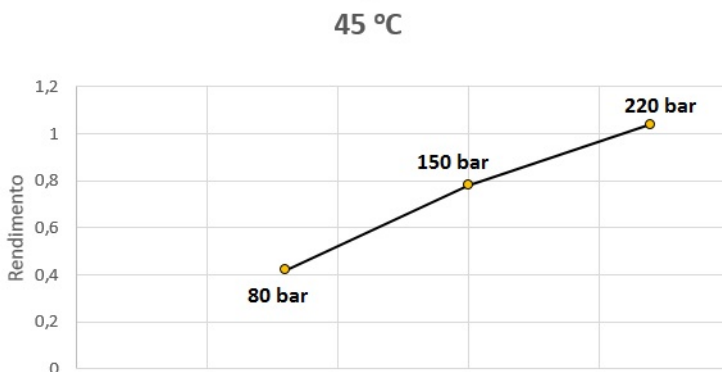
Ainda, avaliando isobaricamente os resultados têm-se que, na pressão de 150 bar, referente aos ensaios 7, 8 e 9 (Figura 18), o rendimento passa a diminuir com o aumento da temperatura. Comportamento semelhante ao encontrado no primeiro caso (isobárica de 100 bar).

Figura 18 – Variações nos rendimentos na condição isobárica de 150 bar utilizando as temperaturas de 38, 45 e 52 °C.



Para estudar a resposta do rendimento em função da pressão, num comportamento isotérmico, utilizou-se os ensaios 5, 6 e 9 na temperatura de 45 °C. O gráfico da Figura 19 ilustra a análise.

Figura 19 – Variações nos rendimentos na condição isotérmica (45 °C utilizando as pressões de 80 150 e 220 bar.



Portanto, na temperatura de 45 °C, o incremento na pressão

provocou uma elevação no rendimento. Sabe-se, que um acréscimo no valor de pressão, em um processo isotérmico, acarreta em um aumento na densidade do fluido que irá interferir na solubilidade aumentando-a, ocasionando então, a elevação do rendimento, o que explica o comportamento destes últimos ensaios.

5.1.3 Análise estatística do planejamento experimental (ESC)

A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando o software *STATISTICA* versão 10. Aplicou-se a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) com o objetivo de obter as condições ótimas de extração a partir dos resultados obtidos na Tabela 8. O melhor ajuste dos pontos experimentais para um modelo foi obtido considerando os termos lineares e quadráticos da pressão, temperatura e a interação entre eles. Os resultados foram considerados estatisticamente significativos ao nível de 5% ($p < 0,05$).

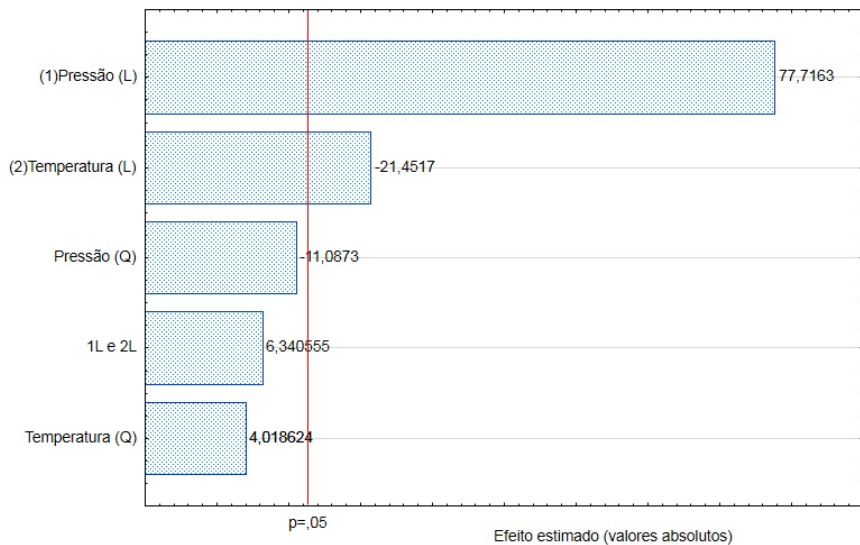
Quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, como neste caso, as variações interagem, sendo possível calcular o efeito da interação entre elas. Portanto, os resultados obtidos com a análise dos efeitos podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores dos efeitos e respectivos índices estatísticos

	Efeito	Erro padrão	Teste t(1) de student	Nível p	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média/Interações	0,786	0,005	148,540	0,004	0,719	0,853
(1) Pressão (L)	0,413	0,005	77,716	0,008	0,346	0,481
Pressão (Q)	-0,079	0,007	-11,087	0,057	-0,169	0,011
(2) Temperatura (L)	-0,114	0,005	-21,452	0,030	-0,182	-0,047
Temperatura (Q)	0,029	0,007	4,019	0,155	-0,062	0,119
1(L) e 2 (L)	0,047	0,007	6,341	0,100	-0,048	0,143

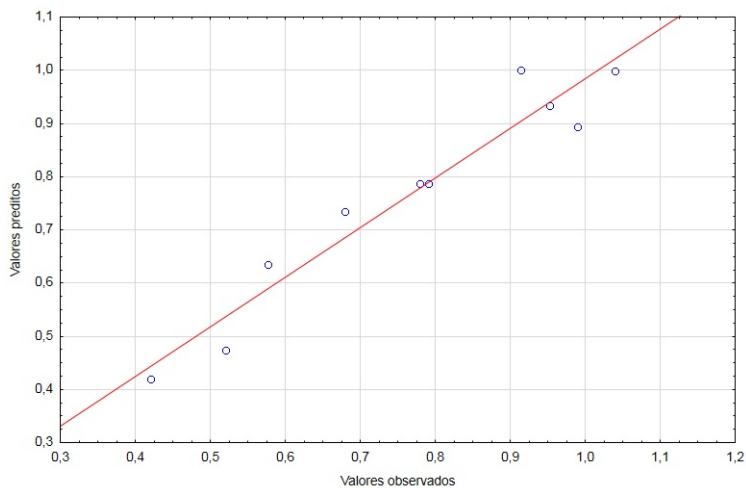
Analisando a Tabela 9, verifica-se que os termos lineares de pressão e temperatura apresentam efeito significativo sob o rendimento. Esse resultado pode ser confirmado pelos índices estatísticos com valor de nível p menor que 0,05 (95% confiança). O gráfico de Pareto, Figura 20, também evidencia o comportamento descrito acima, onde o valor dos efeitos dos fatores que influenciam no rendimento ultrapassam a linha de significância (linha vermelha).

Figura 20 – Gráfico de Pareto.



A Figura 21, apresenta o gráfico dos valores preditos em função dos valores observados. A distância entre os pontos experimentais (círculos azuis) e o modelo (linha vermelha), são os resíduos. Observe que os resíduos são pequenos, e que os pontos se encontram bem distribuídos por toda a linha, não existindo uma tendência dos pontos.

Figura 21 – Gráfico dos valores preditos e valores observados.



Nas Figuras 22 e 23, encontram-se, respectivamente, a superfície de resposta gerado pelo modelo e as curvas de nível correspondentes à superfície de resposta. Nestes gráficos, apresenta-se o comportamento do rendimento global (relativo a Tabela 9) em função da pressão e temperatura de extração, onde a região mais escura representa a região de maior rendimento.

Figura 22 – Gráfico de superfície de resposta para o rendimento global da ESC de *Mezilaurus itauba* em função da temperatura (T) e Pressão (P).

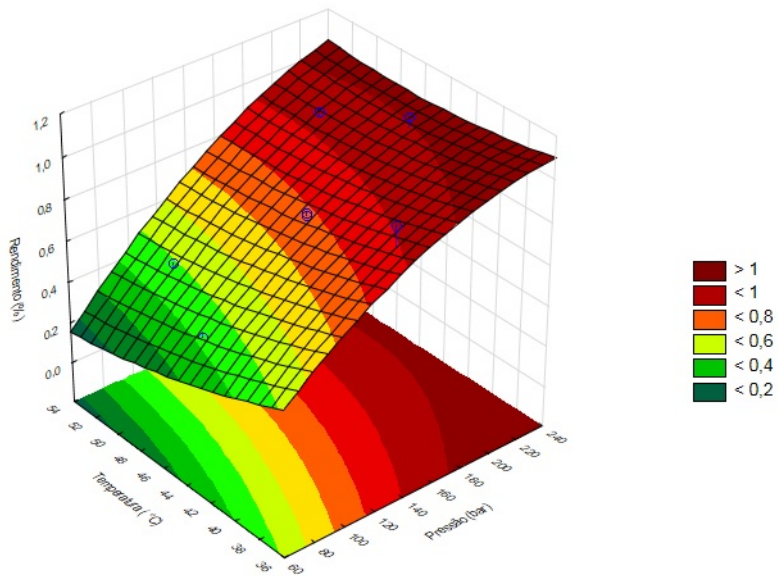
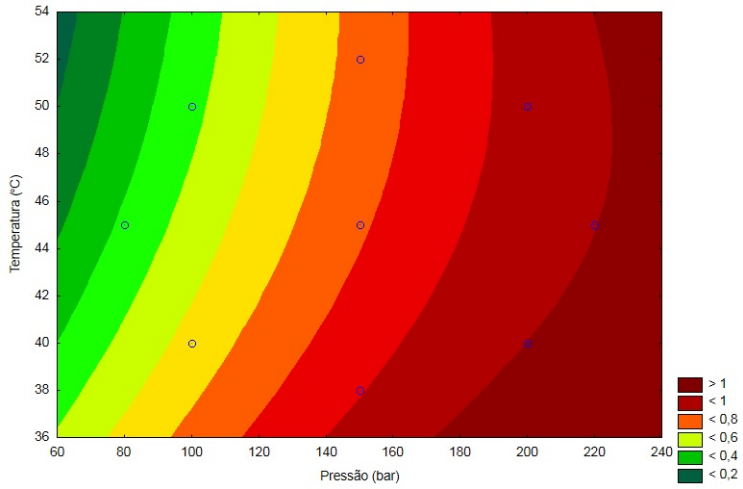


Figura 23 – Curvas de nível para os fatores pressão e temperatura.



No modelo de regressão quadrática, cujas curvas estão representadas nesses dois gráficos (Figura 22 e 23), há o indício que nas pressões inferiores a 220 bar o rendimento aumenta com a diminuição da temperatura. Isto ocorre devido a diminuição da solubilidade do soluto provocada pela redução nos valores de densidade do solvente. Porém, assume-se, de acordo com o gráfico, através da extrapolação dos resultados, que em pressões superiores a 220 bar haveria também um maior rendimento com o aumento da temperatura, o que indicaria que a solubilidade em pressões superiores a 220 bar aumenta com o acréscimo de temperatura, apontando o efeito da pressão de vapor do soluto. Choi (2000) e Leal et al. (2003), também observaram em seus trabalhos que o aumento da temperatura nas menores condições de pressão diminuiu a densidade e o rendimento da extração, porém em altas pressões, o aumento da temperatura aumentou a pressão de vapor de soluto e o rendimento da extração.

O modelo de regressão quadrática para a extração do resíduo da MI com CO₂ supercrítico é representado pela Equação 5.1. Este modelo apresentou um ajuste (R²) de 93,22%, o que indica que o modelo é capaz de prever o rendimento da extração, ajustando-se à amostra.

$$X_o = 2,12 + 4,6 \cdot 10^{-3}P - 1,6 \cdot 10^{-5}P^2 - 0,077T + 5,7 \cdot 10^{-4}T^2 + 9,5 \cdot 10^{-5}TP \quad (5.1)$$

Na Equação 5.2, apresenta-se o modelo de regressão linear. O valor de ajuste foi de 90,2%. Logo, pode-se considerar que apesar de também ser capaz de prever o comportamento das variáveis, o modelo linear é menos explicativo que o modelo quadrático, o qual ajusta-se melhor aos dados coletados.

$$X_o = 1,30 - 1,37 \cdot 10^{-4}P - 0,0256T + 9,54 \cdot 10^{-4}TP \quad (5.2)$$

Ainda, para confirmar os resultados obtidos com os modelos de regressão foi realizada a Análise de variância (ANOVA) para as extrações com CO₂ supercrítico da MI, como mostra a Tabela 10

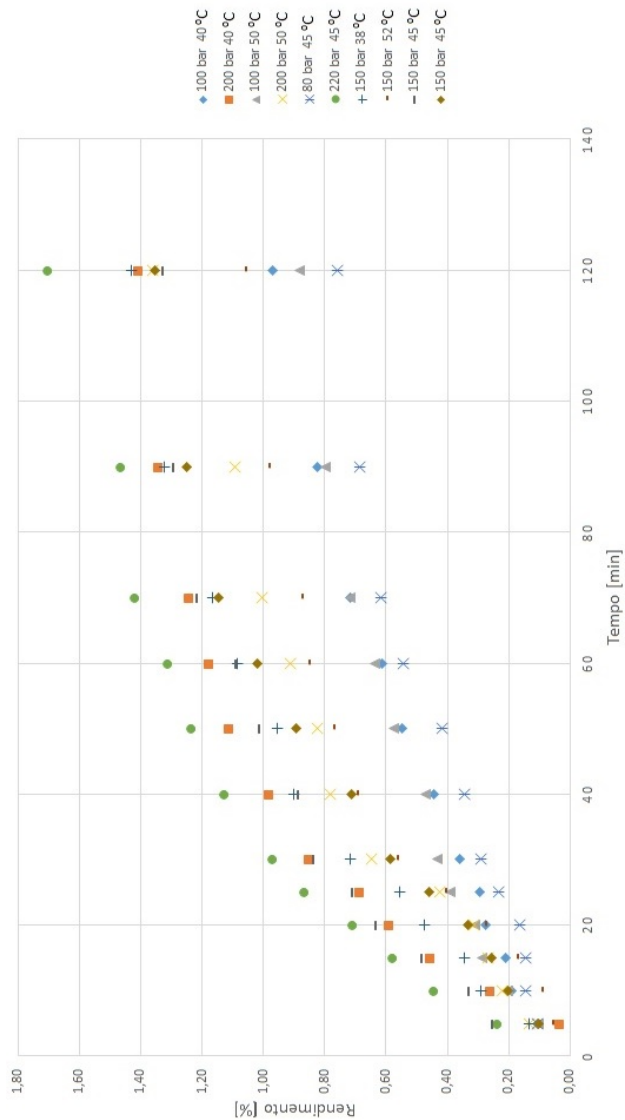
Tabela 10 – ANOVA para o rendimento da extração supercrítica da *Mezilaurus itauba* com CO₂ supercrítico.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalculado	Ftabelado
Regressão	0,374	5	0,075	10,884	6,26
Resíduos	0,028	4	0,007		
Total	0,402	9			
Variação máxima explicável		93,22%			

Na Tabela 10, observa-se que o modelo de regressão quadrática possui efeito significativo das variáveis estudadas, já que o valor do teste $F_{\text{calculado}}$ comparado com o F_{tabelado} , para uma distribuição F a 95% de confiança, foi maior. O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9322$ calculado) sugere que o modelo possui um bom ajuste dos dados experimentais à reta de regressão, apresentando uma boa capacidade preditiva para o rendimento do extrato.

5.1.4 Experimentos cinéticos- Curvas de extração

A Figura 24 contempla as curvas do processo de extração supercrítica de *Mezilaurus itauba* utilizando CO_2 supercrítico em diferentes condições de pressão e temperatura.

Figura 24 – Curvas de extração da MI utilizando CO₂ supercrítico

O comportamento das curvas de extração da *M. itauba* é semelhante às curvas determinadas por Brunner (1994), como discutido neste trabalho. Portanto, o processo consiste em três etapas principais: a primeira etapa conhecida como etapa de taxa constante de extração (CER), nesta etapa o extrato facilmente acessível das células abertas pela moagem é extraído pelo solvente com facilidade. No segundo período ocorre a taxa de extração decrescente (FER). E por fim, ocorre o período de difusão controlada, nesta etapa a inclinação da curva diminui e o traçado se aproxima do valor que representa o conteúdo teórico de soluto extraível (x_o) (FERREIRA, 1991). Os valores de rendimento para confecção das curvas de extração estão representados no Apêndice A.

5.1.5 Emprego de cossolvente (SC-EtOH)

O emprego de cossolvente na ESC de *Mezilaurus itauba* foi realizado com o intuito de melhorar o rendimento das extrações que utilizavam somente CO₂ puro. Além do rendimento existia a necessidade de conhecer melhor a matéria-prima em relação aos seus constituintes, portanto, empregando um solvente adicional, a polaridade dessa mistura sofreria uma mudança possibilitando a extração de compostos diferentes, os quais possivelmente não seriam extraídos somente com CO₂ supercrítico.

O solvente orgânico etanol (EtOH) grau HPLC foi selecionado para o emprego como cossolvente na ESC por ser GRAS (Geralmente Reconhecido como Seguro) e ter baixo custo. Portanto, foi utilizado etanol nas concentrações de 2, 5 e 8% em volume em relação ao CO₂. As extrações foram realizadas na condição de maior rendimento, relativas ao experimento 6 (220 bar e 45 °C) e vazão de 3 mL/min por um período de 2 h.

A influência da concentração de cossolvente no rendimento da ESC sobre o rendimento pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11 – Rendimento das extrações de MI na SC-EtOH.

Cossolvente	Xo (%)
2%	1,05
5%	1,21
8%	1,56

Os rendimentos utilizando cossolvente são superiores ao da extração utilizando CO₂ puro ($x_o = 1,04$). Porém, na concentração de 2%

esse aumento não é significativo. Nas concentrações de 5 e 8% de cos-solvente, foram obtidos os maiores rendimentos indicando que houve quebra nas interações soluto matriz sólida e a substituição pelo cos-solvente nos sítios ativos da matriz (HOLLENDER et al., 1997; LIM et al., 2002), atribuíram o aumento no rendimento da extração pela adição do cossolvente devido ao aumento da solubilidade do CO₂ e ao fato de que o cossolvente causa um inchamento da matriz sólida, aumentando assim a superfície de contato entre o solvente supercrítico e a matriz. A combinação de CO₂ supercrítico em conjunto com cossolvente acelera o processo de extração de compostos cujas polaridades são elevadas. Porém, a desvantagem de um poder solvente maior é a diminuição da seletividade e como o cossolvente encontra-se no estado líquido à pressão atmosférica, ele é coletado junto com as frações de compostos desejados exigindo, conseqüentemente um processo de separação desses compostos.

5.1.6 Emprego de solventes orgânicos (Hidrodestilação e soxhlet)

Para extração da *Mezilaurus itauba*, foram avaliados os rendimentos pelos métodos de extração via hidrodestilação e soxhlet utilizando hexano como solvente. Os resultados de rendimento para hidrodestilação foi de $0,04 \pm 0,003\%$ e com soxhlet $5,47 \pm 0,85\%$.

Acredita-se que a mudança na polaridade do solvente influenciou diretamente o valor de rendimento dos extratos obtidos. Portanto, estes resultados indicam que a MI possui grande quantidade de compostos solúveis em solventes apolares como o hexano.

É importante salientar que o rendimento obtido na hidrodestilação foi inferior a todos os rendimentos obtidos neste trabalho, nas diferentes condições de operação. Porém, deve-se atentar ao fato que na hidrodestilação a ebulição do solvente (água) provoca a formação de vapor que arrasta os compostos mais voláteis presentes na amostra. Como o tempo de processo é prolongado (3 h) e a temperatura utilizada é alta (100 °C) pode haver perda ou destruição dos compostos voláteis, o que reduz o rendimento da extração. Também deve-se levar em consideração que com a hidrodestilação o composto adquirido é o óleo essencial, porém, nos demais processos como soxhlet e ESC os solventes e as condições de processo empregadas permitem a obtenção de extratos, que são misturas complexas de compostos alcançando-se, assim, maiores rendimentos.

A água também possui características como viscosidade e tensão

superficial altas, características que normalmente não são desejadas na extração, uma vez que impedem a absorção do solvente nos sítios ativos da matriz. Em contrapartida, a constante dielétrica e energia coesiva são significativamente mais altas e dessa forma, as moléculas de água são fortemente ligadas aos componentes polares extraíndo-os. Já na extração via soxhlet, o solvente é utilizado na sua temperatura de ebulição, fazendo com que a tensão superficial e viscosidade deste sejam bastante reduzidas quando comparadas com uma temperatura mais baixa fazendo com que o solvente possa alcançar os sítios ativos dentro da matriz com maior facilidade solubilizando os solutos (MARKOM et al., 2007).

Os resultados obtidos para a *Mezilaurus itauba* são similares aos encontrados por (SEABRA et al., 2012). Em seu estudo com casca de pinheiro marítimo (*Pinus pinaster Ait.*) o rendimento para hidrodestilação foi de $0,014 \pm 0,003\%$. Os mesmos autores estudaram a extração via soxhlet, porém, utilizando etanol como solvente e obtiveram $6,58 \pm 0,4\%$ de rendimento.

5.2 Segunda etapa

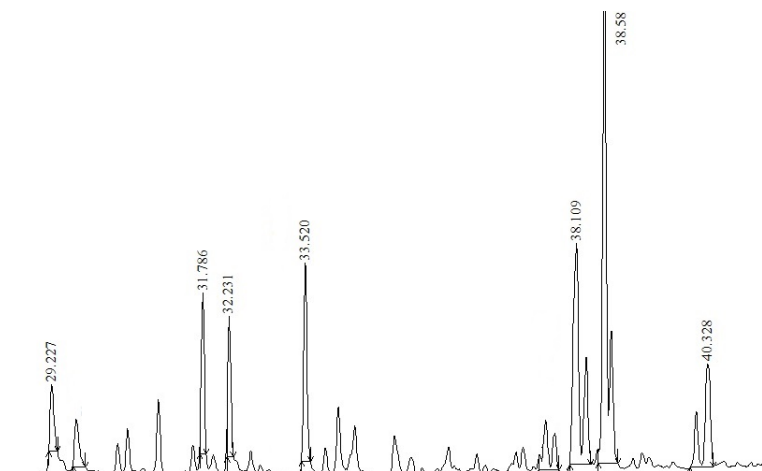
Nesta fase os principais constituintes dos extratos de *Mezilaurus itauba* obtidos mediante extração supercrítica e hidrodestilação foram identificados e quantificados utilizando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

5.3 Composição química dos extratos de *Mezilaurus itauba*

Para a análise da composição química dos extratos de *Mezilaurus itauba*, foram utilizados os ensaios que correspondem aos maiores rendimentos (220 bar 45 °C e 150 bar 38 °C). Porém, optou-se também por analisar o ensaio de menor rendimento de extrato (80 bar 45 °C), a fim de comparar os constituintes entre os extratos com maiores e de menor rendimento.

A Figura 25 apresenta o cromatograma obtido para o extrato de MI com o tempo de retenção de cada substância encontrada na condição de 220 bar 45 °C utilizando CO₂ supercrítico puro como solvente.

Figura 25 – Cromatografia obtida com GC-MS do extrato de *Mezilaurus itauba* na condição de 220 bar 45 °C



Na Tabela 12 são apresentados os resultados de composição, com o nome dos compostos, tempo de retenção e porcentagem de área re-

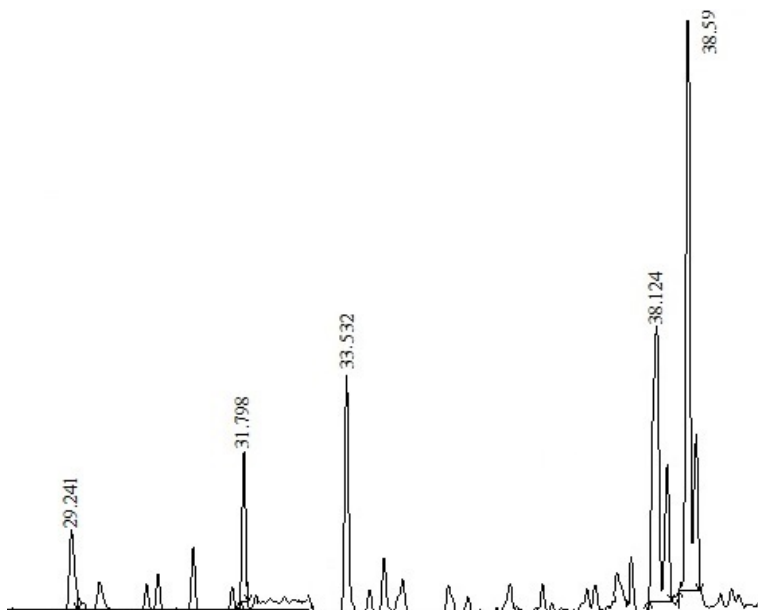
ferentes ao ensaio de 220 bar 45 °C, de acordo com cromatograma mostrado na Figura 25.

Tabela 12 – Componentes identificados nos extratos MI com seus respectivos tempos de retenção e porcentagem de área do ensaio de 220 bar 45 °C.

Componentes	TR [min]	Área cromatograma [%]
β -Cariofileno	29,227	6,33
Germacreno-D	31,786	8,19
β -Cubebeno	32,231	7,95
δ -Cadineno	33,520	10,16
Muurolol-T	38,109	16,41
α -Cadinol	38,582	25,53

A Figura 26 apresenta o cromatograma obtido para o extrato de MI com o tempo de retenção de cada substância encontrada na condição de 150 bar 38 °C utilizando CO₂ supercrítico puro como solvente.

Figura 26 – Cromatografia obtida com GC-MS do extrato de *Mezilaurus itauba* na condição de 150 bar 38 °C



Na Tabela 13 são apresentados os resultados de composição, com

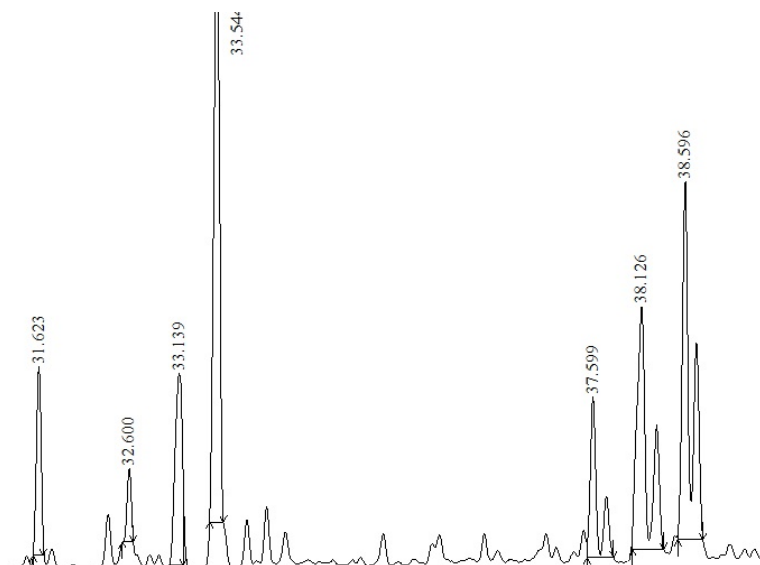
o nome dos compostos, tempo de retenção e porcentagem de área referentes ao ensaio de 150 bar 38 °C, de acordo com cromatograma mostrado na Figura 26.

Tabela 13 – Componentes identificados nos extratos MI com o tempo de retenção de cada substância encontrada com seus respectivos tempos de retenção e porcentagem de área do ensaio de 150 bar 38 °C.

Componentes	TR [min]	Área cromatograma [%]
β -Cariofileno	29,241	4,61
Germacreno-D	31,798	5,71
δ -Cadineno	33,532	9,03
Muurolol-T	38,124	16,54
Torreyol	38,284	6,78
α -Cadinol	38,595	25,26

A Figura 27 apresenta o cromatograma obtido para o extrato de MI com o tempo de retenção de cada substância encontrada na condição de 80 bar 45 °C utilizando CO₂ supercrítico puro como solvente.

Figura 27 – Cromatografia obtida com GC-MS do extrato de *Mezilaurus itauba* na condição de 80 bar 45 °C.



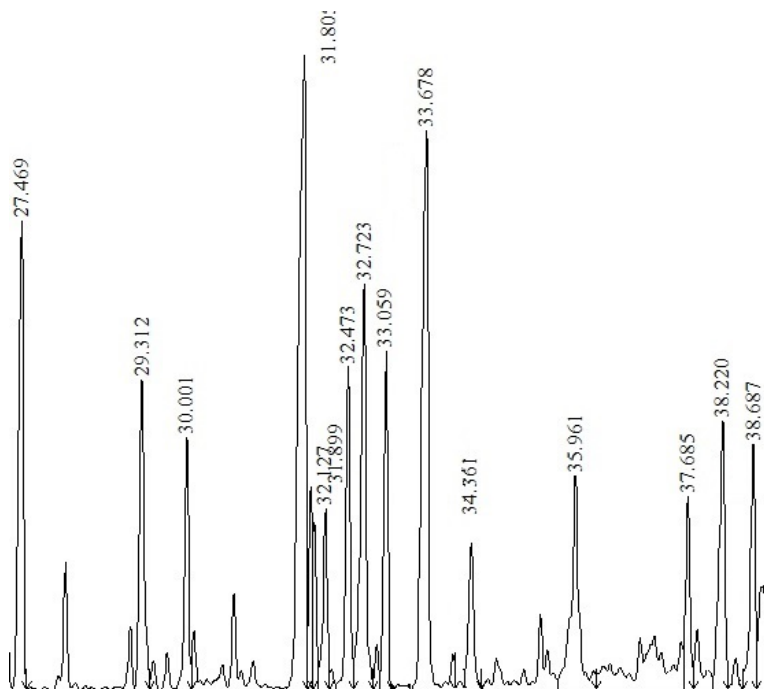
Na Tabela 14 são apresentados os resultados de composição, com o nome dos compostos, tempo de retenção e porcentagem de área referentes ao ensaio de 80 bar 45 °C, de acordo com cromatograma mostrado na Figura 27.

Tabela 14 – Componentes identificados nos extratos MI com seus respectivos tempos de retenção e porcentagem de área do ensaio de 80 bar 45 °C.

Componentes	TR [min]	Área cromatograma [%]
Naftaleno	31,623	7,08
Muuroleno	32,600	4,51
Cadineno	33,139	9,28
δ -cadineno	33,544	26,15
Epicubenol	37,599	6,47
Muurolol-T	38,126	14,69
Torreyol	38,283	6,34
α -Cadinol	38,596	15,50

A Figura 28 apresenta o cromatograma obtido para o extrato de MI obtido na hidrodestilação com o tempo de retenção de cada substância encontrada.

Figura 28 – Cromatografia obtida com GC-MS do extrato hidrodestilado de *Mezilaurus itauba*



Na Tabela 15 são apresentados os resultados de composição, com o nome dos compostos, tempo de retenção e porcentagem de área referentes ao hidrodestilado, de acordo com cromatograma mostrado acima na Figura 28.

Tabela 15 – Componentes identificados nos extratos MI com seus respectivos tempos de retenção e porcentagem de área do hidrodestilado.

Componentes	TR [min]	Área cromatograma [%]
α Copaeno	27,469	7,47
Cariofileno	29,312	5,03
trans- α -Bergamoteno	30,001	3,54
Naftaleno	31,805	15,10
α -Amorfeno	31,899	2,47
Selineno	32,127	2,62
Valenceno	32,473	4,79
α - Muuroleno	32,723	7,71
β -Bisaboleno	33,059	4,80
δ -Cadineno	33,678	12,70
Cis- α -Bisaboleno	34,361	2,59
Óxido cariofileno	35,961	5,69
Epicubanol	37,685	2,91
Muurolol-T	38,220	5,22
α -Cadinol	38,687	4,16

Avaliando os resultados destas cromatografias, pode-se constatar que os extratos obtidos com as extrações utilizando CO₂ em estado supercrítico como solvente são semelhantes em relação aos seus compostos majoritários, pois em todos os ensaios obteve-se maior área de cromatograma para os compostos α -Cadinol, T-muurolol e δ -Cadineno.

Entre os experimentos utilizando maiores pressões (densidades), dois composto os diferenciaram, o β -cubebeno e Torreyol. Entretanto, no experimento utilizando menor pressão, uma quantidade maior de compostos foi encontrado, como o Naftaleno, Muuroleno, Cadineno e Epicubanol, apesar de seguir a tendência de maiores picos cromatográficos para as mesmas substâncias, como os demais extratos supercríticos.

A maioria dos compostos presentes nos extratos são sesquiterpenos. Comparando os resultados presentes neste estudo com os disponíveis em demais trabalhos já publicados, constatou-se que Chang et al. (2008), ao estudarem os constituintes do óleo *Calocedrus macrolepis* var. *formosana* concluíram que T-muurolol e α -Cadinol foram fortes inibidores do crescimento dos fungos *Rhizoctonia solani* e *Fusarium oxysporum*.

Feitosa et al. (2007), identificaram os constituintes da *Mezilaurus mahuba* (árvore do mesmo gênero da estudada nesse trabalho), provenientes de folhas e encontraram como constituintes majoritá-

rios os hidrocarbonetos sesquiterpênicos não oxigenados β -Cariofileno, Germacreno-D e δ -Cadineno. Quando avaliaram somente os galhos secos, o composto majoritário encontrado foi o δ -Cadineno. O que demonstra um comportamento semelhante no que diz respeito aos compostos presentes no gênero.

O sesquiterpeno β -Cariofileno encontrado nas extrações de maior densidade de solvente, apresenta atividade anticarcinogênica e anti-inflamatória (ZHENG; KENNEY; LAM, 1992), enquanto o óxido de cariofileno (encontrado no extrato hidrodestilado), possui propriedades antibacterianas (LIMBERGER et al., 2004), (VEIGA; PINTO, 2002).

No extrato obtido através da hidrodestilação foi encontrada uma maior quantidade de compostos que nos ensaios utilizando CO₂ supercrítico e a sua maioria também representada por sesquiterpenos. Os compostos majoritários de acordo com a área do cromatograma (%) são: Naftaleno, δ -Cadineno e α -Muuroleno. O Naftaleno é um hidrocarboneto aromático, popularmente conhecido pela naftalina, que possui reconhecida ação contra insetos (traças, cupins, entre outros).

Os compostos α -Copaeno, β -Cariofileno, β -Bisabuleno, α -Cubebeno e Naftaleno também foram encontrados majoritariamente no própolis de *Apis mellifera*, espécie de abelhas encontradas no estado do Pará, mesmo estado de proveniência da *M. itauba* utilizada nesse estudo. Esse tipo de própolis é muito apreciado em função das suas características funcionais. Sabe-se que, a composição da própolis varia de acordo com a espécie de vegetação que serve como alimentação das abelhas (OLIVEIRA et al., 2008).

O α -Copaeno encontrado no extrato proveniente da hidrodestilação é extensivamente retratado em artigos pois é comumente encontrado em galhos, folhas e caule de árvores, como observado por Yoshida et al. (1993) e Alcântara et al. (2010).

5.4 Terceira etapa

A terceira etapa deste trabalho compreendeu o estudo dos modelos matemáticos. Portanto, nos resultados que seguem serão encontrados os parâmetros específicos para os modelos de Sovová, Martinez e Barton. Também será realizada uma comparação para analisar qual destes modelos se ajustou melhor aos resultados, de acordo com as curvas obtidas nos experimentos 1 (100 bar 40 °C), 5 (80 bar 45 °C), 6 (220 bar 45 °C) e 7 (150 bar 38 °C).

5.4.1 Modelagem matemática

Encontrar os parâmetros dos modelos de extração a partir de dados experimentais é por si só um campo de pesquisa (LIU et al., 2013; MARTINEZ, 2008). Isto é especialmente difícil para o modelo de Sovová, que contém muitas variáveis livres e é composto por 3 funções diferentes.

Neste trabalho, todos os modelos são não lineares e foram otimizados iterativamente utilizando a função *lsqnonlin* (que resolve problemas de mínimos quadrados em problemas não lineares) do *software Matlab* da caixa de ferramentas de otimização (MATHWORKS, 2013). Este método consiste em, a cada iteração, dado um conjunto de parâmetros $\bar{\theta}$ e uma função de custo f encontrar $\hat{\theta}$ tal que $f(\hat{\theta}) < f(\bar{\theta})$ simplificando f por uma função quadrática q em uma região pequena ao redor de $\bar{\theta}$ (COLEMAN; BRANCH; GRACE, 2013).

A função de custo otimizada foi o erro quadrático entre o modelo e os dados obtidos experimentalmente:

$$f(\theta) = \sum_{n=1}^N (e_{exp}(t(n)) - e_{mod}(t(n), \theta))^2 \quad (5.3)$$

Onde $e_{exp}(t(n))$ é o rendimento obtido na coleta n (instante $t(n)$) do experimento sendo modelado e $e_{mod}(t(n), \theta)$ o rendimento estimado pelo modelo para esta mesma coleta com os parâmetros θ de modelo.

Cada modelo tem seus parâmetros ajustáveis (θ), no modelo de Barton (Seção 3.5.2):

$$\theta = \left| \frac{c_{s_o}}{k} \right| \quad (5.4)$$

Onde c_{s_o} é a concentração total de soluto extraível na matéria prima e k é a taxa de extração numa reação de primeira ordem.

A otimização destes modelos requerem um valor inicial θ_0 . Para o modelo de Barton:

$$\theta_0 = \left| \begin{array}{l} c_{s_o} = e_{exp}(t(N)) \\ k = 1.0 \times 10^{-3} (s^{-1}) \end{array} \right| \quad (5.5)$$

Ou seja, o soluto extraível na matéria-prima é igual ao rendimento final da extração sendo analisada e é dado em g_{soluto}/g_{solido} .

Para o modelo de Martinez (Seção 3.5.1):

$$\theta = \left| \begin{array}{l} b \\ t_m \end{array} \right| \quad (5.6)$$

Neste casos os parâmetros iniciais utilizados foram:

$$\theta_0 = \left| \begin{array}{l} b = 1.5 \times 10^{-4} (s^{-1}) \\ t_m = -6000 (s) \end{array} \right| \quad (5.7)$$

O modelo de Sovová (Seção 3.5.3) é composto de um número bem maior de parâmetros ajustáveis:

$$\theta = \left| \begin{array}{l} k_f \\ k_s \\ x_k \\ y_r \end{array} \right| \quad (5.8)$$

k_f e k_s são respectivamente os coeficientes de transferência de massa na fase fluída e sólida, x_k a proporção de soluto de difícil acesso na matéria prima e y_r a solubilidade.

Os valores iniciais para os parâmetros de Sovová são:

$$\theta_0 = \left| \begin{array}{l} k_f = 5 \times 10^5 (s^{-1}) \\ k_s = 5 \times 10^{-6} (s^{-1}) \\ x_k = 0.2 x_0 \\ y_r = y_{rest} \end{array} \right| \quad (5.9)$$

Neste caso, x_0 , o total de soluto na matéria prima, e o soluto de difícil acesso x_k é inicializado durante a otimização como 20% deste valor.

A solubilidade, y_r , tem o seu valor inicial estimado a partir do seguinte conceito: de acordo com o modelo de Sovová o rendimento na primeira fase de extração é linear com uma taxa de extração definida por:

$$e_{mod}(t) = Q_{CO_2} y_r (1 - \exp(-Z)) t = Mt \quad (5.10)$$

Assim, estima-se M através de uma regressão linear dos primeiros 4 pontos de dados experimentais e, conseqüentemente, uma estimativa da solubilidade pode ser obtida por:

$$y_{rest} = \frac{M}{Q_{CO_2} (1 - \exp(-Z))} \quad (5.11)$$

É importante ressaltar que Z depende do valor inicial dado a k_f .

Em todos os modelos, os parâmetros ajustáveis que tem valor inicial de otimização fixos (numéricos), foram obtidos através de diversos testes. Para cada uma das pressões, o experimento que apresentou um maior rendimento final foi utilizado para a análise dos modelos matemáticos. Portanto, foram utilizados os experimentos 1, 5, 6 e 7 (disponíveis na Tabela 8). O ajuste dos modelos com os dados experimentais foram avaliados sob duas medidas: o Erro Médio Quadrático (EMQ) e o Desvio relativo absoluto médio (DRAM) (Equações 5.12 e 5.13).

$$EMQ = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (e_{exp}(t(n)) - e_{mod}(t(n), \theta))^2 \quad (5.12)$$

$$DRAM = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{|e_{exp}(t(n)) - e_{mod}(t(n), \theta)|}{e_{exp}(t(n))} \times 100\% \right) \quad (5.13)$$

As Tabelas abaixo (16, 17 e 18) apresentam os parâmetros de temperatura e pressão dos experimentos, assim como os parâmetros ajustáveis dos modelos e o EMQ e DRAM entre os dados experimentais e modelados de rendimento.

Portanto, para o modelo de Martinez, têm-se (Tabela 16):

Tabela 16 – Parâmetros experimentais e do modelo de Martinez

P [bar]	T [° C]	b [$\times 10^4$ s $^{-1}$]	t_m [$\times 10^3$ s]	EMQ [$\times 10^{-7}$]	DRAM [%]
100	40	3,46	-3,00	1,70	9,03
80	45	3,80	-1,80	2,12	15,21
220	45	4,48	-1,98	1,83	4,22
150	38	4,30	-3,00	1,74	5,41
Média				1,84	8,46

Para o modelo de Barton (Tabela 17):

Tabela 17 – Parâmetros experimentais e do modelo de Barton

P [bar]	T [°C]	k [$\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$]	c_{s_0} [$g_{\text{soluto}}/g_{\text{sólido}}$]	EMQ [$\times 10^{-7}$]	DRAM [%]
100	40	1,79	1,33	0,55	7,94
80	45	1,66	1,13	1,08	12,91
220	45	4,70	1,66	1,70	3,57
150	38	1,30	1,62	0,77	4,55
Média				1,02	7,24

Para Sovová (Tabela 18):

Tabela 18 – Parâmetros experimentais e do modelo de Sovová

P [bar]	T [° C]	k_f [$\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$]	k_s [$\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$]	x_k [%]	y_r [$\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$]	EMQ [$\times 10^{-7}$]	DRAM [%]
100	40	6,97	0,26	0,85	0,10	1,58	13,49
80	45	1,03	0,17	1,02	0,81	0,76	11,74
220	45	0,27	1,99	0,85	3,54	2,12	5,29
150	38	0,42	1,13	0,77	0,15	0,86	4,63
Média						1,33	8,79

Observando a Tabela 16, nota-se que todos os valores obtidos da constante de tempo t_m são negativos. Este parâmetro indica o instante de maior taxa de extração. No entanto, para o caso de valores negativos apenas representa que esta taxa de extração é máxima ao início do procedimento e decai continuamente. Esse comportamento é muito comum em processos de extração supercrítica como apresentado por Huang et al. (2011).

É interessante notar que os valores de k (Modelo de Barton) e b (Modelo de Martinez) apresentaram maior valor no experimento 6 (220 bar 45 °C), que possui a maior densidade de solvente e melhor rendimento. Ambos parâmetros tem um caráter de taxa de reação. De forma similar, no Modelo de Sovová, a solubilidade y_r teve maior valor neste mesmo experimento, o que é consequência direta da maior densidade de solvente nestas condições experimentais.

Analisando a Tabela 18, é possível perceber que em todos os ensaios realizados os valores do coeficiente de transferência de massa na fase sólida (k_s) foram inferiores aos valores do coeficiente de transferência de massa na fase fluida (k_f). Isto deve-se ao fato do soluto que está localizado em partes menos acessíveis da madeira ter mais dificuldade

para ser dissolvido, levando mais tempo para vencer a interface sólido-fluido que o soluto localizado superficialmente. Portanto, os menores valores de k_s obtidos indicam que o mecanismo de difusão é menos representativo quando comparado com a convecção nestes ensaios.

As Figuras 29, 30, 31 e 32 apresentam os dados experimentais e os modelos obtidos para cada um desses experimentos.

Figura 29 – Curvas de extração experimental e modeladas da *Mezilaurus itauba* a 40 °C e 100 bar.

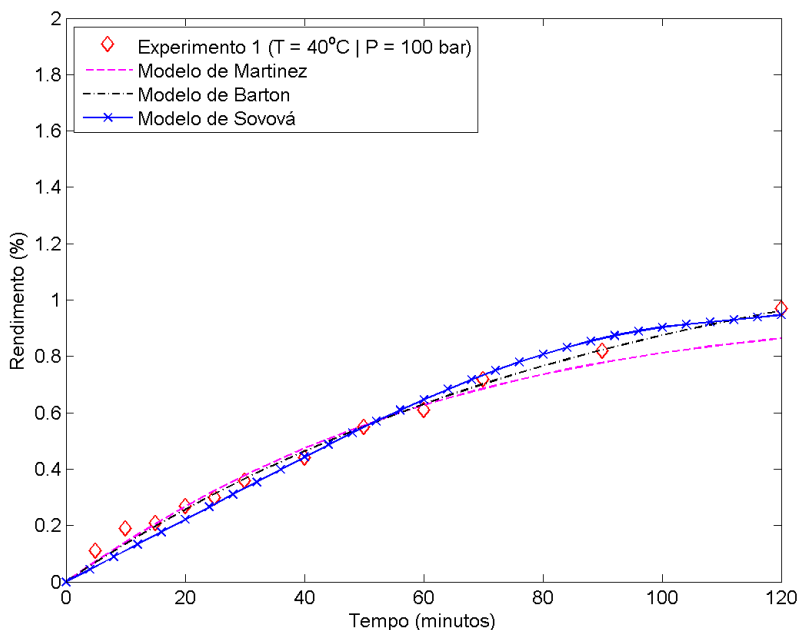


Figura 30 – Curvas de extração experimental e modeladas da *Mezilaurus itauba* a 45 °C e 80 bar.

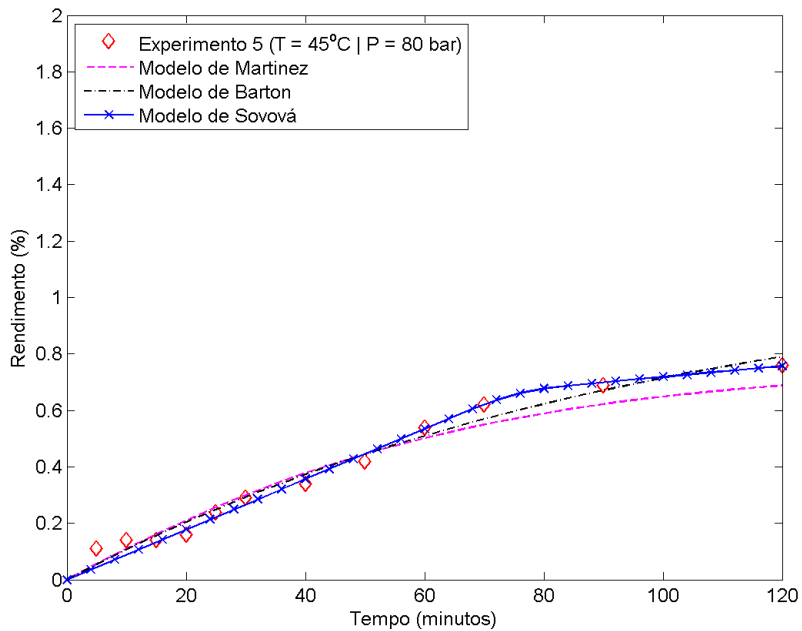


Figura 31 – Curvas de extração experimental e modeladas da *Mezilaurus itauba* a 45 °C e 220 bar.

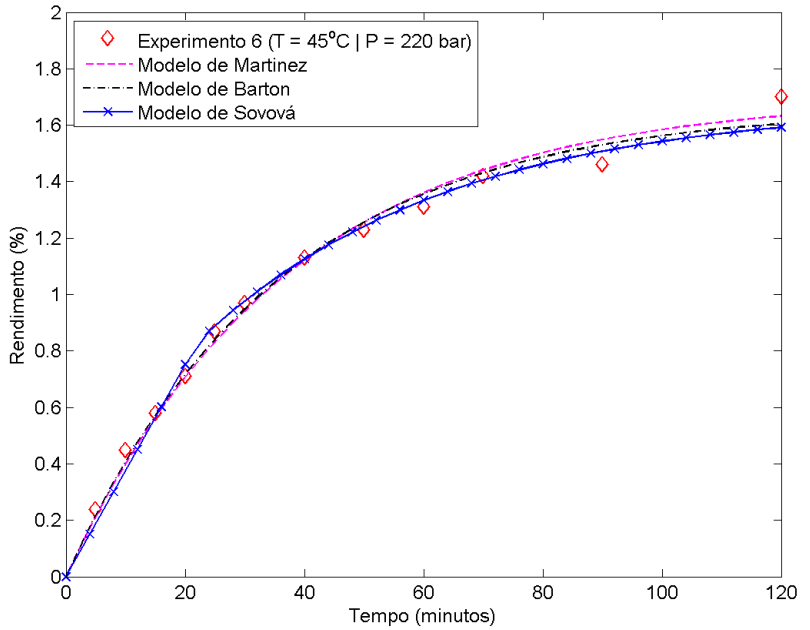
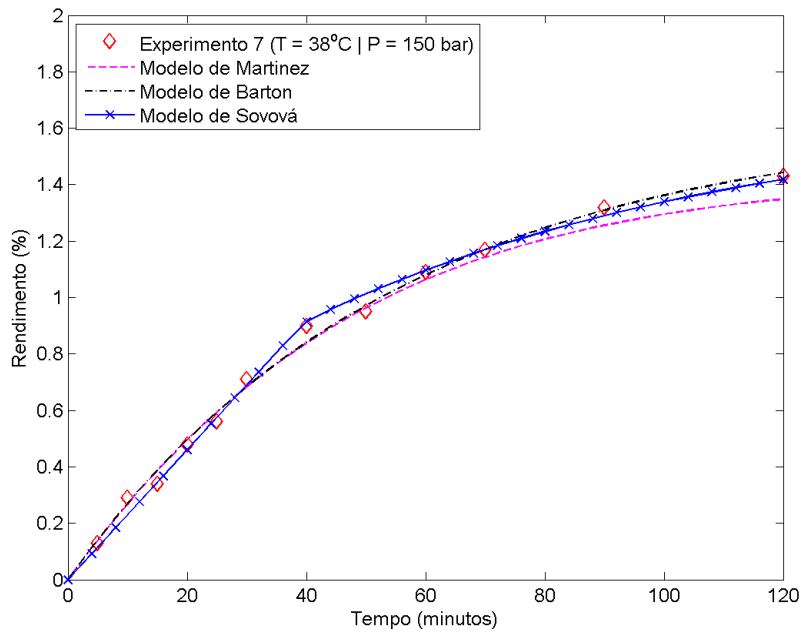


Figura 32 – Curvas de extração experimental e modeladas da *Mezilaurus itauba* a 38 °C e 150 bar.



Observando as Figuras 29, 30, 31 e 32, nota-se uma tendência do Modelo de Sovová apresentar no final da extração (etapa de extração lenta, t_{FER}), uma taxa muito baixa quase nula de extração.

O modelo de Sovová também fornece a duração da extração em taxa constante (t_{CER}) e o tempo em que é finalizada a extração do soluto de fácil acesso (t_{FER}), estes dados são mostrados na Tabela 19.

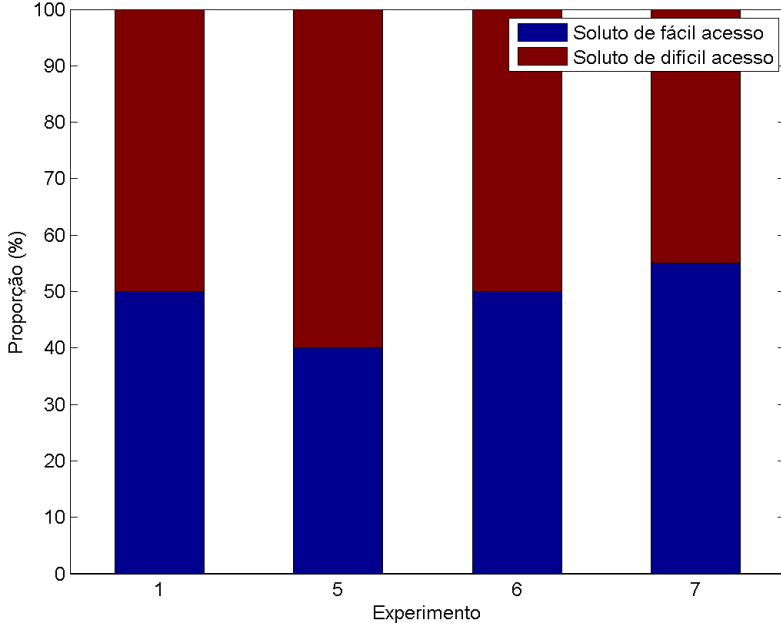
Tabela 19 – Fim das etapas t_{CER} e t_{FER} de acordo com o modelo de Sovová.

P [bar]	T [° C]	t_{CER} [min]	t_{FER} [min]
100	40	40	104
80	45	69	84
220	45	22	23
150	38	38	43
Média		42	64

É possível observar a partir da Tabela 19, que o ensaio que possui menor densidade de solvente (80 bar 45 °C) obteve a mais longa etapa de taxa constante de equação t_{CER} ao passo que a mais curta etapa ocorreu no experimento com maior densidade. Analisando a Equação 3.32 é evidente que a taxa de extração nas duas primeiras etapas são diretamente proporcionais ao fluxo de solvente \dot{Q}_{CO_2} que por sua vez é diretamente proporcional a densidade (como mostrado na Equação 3.27).

Da mesma forma, a proporção de soluto de fácil e difícil acesso pode ser inferida através dos dados da Tabela 18, e os resultados são mostrados na Figura 33.

Figura 33 – Proporção de soluto de fácil x_f e difícil x_k acesso, de acordo com o modelo de Sovová.



Na Figura 33 é possível observar que, apesar das curvas terem formatos diferentes, a proporção de soluto de fácil x_f e difícil x_k acesso são semelhantes em todos os experimentos (ao redor de 50%), isto pode ser considerado um indicador da consistência do Modelo de Sovová.

Os três modelos aplicados apresentaram erros similares em ambas as métricas utilizadas (EMQ e DRAM), o que pode ser considerado uma indicação que o ajuste destes modelos está sendo limitado pelo método de otimização utilizado ou até pelos dados de extração. O fato do rendimento ser baixo na extração da *Mezilaurus itauba* potencializa erros do procedimento e de medição, dificultando a obtenção de boas curvas para a aplicação da modelagem matemática. Ainda assim, comparando o DRAM dos resultados apresentados neste trabalho com o de modelagens similares (HUANG et al., 2011), os erros médios dos mo-

delos de Barton e Martinez foram parecidos (5,8% e 7,7%) aos obtidos para a *M. itauba* (7,24% e 8,48%). No entanto, o erro do modelo de Sovová foi bem diferente: 1,62% contrastando com 8,79% obtido nesta pesquisa. Outros trabalhos realizaram a análise pelo EMQ (CAMPOS et al., 2005), mas esta medida não é comparável em extrações de diferentes escalas de rendimento.

5.5 Quarta etapa

Na última etapa do trabalho foram avaliados os resultados pertinentes ao Custo de Manufatura (COM) do extrato supercrítico de *Mezilaurus itauba*, com o intuito de analisar se o processo de obtenção é economicamente viável, levando em consideração todos os custos envolvidos. Para tanto, será utilizado o ensaio de maior rendimento (220 bar e 45 °C) para os cálculos envolvidos.

5.5.1 Avaliação econômica do processo de extração supercrítica da *Mezilaurus itauba*

Para avaliação econômica do processo de extração supercrítica de *Mezilaurus itauba* foram considerados os diversos custos envolvidos em uma planta de produção industrial. Dentre estes custos estão envolvidos os custos diretos (matéria-prima, mão-de-obra, etc.), indiretos (seguros, impostos, etc.) e despesas gerais (custos administrativos, vendas, entre outros), como descrito na Seção 4.7. Neste trabalho, será utilizado para calcular os custos envolvidos um extrator de 50 L, por considerar-se que a demanda atual do mercado brasileiro é relativamente pequena já que a aplicação ainda está restrita a indústria madeireira na extração de compostos como lignina, celulose, entre outros extrativos e/ou para a indústria cosmética.

Para seguir aos cálculos, deve-se levar em consideração que foram assumidos critérios em que o desempenho da unidade industrial será o mesmo da unidade laboratorial se a razão entre a massa de alimentação e a vazão do CO₂ for mantida constante. Conjuntamente, foi assumido que na unidade industrial o tamanho das partículas sólidas e a densidade do leito são mantidos iguais aos da escala de laboratório como sugerido por Rosa e Meireles (2005).

Para realizar o cálculo da viabilidade econômica é necessário conhecer a quantidade de matéria-prima a ser utilizada para cada volume de extrator. Logo, considerando que a densidade do leito de extração utilizada foi de 379 kg/m³ (ρ_a) (valor arredondado, conforme Tabela 7), a quantidade requerida da matriz vegetal para cada batelada no extrator de 50 L foi de 18,95 kg.

A determinação da vazão de solvente na unidade industrial foi realizada como sugerido por Carvalho et al. (2005), utilizando-se o se-

guinte critério de ampliação de escala 5.14:

$$\frac{G_{CO_2 2}}{G_{CO_2 1}} = \left(\frac{F_2}{F_1}\right)^2 \cdot \frac{H_1}{H_2} \cdot \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^3 \quad (5.14)$$

Onde F é a quantidade de matéria-prima por batelada (kg), G_{CO_2} a vazão de CO_2 ($kg \cdot h^{-1}$), H é a altura do leito de extração (m) e d o diâmetro do extrator (m). Dessa forma, foi considerada a relação $H/d = 13$, baseado na unidade da ESC, com uma vazão de $0,15 \text{ kg/h}$ conforme experimentos realizados. Assim, as vazões calculadas (G_{CO_2}) para as unidades, na ampliação de escala, com suas respectivas quantidades de matéria-prima por batelada (F), estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Parâmetros utilizados para scale-up, na avaliação econômica.

Unidade de extração	Matéria-prima (kg/ano)	H (m)	d (m)	H/d ($)$	F (kg)	G_{CO_2} (kg/h)
Laboratorial	21,12	0,13	0,010	13	0,004	0,15
50 L	100.056	2,21	0,170	13	18,95	40,29

Os custos da matéria-prima (CMI) referem-se à aquisição do material vegetal *Mezilaurus itauba* e o gasto com o consumo de CO_2 . Considerou-se neste trabalho que a matriz vegetal utilizada nas extrações não possui nenhum custo, pois são obtidas diretamente da madeira como resíduo do processo de fabricação, porém foi contabilizado o custo com o transporte. O solvente necessário para reposição das perdas do processo foi considerado como 2%. O custo do solvente CO_2 para a escala industrial foi obtido pela multiplicação da vazão mássica G_{CO_2} pelo tempo de extração. O custo do CO_2 de acordo com a empresa *White Martins* é de $US\$0,2/kg$.

Os custos de mão-de-obra (LC) foram estimados com base no salário mínimo nacional (2013) já inclusos os impostos a serem recolhidos pelo empregador. Foram considerados dois funcionários por turno, operando em dois turnos diários (totalizando uma operação de 16 h) por um período de 330 dias. A estimativa média para custo da mão-de-obra foi de $3,80 \text{ US\$/h}$. Dessa forma, para o total de 5.280 h operacionais um custo anual de $40.128 \text{ US\$/ano}$ (para os dois funcionários) foi obtido.

Para o custo de utilidades (UC) na unidade de extração supercrítica de MI foram considerados os gastos energéticos do aquecimento de água para os trocadores de calor utilizados para elevar a temperatura do CO_2 e no tanque de *flash*, compressor para sistema de resfriamento

e bomba de CO₂, como sugerido por Zibetti (2012). O custo da energia elétrica para a região de Santa Catarina (ANEEL, 2012) foi obtido como sendo em geral 312 R\$/MWh e pela conversão em dólar (moeda utilizada na avaliação econômica) para 167,74 US\$/MWh.

O ponto inicial do processo de bombeamento do solvente inicia-se retirando o CO₂ no estado líquido proveniente de um cilindro ou tanque de estocagem, após a passagem por um sistema de resfriamento (CO₂ no estado líquido) entrando na bomba para pressurização até a pressão de extração desejada (220 bar). Após, é necessário elevar sua temperatura (até a temperatura de extração, em média 45 °C). No processo de separação o CO₂ é separado do extrato líquido, em um processo de expansão isoentálpica. Parte do fluido é vaporizada e a parte líquida (fração em equilíbrio v-l) precisa ser evaporada, onde é aquecida até atingir o seu estado gasoso. Nessa condição (baixa pressão em média 50 bar e 40 °C) o gás de extração (CO₂) não possui poder solvente e ocorre a completa separação do extrato. Na sequência do processo o solvente precisa ser condensando e armazenado até sua condição inicial para fechar o ciclo de extração (ZIBETTI, 2012).

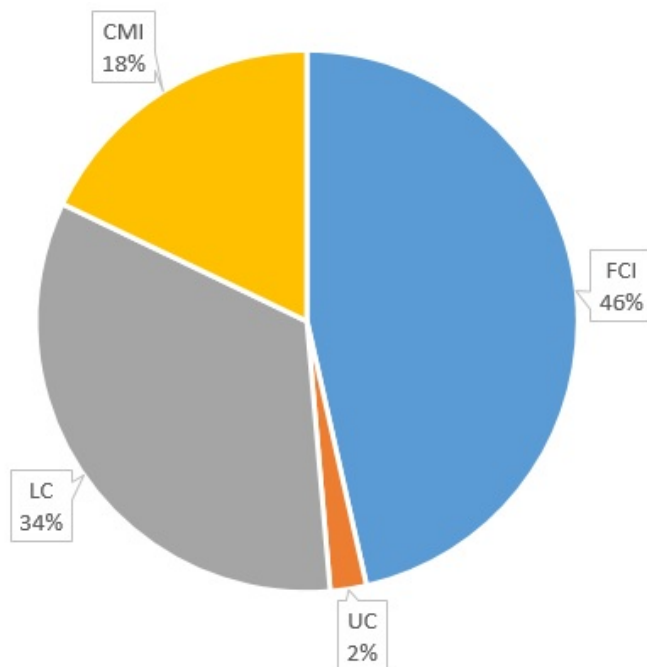
O custo de utilidades neste trabalho refere-se ao custo energético dessa unidade de extração no ciclo de operação. O custo estimado para o extrator de 50 L é de US\$ 5.747,4 por ano de consumo.

Para a análise de resíduos das extrações, utilizando CO₂ supercrítico, foi considerado que, ao final do processo a madeira ainda pode ser reutilizada para outros propósitos, portanto, não há custo no tratamento de resíduos. Como exemplo da aplicação deste material, pode-se citar a possibilidade de produção de pequenos objetos ou produção de painéis particulados, como abordado no artigo de Cavalcante et al. (2011).

Assim, a partir dos valores coletados, pode-se obter o custo de manufatura (COM), cujo valor foi de US\$ 314,34 para unidade de produção Americana e US\$ 255,91 para unidade Chinesa, para o rendimento de 1,04 %, relativos ao experimento utilizando 220 bar e 45 °C.

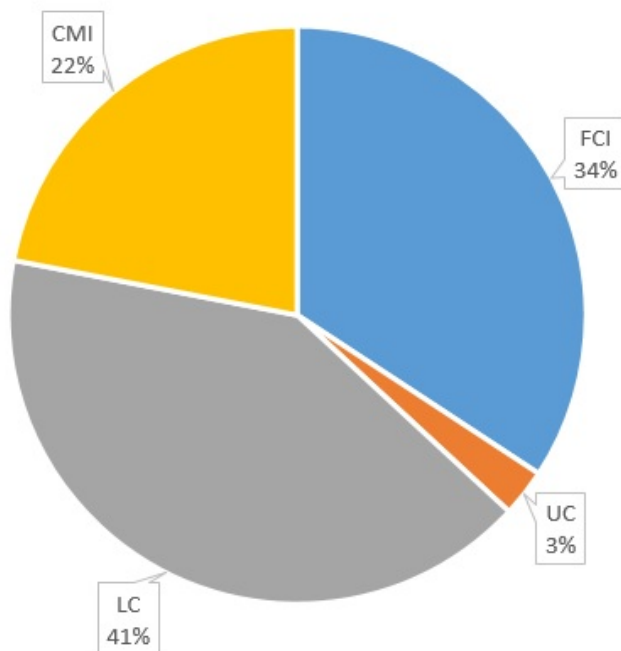
Para demonstrar o impacto dos custos no produto final, na Figura 34, pode-se observar a distribuição dos custos envolvidos no processo de obtenção do extrato de *Mezilaurus itauba* em *scale up* para a unidade Americana. É notório que o maior impacto no custo de manufatura, neste caso, é representado pelo investimento no equipamento de extração FCI, seguido dos custos com mão-de-obra (LC).

Figura 34 – Distribuição dos custos integrantes no COM do extrato de *Mezilaurus itauba* para a unidade Americana



Para a unidade de extração Chinesa, o impacto do custo de mão-de-obra LC é mais representativo que os demais, conforme Figura 35. Este fato deve-se ao preço da unidade Chinesa ter menor valor do que a Americana, influenciando intensamente no valor do custo de manufatura.

Figura 35 – Distribuição dos custos integrantes no COM do extrato de *Mezilaurus itauba* para a unidade Chinesa.



Apesar do alto custo de manufatura do extrato obtido, deve-se levar em consideração que os extratos naturais provenientes de madeiras para uso em cosméticos/perfumaria possuem um alto valor no mercado nacional e internacional. Um exemplo é o óleo essencial do Pau-rosa (*Aniba rosaedora*) que no mercado internacional chega a custar *US\$240/kg* (FERRAZ et al., 2004). Ainda, o óleo de Âmbar, derivado de resinas de árvores coníferas custa em média *US\$ 460/kg*. O óleo natural de Sândalo *Santalum album* tem uma variação média de preço de *US\$ 360* por *20 mL*. Esses óleos são fabricados em sua maioria por destilação, já que o processo de extração supercrítica utilizando madeiras como matéria-prima é pouco difundido, o que impossibilitou encontrar valores possíveis para comparação de custos com o óleo produzido neste trabalho.

Conclusões

A extração de *M. itauba* com CO₂ em estado supercrítico na condição de 220 bar e 45 °C resultou no melhor rendimento de extrato (1,04%), com valor superior ao obtido através da hidrodestilação. Porém, menor que utilizando cossolvente em todas as concentrações de etanol (1,05, 1,21 e 1,56%) e também inferior ao rendimento com extração soxhlet (5,47%). Contudo, a pureza dos extratos supercríticos mostraram ser superiores com menor quantidade de substâncias indesejáveis, como resinas, por exemplo.

No processo de ESC tanto a pressão quanto a temperatura influenciaram no rendimento dos extratos, bem como, na composição destes, que por sua vez foi caracterizada pela presença majoritária de sesquiterpenos, classe de compostos também encontrada no extrato hidrodestilado. Observou-se que em condições de maior pressão houve uma maior concentração de α -Cadinol. Porém, independentemente das condições de extração, os compostos majoritários presentes no extrato supercrítico de *M. itauba* foram os mesmos: α -Cadinol, T-muurolol e δ -Cadineno.

A modelagem matemática dos processos de extração supercrítica mostra que todos os modelos apresentados (Sovová, Martínez e Barton) correlacionam de forma satisfatória os seus dados com os valores globais de AARD muito próximos (8,79, 8,46 e 7,24%, respectivamente). Os valores do coeficiente de transferência de massa na fase sólida (k_s) foram inferiores aos valores do coeficiente de transferência de massa na fase fluida (k_f) em todas as condições, indicando que o mecanismo de difusão é menos representativo quando comparado com a convecção nestes ensaios, o que pode ser explicado pela maior dificuldade em vencer a interface sólido-fluido do que a do soluto localizado superficialmente.

A análise econômica dos processos de obtenção dos compostos de *M. itauba*, demonstram sua viabilidade, dentro das condições operacionais propostas quando comparados a alguns extratos existentes. Ainda, é possível otimizar o processo visando um melhor rendimento, com aumento de produtividade, o que reduziria o custo de manufatura (COM) do produto final, apesar de que os maiores influenciadores no COM foram o investimento inicial e o custo operacional. Portanto, uma unidade adquirida em preços menos elevados também resultaria num processo de menor custo.

Por fim, o aproveitamento do resíduo (*M. itauba*) na obtenção de compostos por técnicas de extração utilizando solventes GRAS (etanol e água), mostrou-se viável tecnologicamente. Acredita-se que este trabalho gerou uma caracterização inovadora, visto que não foi encontrado registro de processo utilizando fluido em estado supercrítico como solvente para extrair compostos de resíduos de produção madeireira, o que pode resultar em mais espaço para pesquisas, direcionadas à busca de resultados mais promissores utilizando madeiras.

5.6 Sugestões para trabalhos futuros

- a) Estudar a variação dos demais parâmetros da extração supercrítica (vazão, tempo de extração, tamanho de partícula, secagem) mediante um planejamento experimental;
- b) Estudar a atividade antibacteriana e antifúngica;
- c) Analisar o perfil sensorial dos extratos;
- d) Avaliar os demais compostos de peso molecular mais elevado, não detectáveis por GC-MS, para uma futura aplicação em outro processo de reaproveitamento;

Referências

ALCÂNTARA, J. M. et al. Composição química e atividade biológica dos óleos essenciais das folhas e caules de *Rhodostemonodaphne parvifolia* Madriñán (Lauraceae), volume = 40., n. 3, 2010. Citado na página 100.

ALVAREZ, R.; CALLEJA, J.; MARTITEGUI, F. *Estructuras de madera - Diseño y cálculo*. 2. ed. [S.l.]: AITIM, 2000. Citado na página 78.

ANEEL. *ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica*. 2012. <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/tarifaAplicada/index.cfm>>. Citado na página 114.

AOAC. Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists. 18. ed. Gaithersburg, Maryland, 2005. Citado na página 64.

APARÍCIO, W. C. S. *Estrutura da Vegetação em diferentes ambientes na Resex do Rio Cajari: interações solo-floresta e relações com a produção de castanha*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011. Citado na página 33.

AREA, M. C. Panorama de la industria de celulosa y papel em iberoamérica. Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel, Argentina, 2008. Citado na página 38.

BAUER, R.; TITTEL, G. B. Quality assesment of herbal preparations as a precondition of pharmacological and clinical studies. *Phytomedicine*, v. 2, p. 193–99, 1996. Citado na página 51.

BRAND, M. A.; HASSEGAWA, M. *Determinação da quantidade de resíduos madeiráveis gerados nas indústrias madeireiras em um raio de 150 km do município de Otacílio Costa-SC*. Lages, 2005. 67 p. Citado na página 28.

BRUNNER, G. *Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes*. Steinkopff, 1994. (Topics in physical chemistry). ISBN 9783798509443. <http://books.google.com.br/books?id=Oc_vAAAAMAAJ>. Citado 6 vezes nas páginas 46, 51, 52, 55, 75 e 91.

- BUCHANAN, M. A. *Extraneous components of wood: the chemistry of wood*. [S.l.: s.n.], 1981. Citado na página 37.
- BURGUER, L.; RICHTER, H. *Anatomia da madeira*. São paulo: Livraria Nobel, 1991. 154 p. Citado na página 35.
- CABRERA, R. R.; LELIS, A. T.; FILHO, E. B. Ação de extratos das madeiras de ipê, (*Tabebuia sp.* e de itauba (*Mezilaurus sp.*), sobre o cumpim-de-madeira-seca (*Cryptotermes brevis*). *Instituto Biologia*, v. 68, p. 103–106, 2001. Citado na página 37.
- CAMPOS, L. M. et al. Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (*Calendula officinalis*) oleoresin. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 34, n. 2, p. 163–170, jun. 2005. ISSN 08968446. <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844604002864>>. Citado 3 vezes nas páginas 59, 70 e 111.
- CARVALHO, J. R. N. et al. Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 35, n. 3, p. 197–204, 2005. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VMF-4FR8PNY-1/2/55b171ee70d6813671ab7b2e226a0fc1>>. Citado na página 112.
- CASTRO, M. D. Luque de; VALCÁRCEL, M.; TENA, M. T. *Analytical Supercritical Fluid Extraction*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. Citado na página 49.
- CAVALCANTE, R. d. S. et al. Utilização de resíduos da madeira de candeia (*Eremanthus erythropappus* (dc.) macleish) na produção de painés aglomerados com adição de pet. *Ciência FLOrestal*, p. 149–158, 2011. <<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/cienciaflorestal/article/view/2757/1683>>. Citado na página 114.
- CHANG, H.-T. et al. Antifungal activity of essential oil and its constituents from *Calocedrus macrolepis* var. *formosana* Florin leaf against plant pathogenic fungi. *Bioresource technology*, v. 99, n. 14, p. 6266–70, set. 2008. ISSN 0960-8524. <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18206367>>. Citado na página 99.

CHOI, Y. H. Extraction of grape seed oil by supercritical CO₂ and ethanol modifier. *Food Science and Biotechnology*, v. 9, n. 3, p. 174–178, 2000. Citado na página 88.

CÂNDIDO, M. d. S. et al. *Santa Catarina em Números: madeira e moveleiro*. Florianópolis: SEBRAE-SC, 2010. 69 p. <<http://www.sebrae-sc.com.br/scemnumero/arquivo/Madeira-e-Moveleiro.pdf>>. Citado na página 27.

COLEMAN, T.; BRANCH, M. A.; GRACE, A. Optimization Toolbox For Use with MATLAB. 2013. Citado na página 101.

DANIELSKI, L. *Solubilidade das oleoresinas de calêndula (Calêndula officinalis L.) e cavalinha (Equisetum arvense) em CO₂ supercrítico*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Citado na página 50.

DEBENEDETTI, P. G.; REID, R. C. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. *AIChE Journal*, American Institute of Chemical Engineers, v. 32, n. 12, p. 2034–2046, 1986. ISSN 1547-5905. <<http://dx.doi.org/10.1002/aic.690321214>>. Citado na página 29.

FATTORI, M.; BULLEY, N. R.; MEISEN, A. Carbon dioxide extraction of canola seed: oil solubility and effect of seed treatment. *Journal of American Oil Chemical Society*, v. 65, p. 968–974, 1988. Citado na página 42.

FEITOSA, B. d. S. et al. Óleo essencial e Aroma de *Mezilaurus mahuba* (A . Samp.) van der Werff (Lauraceae) Resultados e Discussão. n. Ic, p. 2007, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 99.

FERRAZ, J. B. et al. Perfumes da floresta amazônica: em busca de uma alternativa sustentável. p. 1997–2000, 2004. Citado na página 116.

FERREIRA, S. et al. Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil. *Journal of Supercritical Fluids, The*, v. 14, n. 3, p. 235–245, mar. 1999. ISSN 08968446. <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844698000928>>. Citado na página 46.

FERREIRA, S. R. S. *Extração com dióxido de carbono líquido subcrítico de óleo essencial de pimenta do reino*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP., 1991. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 91.

FILIPPI, R. P. d. CO₂ as a solvent: application to fats, oils and other materials. *Chemistry and Industry*, p. 390–394, 1982. Citado na página 41.

FRANC, L. F. D.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO₂. v. 18, p. 35–47, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 57.

FRANCISCO, J. d. C.; SIVIK, B. Solubility of three monoterpenes, their mixtures and eucalyptus leaf oils in dense carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 23, n. 1, p. 11–19, maio 2002. ISSN 08968446. <[http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446\(01\)00131-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446(01)00131-0)>. Citado na página 46.

GALVÃO, E. L. *Extração de óleo essencial de Cymbopogon*. Tese (Doutorado), 2004. Citado na página 59.

GIDDINGS, J. C. et al. High pressure gas chromatography of nonvolatile species. Compressed gas is used to cause migration of intractable solutes. *Science (New York, N.Y.)*, v. 162, n. 849, p. 67–73, out. 1968. ISSN 0036-8075. <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/5675186>>. Citado na página 47.

GOMES, J.; SAMPAIO, S. Resíduos de serraria viraram briquetes. *Revista da Madeira*, v. 10, n. 56, p. 26–28, 2001. Citado na página 27.

GONZAGA, A. L. *Madeira: uso e conservação*. [S.l.: s.n.], 2006. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.

GRAÇA, J. *Métodos de análise dos produtos florestais. Propriedades físicas e mecânicas*. Lisboa: Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, 2000. Citado na página 79.

GUPTA, R. B.; SHIM, J. J. *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide*. CRC Press, 2007. 909 p. ISBN 9780849342400. <<http://books.google.com.br/books?id=CVHtiNmBmGgC>>. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 46.

HOLLENDER, J. et al. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from polluted soils with binary and ternary supercritical phases. *Journal of Chromatography A*, v. 776, n. 2, p. 233 – 243, 1997. Citado na página 92.

HUANG, Z.; SHI, X.-H.; JIANG, W.-J. Theoretical models for supercritical fluid extraction. *Journal of chromatography*.

- A, Elsevier B.V., v. 1250, p. 2–26, ago. 2012. ISSN 1873-3778. <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22560346>>. Citado na página 59.
- HUANG, Z. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of Baizhu: Experiments and modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier B.V., v. 58, n. 1, p. 31–39, ago. 2011. ISSN 08968446. <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844611001859>>. Citado 3 vezes nas páginas 59, 104 e 110.
- ICIS. *Ethanol Price Report - Chemical pricing information - ICIS Pricing*. 2008. <http://www.icispricing.com/il_shared/chemicals-/SubPage496.asp>. Citado na página 75.
- IMAZON, E. T. do. Boletim de preços de madeira. *IMAZON - Instituto do Homem e Meio Ambiente da Amazônia*, v. 4, 2010. Citado na página 27.
- IMPORTÂNCIA da atividade florestal no Sul. *Revista Referência*, n. 46, p. 12–14, 2009. Citado na página 27.
- JOCHMANN, A. *Extração supercrítica de oleoresina de calêndula (Calendula officinalis)*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC., 2000. Citado na página 65.
- JOSÉ, E. et al. Espécies madeireiras nativas com potencial para introdução em sistemas agroflorestais e silvipastoris do acre. 2004. Citado na página 27.
- KLOCK, U. et al. *Química da madeira*. Curitiba, 2005. Citado na página 37.
- LANG, Q.; WAI, C. M. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies — a practical review. *Talanta*, v. 53, n. 4, p. 771 – 782, 2001. ISSN 0039-9140. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914000005579>>. Citado na página 28.
- LEAL, P. F. et al. Functional properties of spice extracts obtained via supercritical fluid extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, n. 9, p. 2520–2525, 2003. <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf0260693>>. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 88.
- LIM, G.-B. et al. Separation of astaxanthin from red yeast phaffia rhodozyma by supercritical carbon dioxide extraction. *Biochemical*

- Engineering Journal*, v. 11, n. 2–3, p. 181 – 187, 2002. ISSN 1369-703X. <ce:title>YABEC 2001</ce:title>. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X02000232>. Citado na página 92.
- LIMBERGER, R. P. et al. Óleos voláteis de espécies de *Myrcia* nativas do Rio Grande do Sul. *Química Nova*, scielo, v. 27, p. 916 – 919, 12 2004. ISSN 0100-4042. Citado na página 100.
- LIU, S.-H. et al. A parameter control method of evolutionary algorithms using exploration and exploitation measures with a practical application for fitting Sovova’s mass transfer model. *Applied Soft Computing*, v. 13, n. 9, p. 3792–3805, set. 2013. ISSN 15684946. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1568494613001671>. Citado 3 vezes nas páginas 54, 61 e 101.
- LORENZI, H. *Árvores Brasileiras, Manual de identificação e cultivo de plantas no Brasil*. [S.l.: s.n.], 1998. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- MADEIRAS da Amazônia: características e utilização. 1997, 1997. <http://books.google.com.br/books?id=uGbhZwEACAAJ>. Citado na página 33.
- MADY, F. T. M. *Conhecendo a madeira: informações sobre 90 espécies comerciais*. Manaus, 2000. Citado na página 27.
- MARKOM, M. et al. Extraction of hydrolysable tannins from phyllanthus niruri linn.; effects of solvents and extraction methods. *Separation and Purification Technology*, v. 52, n. 3, p. 487–496, 2007. Citado na página 93.
- MARSAL, A. et al. Supercritical CO₂ extraction as a clean degreasing process in the leather industry. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 16, n. 3, p. 217 – 223, 2000. ISSN 0896-8446. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844699000315>. Citado na página 39.
- MARTÍNEZ, J. *Estudo de modelos de transferência de massa na interface sólido-fluido durante processos de extração supercrítica*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002. Citado na página 55.
- MARTINEZ, J. Fitting the Sovová’s supercritical fluid extraction model by means of a global optimization tool. *Computers & Chemical*

Engineering, v. 32, n. 8, p. 1735–1745, aug 2008. ISSN 00981354. <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135407002268>>. Citado 5 vezes nas páginas 42, 56, 61, 79 e 101.

MARTÍNEZ, J. et al. Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 5, p. 1057–1063, 2003. <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie020694f>>. Citado 3 vezes nas páginas 55, 56 e 72.

MATHWORKS. *Matlab Documentation - lsqnonlin*. 2013. <<http://www.mathworks.co.uk/help/optim/ug/lsqnonlin.html>>. Citado na página 101.

MAUL, A. Fluidos supercríticos, situação atual e futuro da extração supercrítica. *Ciência & Desenvolvimento*, n. 11, p. 42–46, 1999. Citado na página 50.

MAUL, A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. Extração por fluido supercrítico. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 5, n. 2, p. 185–200, 1996. Citado na página 38.

MCHUGH, M.; KRUKONIS, V. *Supercritical fluid extraction: principles and practice*. Butterworths, 1986. ISBN 9780409900156. <<http://books.google.com.br/books?id=islTAAAAMAAJ>>. Citado na página 41.

MCHUGH, M.; KRUKONIS, V. *Supercritical fluid extraction: principles and practice*. Butterworths, 1986. ISBN 9780409900156. <<http://books.google.ca/books?id=islTAAAAMAAJ>>. Citado na página 50.

METCALFE, C.; CHALK, L. *Anatomy of the dicotyledons: wood structure and conclusion of the general introduction*. [S.l.: s.n.], 1983. Citado na página 36.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. Supercritical fluid extraction of peach (*prunus persica*) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 51, n. 1, p. 10 – 16, 2009. ISSN 0896-8446. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089684460900268X>>. Citado na página 54.

MIRA, B. et al. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel. effect of operation conditions on the extract

- composition. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 14, n. 2, p. 95 – 104, 1999. ISSN 0896-8446. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844698001119>>. Citado na página 42.
- MODEY, W. K.; MULHOLLAND, D. A.; RAYNOR, M. W. Analytical supercritical fluid extraction of natural products. *Phytochemical Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd., v. 7, n. 1, p. 1–15, 1996. ISSN 1099-1565. <[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1565\(199601\)7:1<1::AID-PCA275>3.0.CO;2-U](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-1565(199601)7:1<1::AID-PCA275>3.0.CO;2-U)>. Citado na página 28.
- MORAIS, S. A. L. d.; NASCIMENTO, E. A. d.; MELO, D. C. Análise da madeira de pinus oocarpa parte i: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore*, p. 461–470, 2005. Citado na página 37.
- MOURA, L. S. d. *Obtenção por extração supercrítica do extrato de funcho (Foeniculum vulgare): determinação das isotermas de rendimento global, de parâmetros cinéticos, e do equilíbrio de fases*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP., 2004. Citado na página 51.
- MUKHOPADHYAY, M. Natural Antioxidants. In: *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*. [S.l.]: CRC Press, 2000. cap. 8, p. 225–248. ISBN 978-1-4200-4169-9. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 53.
- MUKHOPADHYAY, M. Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide. *New York*, CRC Press, jun. 2000. <<http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/9781420041699>>. Citado 3 vezes nas páginas 47, 48 e 81.
- NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. 2nd. ed. Campinas – SP: Editora UNICAMP, 2003. Citado na página 68.
- NGUYEN, K.; BARTON, P.; SPENCER, J. 1991. Citado 3 vezes nas páginas 55, 58 e 72.
- OLIVEIRA, J. T. d. S. et al. Inuência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. *Revista Árvore*, v. 29, p. 819–826, 2005. Citado na página 37.

- OLIVEIRA, M. S. de et al. Compostos voláteis presentes na própolis de *Apis mellifera* coletada em São João de Pirabas, Estado do Pará. *Introdução Conclusões*. n. 1c, p. 2008, 2008. Citado na página 100.
- PANSHIN, A.; ZEEUW, D. C. *Textbook of wood technology: structure, identification, properties and uses of the commercial woods of the United States and Canada*. [S.l.: s.n.], 1980. Citado na página 37.
- PENEDO, P. L. M. *Estudo sobre a potencialidade da extração de produtos naturais utilizando CO₂ supercrítico*. 139 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Citado na página 39.
- PETERS, M.; TIMMERHAUS, K.; WEST, R. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. [S.l.]: McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2002. 1008 p. ISBN 0072392665. Citado na página 73.
- PETTERSEN, R. *The chemical composition of wood*. In: ROWELL, R. (Ed.). *The chemistry of solid wood*. [S.l.: s.n.], 1984. Citado na página 37.
- PIANTINO, C. R. et al. Supercritical CO₂ extraction of phenolic compounds from *baccharis dracunculifolia*. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 47, n. 2, p. 209 – 214, 2008. ISSN 0896-8446. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844608002295>>. Citado na página 54.
- PRADO, I. M. do. *Uso de simulador no estudo de aumento de escala e viabilidade econômica do processo de extração supercrítica de produtos naturais*. 140 p. Tese (Doutorado) — UNICAMP, 2009. <http://www.fea.unicamp.br/alimentarium/ver_documento.php?did=727>. Citado na página 74.
- PROPRIEDADES termofísicas de sistemas fluidos. 2011. <<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>>. Citado na página 66.
- QUEIROZ, F. *Estudo da cinética de extração do óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono líquido*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP., 1993. Citado na página 44.
- RAMSAY, M. E. et al. Processing rice bran by supercritical fluid extraction. *Food Technology*, v. 45, p. 98–104, 1991. Citado na página 49.

RASKIN, I. et al. Plants and human health in the twenty-first century. *Trends in Biotechnology*, v. 20, p. 522–531, 2002. Citado na página 51.

REVERCHON, E.; MARCO, I. D. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 38, n. 2, p. 146 – 166, 2006. ISSN 0896-8446. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844606001008>>. Citado 3 vezes nas páginas 42, 43 e 78.

RODRIGUES, F. A. et al. Flavonóides das folhas de *Mezilaurus vanderwerffii*. *Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, 2008. Citado na página 38.

RODRIGUES, G. Z. J.; GLINSKI, A.; COLLARES, L. Estudo da ação antimicrobiana dos extratos metanólico e diclorometano da *Mezilaurus itauba*. In: . [S.l.: s.n.], 2008. Citado na página 37.

ROSA, P. T.; MEIRELES, M. A. A. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. *Journal of Food Engineering*, v. 67, n. 1-2, p. 235–240, mar. 2005. ISSN 02608774. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.064>>. Citado 4 vezes nas páginas 72, 73, 75 e 112.

RUIZ, P. A. *Extração dos glicosídeos da stévia com fluidos pressurizados*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP., 1999. Citado na página 55.

SALDAÑA, M. D. A.; MAZZAFERA, P.; MOHAMED, R. S. Extração dos alcalóides: cafeína e trigonelina dos grãos de café com carbono supercrítico. *Food Science and Technology (Campinas)*, sciELO, v. 17, p. 371 – 376, 12 1997. ISSN 0101-2061. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 48.

SARTO, C.; SANSIGOLO, A. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft. p. 227–235, 2010. Citado na página 38.

SEABRA, I. et al. High pressure solvent extraction of maritime pine bark: Study of fractionation, solvent flow rate and solvent composition. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier B.V., v. 62, p. 135–148, fev. 2012. ISSN 08968446. <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844611004645>>. Citado na página 93.

SERRA, A. T. et al. Processing cherries (*prunus avium*) using supercritical fluid technology. part 1: Recovery of extract fractions rich in bioactive compounds. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 55, n. 1, p. 184 – 191, 2010. ISSN 0896-8446. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844610002159>>. Citado na página 38.

SHARIATY-NIASSAR, M. et al. Economic evaluation of herb extraction using supercritical fluid. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, v. 15, n. 3, p. 143–148, 2009. ISSN 1451-9372. <<http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=1451-93720903143S>>. Citado na página 73.

SIHVONEN, M. et al. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. *Trends in Food Science & Technology*, v. 10, n. 6–7, p. 217 – 222, 1999. ISSN 0924-2244. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224499000497>>. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 41.

SILVA, R. et al. *Phytochemistry*, v. 22, 1983. Citado na página 38.

SMITH, S. et al. Supercritical-fluid (SCF) treatment – its effect on bending strength and stiffness of ponderosa Pine sapwood. *Wood and Fiber Science*, v. 25, p. 119–123, 1993. Citado na página 51.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO_2 –I. Modelling of extraction curves. *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 3, p. 409–414, 1994. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFK-444G09G-31/2-e8987e7b2cbca62b16b75963a9a7067b>>. Citado 4 vezes nas páginas 55, 59, 70 e 72.

SUPERCritical CO_2 . 2003.

[Http://www.nasa.gov/vision/earth/technologies/harvestingmars_prt.htm](http://www.nasa.gov/vision/earth/technologies/harvestingmars_prt.htm). Último acesso em 30/1/2013. Citado na página 43.

TAYLOR, L. T. *Supercritical Fluid Extraction*. [S.l.]: John Willey & Sons, Inc., 1996. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.

ULRICH, G. *A guide to chemical engineering process design and economics*. Wiley, 1984. <<http://books.google.com.br/books?id=pdVTAAAAMAAJ>>. Citado na página 73.

VALLE, J. M. del; FUENTE, J. C. de la; CARDARELLI, D. A. Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in

- latin america. *Journal of Food Engineering*, v. 67, n. 1–2, p. 35 – 57, 2005. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877404003267>>. Citado na página 46.
- VEIGA, V. F. E.; PINTO, A. C. O. Gênero Copaifera L. *Química Nova*, scielo, v. 25, p. 273–286, 12 2002. ISSN 0100-4042. Citado na página 100.
- YANEZ, R.; DIAZ, A. D. Consideraciones biogenéticas sobre los neolignanos aislados de la corteza de *Mezilaurus itauba*. *Revista Colombiana de Química*, v. 14, p. 65–69, 1985. Citado na página 38.
- YOSHIDA, N. C. et al. Sesquiterpenos das Folhas de *Unonopsis lindmanii* – Annonaceae. v. 2, n. 1c, p. 1–2, 1993. Citado na página 100.
- ZHENG, G.; KENNEY, P.; LAM, L. Sesquiterpenes from clove (*eugenia caryophyllata*) as potential anticarcinogenic agents. *J Nat Prod*, v. 55, n. 7, p. 999–1003, 1992. Citado na página 100.
- ZIBETTI, A. W. *Desenvolvimento de um processo de separação de compostos bioativos de Rosmarinus officinalis*. Tese (Doutorado), 2012. Citado 4 vezes nas páginas 47, 73, 74 e 114.

Apêndices

APÊNDICE A – Dados experimentais das curvas de extração

Tabela 21 – Tempo de extração e rendimento obtido nas curvas de extração

		Rendimento x_o nas curvas de extração										
Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Condições (bar/°C)	100/40	200/40	100/50	200/50	80/45	220/45	150/38	150/52	150/45	150/45		
Tempo (min)	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	90	120
	0,11	0,03	0,10	0,13	0,11	0,24	0,13	0,05	0,25	0,10		
	0,19	0,26	0,20	0,22	0,14	0,45	0,29	0,09	0,33	0,20		
	0,21	0,46	0,29	0,27	0,14	0,58	0,34	0,17	0,48	0,26		
	0,27	0,59	0,31	0,31	0,16	0,71	0,48	0,27	0,63	0,33		
	0,30	0,69	0,39	0,42	0,24	0,87	0,56	0,40	0,71	0,46		
	0,36	0,85	0,43	0,65	0,29	0,97	0,71	0,56	0,84	0,59		
	0,44	0,98	0,47	0,78	0,34	1,13	0,90	0,69	0,89	0,71		
	0,55	1,11	0,57	0,82	0,42	1,23	0,95	0,77	1,01	0,89		
	0,61	1,18	0,64	0,91	0,54	1,31	1,09	0,85	1,09	1,02		
	0,72	1,24	0,72	1,00	0,62	1,42	1,17	0,87	1,22	1,15		
	0,82	1,34	0,80	1,09	0,69	1,46	1,32	0,98	1,29	1,25		
	0,97	1,41	0,88	1,36	0,76	1,70	1,43	1,05	1,33	1,35		