

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos

ELIANE MARIA ZANDONAI MICHIELIN

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM
FLUIDO SUPERCRÍTICO DA OLEORESINA DE
CAVALINHA (*Equisetum arvense*)**

Florianópolis – SC

Maio de 2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM
FLUIDO SUPERCRÍTICO DA OLEORESINA DE
CAVALINHA (*Equisetum arvense*)**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação
em Engenharia de Alimentos como requisito
parcial para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Alimentos.
Área de Concentração: Desenvolvimento de
Processos da Indústria de Alimentos.

ELIANE MARIA ZANDONAI MICHIELIN
Engenheira de Alimentos, 1999.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira

Florianópolis, Maio de 2002.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Sandra Regina Salvador Ferreira que desde o início me incentivou para a realização deste curso, sempre orientando com muito entusiasmo e encorajando nas horas difíceis.

Ao Prof. Haiko Hense pelas orientações técnicas para a realização dos experimentos.

Aos membros da banca examinadora, pelas sugestões e comentários.

Ao Departamento de Química (Prof. Rosendo Augusto Yunes) da UFSC pela realização das análises cromatográficas.

À Louisiane Faccio Verani Bresciani pela ajuda prestada na realização das análises cromatográficas.

À Valquiria Ferreira pela colaboração para a realização deste trabalho.

Ao Daniel Borges pela prontidão e empenho no atendimento.

Aos amigos do LATESC, Cleonice, Leandro, Luanda, Aziza, Tatiana, Elizeu, Alexandre e Abelaine pelo companheirismo e amizade.

À minha Família Landell, Luiza, Pai, Mãe, Zoleide e Fabiana que sempre me apoiaram em todas as etapas, muito obrigada.

Devoção ao Espírito Santo

Ó Espírito Santo, Amor do Pai e do Filho, inspirai-me sempre o que devo pensar, o que devo dizer, como deve dizê-lo, o que devo calar, o que devo escrever, como devo agir. O que devo fazer para obter a vossa glória, o bem dos outros e minha própria santificação. Amém.

Cardeal Verdier

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
NOMENCLATURA	iv
RESUMO	vi
SUMMARY	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. PLANTAS MEDICINAIS	4
3.2. CAVALINHA (<i>Equisetum arvense</i>).....	5
3.2.1. Composição Química.....	6
3.2.2. Aplicações.....	7
3.3. EXTRAÇÃO SUPERCRTICA	7
3.3.1. Fluido Supercrítico.....	9
3.4. SELETIVIDADE E SOLUBILIDADE	11
3.5. PROCESSO DE EXTRAÇÃO	13
3.6. CURVAS DE EXTRAÇÃO	15
3.7. MODELOS MATEMÁTICOS	16
4. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	19
4.1. Considerações para Aplicação do Modelo.....	19
4.2. Modelagem das curvas de extração	19
5. MATERIAIS E MÉTODOS	28
1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
5.1.1. Unidade de extração.....	27

5.1.2. Matéria-prima.....	29
5.2. TESTES EXPERIMENTAIS.....	30
5.3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	30
5.4. ANÁLISE DOS EXTRATOS.....	31
5.5. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULAS.....	32
5.5.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	32
5.5.2. Densidade real e densidade aparente	32
5.5.3. Porosidade do leito.....	33
5.6. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO SOLVENTE.....	33
5.7. ANÁLISE DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO.....	33
5.8. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE.....	34
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
6.1. TESTES EXPERIMENTAIS.....	35
6.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	37
6.2.1. Diâmetro de partícula.....	37
6.3. CURVAS DE EXTRAÇÃO	49
6.3.1. Densidade do Solvente.....	49
6.3.2. Influência da pressão de operação	40
6.3.3. Influência da temperatura de operação	40
6.3.4. Influência da vazão de solvente	42
6.4. COMPOSIÇÃO DA OLEORESINA DE CAVALINHA	43
6.4.1. Influência da temperatura	43
6.4.2. Influência da pressão	45
6.4.3. Influência do tempo de extração	46
6.4.4. Identificação de compostos da oleoresina de cavalinha.....	59
6.5. MÉTODO CONVENCIONAL E EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	53
6.5.1. Rendimento	53
6.5.2. Composição do extrato obtido por extração convencional.....	54
6.6. MODELAGEM DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO	56
6.6.1. Determinação das variáveis do modelo	56
6.6.2. Resultados da modelagem das curvas de extração.....	58
6.7. SELETIVIDADE	62

6.7.1.Cálculo da Seletividade.....	63
7. CONCLUSÕES	65
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
10. ANEXOS.....	74
10.1. CROMATOGRAMAS OBTIDOS DO EXTRATO DE CAVALINHA.....	74
10.2. ESTRUTURA QUÍMICA DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS NA OLEORESINA DE CAVALINHA.....	76
10.3. RESULTADOS DAS CURVAS AJUSTADAS PELO SAS.....	78
10.3.1. Experimento realizado a 120bar, 30°C e 4,59g/min.....	78
10.3.2. Experimento realizado a 200bar, 40°C e 2,84g/min.....	81
10.3.3. Experimento realizado a 150bar, 40°C e 3,71g/min.....	83
10.3.4. Experimento realizado a 120bar, 40°C e 3,92g/min.....	85
10.3.5. Experimento realizado a 150 bar, 30°C e 3,9g/min.....	88
10.4. DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Cavalinha (<i>Equisetum arvense</i>).....	5
Figura 3.2: Diagrama de fase para o dióxido de carbono.....	9
Figura 5.1: Unidade de extração supercrítica.....	27
Figura 5.2: Diagrama esquemático da unidade de extração.....	29
Figura 6.1: Influência da granulometria nas curvas de extração de cavalinha.....	36
Figura 6.2: Influência do TE nas curvas de extração.....	37
Figura 6.3: Fotografia de partículas de cavalinha com aumento de 20 vezes.....	38
Figura 6.4: Fotografia de partículas de cavalinha com aumento de 30 vezes.....	38
Figura 6.5: Curva de extração obtida a 40°C, pressão de 120bar e $Q_{CO_2} = 3,92g/min$, pressão de 150bar e $Q_{CO_2} = 4,53g/min$, pressão de 200bar e $Q_{CO_2} = 4,11g/min$	40
Figura 6.6: Curva de extração a 120bar, 30°C e 4,59g/min, 120bar, 40°C e 3,92g/min, 200bar, 30°C e 3,71g/min e 200bar, 40°C e 4,11g/min.....	41
Figura 6.7: Curva de extração obtida a 200bar, 40°C e vazão de 1,11 e 2,84g/min.....	42
Figura 6.8: Cromatograma obtido a 120bar, 30°C, vazão de 3,1g/min.....	44
Figura 6.9: Cromatograma obtido a 120bar, 40°C, vazão de 4,05g/min.....	44
Figura 6.10: Cromatograma obtido a 120bar, 40°C, vazão de 4.05g/min.....	45
Figura 6.11: Cromatograma obtido a 200bar, 40°C, vazão de 3,2g/min.....	45
Figura 6.12: Primeira fração: 100min.....	46
Figura 6.13: Segunda fração: 100 – 270min.....	47
Figura 6.14: Terceira fração: 270 - 380min.....	47
Figura 6.15: Cromatograma do extrato total: 200bar, 40°C e 3,6g/min.....	48
Figura 6.16: Cromatograma obtido a 120bar, 30°C e 3,12g/min na análise de CG-EM.....	49
Figura 6.17: Cromatograma obtido a 200bar, 40°C e 3,27g/min na análise de CG-EM.....	50
Figura 6.18: Fração molar da composição da oleoresina de cavalinha com o tempo de extração.....	53
Figura 6.19: Cromatograma fração metanol.....	55
Figura 6.20: Cromatograma fração hexano.....	55
Figura 6.21: Dados experimentais e curva gerada pelo modelo: 200bar, 40°C e 2,84g/min.....	59
Figura 6.22: Dados experimentais e curva resultante do modelo para o ensaio 27: 120bar, 40°C e 3,92g/min.....	60
Figura 6.23: Dados experimentais e curva resultante do modelo para o ensaio 29: 150bar, 40°C e 3,71g/min.....	60
Figura 6.24: Dados experimentais e curva resultante do modelo para o ensaio 25: 150bar, 30°C e 3,9g/min.....	61

Figura 6.25: Dados experimentais e curva resultante do modelo para o ensaio 21: 120bar, 30°C e 4,59g/min.....	61
Figura 10.1: Cromatograma obtido a 120bar, 30°C, 3,1g/min e tempo de extração de 100 a 270min.....	74
Figura 10.2: Cromatograma obtido a 200bar, 30°C, 3,7g/min e tempo de extração de 100min.....	74
Figura 10.3: Cromatograma obtido a 200bar, 30°C, 3,7g/min e tempo de extração de 270 a 360min.....	75
Figura 10.4: Cromatograma obtido a 120bar, 40°C, 4,05g/min e tempo de extração de 100 a 270min.....	75
Figura 10.5: Gráfico de ajuste: 120bar, 30°C e 4,59g/min.....	80
Figura 10.6: Gráfico de dispersão.....	80
Figura 10.7: Gráfico de ajuste: 200bar, 40°C e 2,84g/min.....	82
Figura 10.8: Gráfico de dispersão.....	83
Figura 10.9: Gráfico de ajuste: 150bar, 40°C e 3,71g/min.....	84
Figura 10.10: Gráfico de dispersão.....	85
Figura 10.11: Gráfico de ajuste: 120bar, 40°C e 3,92g/min.....	87
Figura 10.12: Gráfico de dispersão.....	87
Figura 10.13: Gráfico de ajuste: 150bar, 30°C e 3,9g/min.....	89
Figura 10.14: Gráfico de dispersão.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1- Caracterização do leito de sólidos.....	39
Tabela 6.2 – Densidade do CO ₂	39
Tabela 6.3: Componentes identificados na oleoresina de cavalinha.....	50
Tabela 6.4 – Classes de compostos não identificados presentes na oleoresina de cavalinha.....	51
Tabela 6.5: Composição da oleoresina (z _i – fração molar) - T ₁ =30°C, T ₂ =40°C, P ₁ =120bar e P ₂ =200bar.....	52
Tabela 6.6 - Rendimento % (g _{soluto} /g _{sólido}).....	54
Tabela 6.7 - Condições de operação das curvas de extração.....	56
Tabela 6.8 : Parâmetros para a aplicação do modelo de transferência de massa.....	58
Tabela 6.9 : Valores de W, M _{CER} e coeficiente de transferência de massa na fase sólida e fase fluida.....	58
Tabela 6.10- Valores de seletividade : (T ₁ =30°C, T ₂ =40°C, P ₁ =120bar e P ₂ =200bar).....	63
Tabela 10.1- Dados experimentais das curvas de extração realizadas a 200bar.....	90
Tabela 10.2- Dados experimentais das curvas de extração realizadas a 120bar.....	91
Tabela 10.3- Dados experimentais das curvas de extração realizadas a 150bar.....	92

NOMENCLATURA

CER – índice referente à etapa de taxa constante de extração;

FER - índice referente à etapa de taxa decrescente de extração;

M_{CER} – taxa de extração na etapa CER, kg/s;

da – densidade aparente, g/cm³;

dr – densidade real, g/cm³;

m_{extr} – massa de extrato obtida pelo modelo relativa a N, kg_{extrato}/ kg_{sólido};

P – massa de soluto de fácil acesso, kg;

h – coordenada axial do extrator, m;

N – massa de sólido inerte, kg;

$J(X,Y)$ – taxa de transferência de massa, kg/m³ s;

k – parâmetro do modelo de Lack;

K – massa de soluto de difícil acesso, kg;

k_{Ya} – coeficiente de transferência de massa da fase fluida, s⁻¹;

k_{Xa} – coeficiente de transferência de massa na fase sólida, s⁻¹;

O – massa de soluto extraível, kg;

P – pressão, bar;

r_o – concentração adimensional da fase sólida considerando o teor inicial de soluto;

t – tempo, s;

t_{CER} – duração da etapa CER, s;

t_{FER} - período de taxa decrescente de extração, s;

Q_{CO2} – vazão de solvente, kg/s;

U – velocidade superficial, m/s;

V – volume, ml;

X – razão mássica de soluto na fase sólida, g/g;

X_k – razão mássica de soluto de difícil acesso, g/g;

X_p – razão mássica de soluto de fácil acesso, g/g;

X_0 – razão mássica de soluto extraível, $g_{\text{solute extraível}}/g_{\text{sólido inerte}}$;

y – razão mássica de soluto na fase solvente, g/g;

Y – concentração normalizada na fase solvente;

Y^* – concentração de equilíbrio, $kg_{\text{extrato}}/kg_{CO_2}$;

Y_{CER} – concentração de soluto na fase solvente na etapa CER, $kg_{\text{extrato}}/kg_{CO_2}$;

Z – parâmetro do período de extração rápida;

z_w – coordenada adimensional da posição entre extração rápida e lenta.

RESUMO

A utilização de fluidos supercríticos na extração de produtos naturais tem se mostrado uma alternativa viável e promissora em relação aos processos convencionais. A extração supercrítica (ESC) com suas vantagens atrativas de atoxicidade, não-inflamabilidade, vem se firmando como uma tecnologia limpa e com isso tem conquistado o interesse de diferentes indústrias. Devido às características da ESC, que permitem a obtenção de produtos de melhor qualidade e sem resíduos químicos, esta técnica de extração vem sendo muito utilizada pela indústria farmacêutica, sendo que nesta área a cavalinha se destaca por apresentar atividade anti-hemorrágica, diurética e anti-inflamatória. O presente trabalho tem como objetivo estudar o processo de extração de oleoresina de cavalinha com CO₂ supercrítico, visando a otimização do processo, isto é, obtenção de maior rendimento. Mediante a avaliação do processo de extração com CO₂ supercrítico, foi verificado o efeito das seguintes variáveis: temperatura, pressão, vazão de solvente, granulometria das partículas, tempo estático e a influência na composição e rendimento de extrato. A densidade do dióxido de carbono supercrítico utilizado como solvente de extração variou de 719,10 a 890,87kg_{solvente}/m³, obtendo-se um rendimento de até 1,1%. As condições de operação utilizadas foram de 30 e 40°C e de 120, 150 e 200bar, para vazões de CO₂ variando de 1,11 a 4,74g/min. A avaliação da composição do extrato de cavalinha na literatura indica que dentre os vários compostos presentes na planta os hidrocarbonetos e flavonóides, parecem ser os responsáveis, pelo menos em parte, pelos consideráveis efeitos apresentados por esta planta e contribuem para justificar seu amplo uso na medicina popular. Assim, a caracterização do extrato obtido em diferentes condições de operação foi realizada através de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, permitindo a identificação de compostos como: difenil carbonato, ácido dodecanóico, ácido 3-Noninoic metil éster, 3,6-dimetil-decano, z-13-octadecenal, heneicosano-11-decil, 17,21-Dimetilheptatriacontano e Eicosano-10-heptil-10-octil. Para avaliar os aspectos cinéticos do processo de extração de oleoresina de cavalinha, foi empregado o modelo de Sovová (1994) e os resultados indicaram que o modelo representou adequadamente os dados experimentais.

SUMMARY

The use of supercritical fluids in the extraction of natural products has been shown as a valuable and promising alternative, related to the conventional processes. The supercritical fluid extraction (SFE) with its attractive advantages of non toxicity and non inflamability considered a clean technology, conquering the interest from different industries. Due to the characteristics of the supercritical fluids, the SFE produces better quality products, without chemical residues, therefore has been used for pharmaceutical industries where the field horsetail present important role with its anti-hemorrhagic, diuretic and anti-inflammatory activity. The objective of the present work is to study the extraction process of the field horsetail oleoresin using supercritical CO₂ as solvent, looking for the process optimization, i.e., the highest yield. Evaluating the supercritical fluid extraction of field horsetail, the following process variables were analyzed: solvent flow rate, particle size diameter (grounded particles), static time and its influence in the oleoresin composition and yield. The density of the carbon dioxide, the extraction solvent, varied from 719.10 to 890.87kg_{solvente}/m³, and the yield was up to 1,1%w/w. The process operational conditions were 30 and 40°C; 120, 150 and 200bar, for the flow rate varying from de 1.11 to 4.74g/min. The evaluation of the oleoresin composition in the literature indicate that, from the various components present in the field horsetail, hydrocarbons and flavonoids seems to be the responsible, at list in part, for the considerable phytoterapic effects presented for the field horsetail, contributing for its use in the popular medicine. Therefore, the characterization of the extract, obtained at different operational conditions of the process was achieved from the gas chromatography-mass spectrometry analyzes, allowing the identification of components like: diphenyl carbonato, acid dodecanoico, acid 3-Nonynoic methyl ester, 3,6-dimethyl-decano, z-13-octadecenal, heneicosano-11-decyl, 17,21-dimethylheptatriacontano e Eicosano-10-heptyl-10-octyl. To evaluate the Kinetic aspects of the extraction process of the field horsetail oleoresin, the SOVOVÁ (1994) model was used and the results indicate good adjust from the model to the experimental data.

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço dos estudos envolvendo produtos naturais, houve um aumento no número de pesquisas motivadas pelas características medicinais observadas em diversas plantas. Entretanto, o desenvolvimento de técnicas de extração alternativas com melhor seletividade e eficiência é necessário. Neste contexto, a extração com fluido supercrítico é uma técnica ambientalmente segura e eficiente para materiais sólidos, intensamente estudada para separação de compostos ativos de plantas medicinais (LANG & WAY 2001).

A extração com fluido supercrítico explora as propriedades dos solventes acima de seus pontos críticos para extrair componentes a partir de uma matéria-prima. Devido as crescentes restrições feitas à maioria dos solventes usados nos métodos tradicionais de destilação e extração, a extração supercrítica tem conquistado o interesse da indústria de alimentos, farmacêutica e de cosméticos (SILVA et al., 1997).

Uma das grandes vantagens da extração com fluido supercrítico é permitir o processamento de materiais a baixas temperaturas, o que é especialmente adequado quando compostos termossensíveis estão presentes. Dessa forma, evita-se a degradação desses compostos, que é um problema duplamente prejudicial: os produtos degradados comprometem a qualidade do produto final e geram rejeitos industriais indesejáveis que precisam ser tratados antes de eliminados.

A extração com fluido supercrítico pode ser operada sob uma ampla faixa de condições (temperatura e pressão de operação e conseqüentemente densidade do solvente) para extrair seletivamente os produtos desejados com melhores características funcionais e nutricionais.

Do ponto de vista industrial, a otimização de operações com fluidos supercríticos, que geralmente envolvem o contato de uma fase sólida com um fluido supercrítico, requer o conhecimento dos aspectos termodinâmicos (solubilidade e seletividade) e dos aspectos cinéticos (taxa de transferência de massa) do processo. Os aspectos termodinâmicos definem a máxima concentração de soluto obtida na fase supercrítica, como função das condições de operação (temperatura e pressão do solvente) e da composição da fase condensada, e os aspectos cinéticos representam a descrição e, eventualmente, a predição da taxa na qual o soluto é transferido da fase condensada para a fase supercrítica (DEBENEDETTI & REID, 1986).

A utilização de plantas para fins medicinais é tão antiga quanto a própria humanidade. As comunidades primitivas utilizavam empiricamente as propriedades curativas das plantas, transmitindo e acumulando seus conhecimentos de geração em geração.

As plantas medicinais são importantes fontes naturais de medicamentos, as quais tem servido ao longo dos anos de suporte para a obtenção de novos fitofármacos.

A cavalinha (*Equisetum arvense*) é uma planta medicinal com inúmeras propriedades de interesse farmacológico, apresentando atividade anti-hemorrágica, diurética, cicatrizante, muito usada no tratamento de gota, osteoporose, edemas, etc (BRAGA & CARVALHO, 2001).

Este trabalho tem como objetivo estudar a extração supercrítica de oleoresina de cavalinha empregando-se dióxido de carbono 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-EM).

Foi aplicado o modelo de transferência de massa descrito por SOVOVÁ (1994) para correlacionar as curvas de extração obtidas experimentalmente e determinar os coeficientes de transferência de massa na fase fluida e na fase sólida.

Sendo assim este trabalho está estruturado em capítulos. No capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre fluidos supercríticos tratando de suas propriedades e de sua utilização na extração de produtos naturais a partir de matrizes vegetais. São encontradas também informações a respeito dos fenômenos de transferência de massa e sobre modelos matemáticos apresentados na literatura, bem como informações sobre a cavalinha e suas propriedades. No capítulo 4 é apresentado o modelo matemático de transferência de massa apresentado por SOVOVÁ, discutindo-se a sua formulação, as hipóteses consideradas e o equacionamento resultante. No capítulo 5 é apresentado os materiais e métodos utilizados, detalhes sobre o equipamento e sobre a realização dos experimentos de extração executados e das análises de caracterização do extrato. No capítulo 6, são apresentados e discutidos os resultados experimentais e os resultados obtidos com o modelo matemático e finalmente no capítulo 7 encontram-se as conclusões do estudo da oleoresina de cavalinha.

2. OBJETIVOS

O processo de extração supercrítica de oleoresina de cavalinha (*Equisetum arvense*) empregando CO₂ como solvente, tem como objetivos:

- Avaliação das condições experimentais (temperatura, pressão e vazão de solvente) para a extração de oleoresina de cavalinha;
- Determinação do perfil de composição do extrato obtido em diferentes condições de operação;
- Observação da seletividade do processo em relação à densidade do CO₂;
- Estudar a cinética do processo de extração empregando o modelo matemático descrito por SOVOVÁ (1994);
- Comparação entre processo de extração convencional e extração supercrítica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PLANTAS MEDICINAIS

O homem sempre procurou na natureza a cura de seus problemas de saúde e sua busca por hábitos mais saudáveis trouxe a revalorização da natureza e terapias à base de plantas medicinais. Essa tendência mundialmente manifestada tem levado a um aumento progressivo na produção e consumo de medicamentos fitoterápicos e produtos afins, como chás de plantas, complementos alimentares e “produtos naturais” em geral (ZAUPA et al., 2000).

As novas estratégias utilizadas para a obtenção de novos fármacos incluem estudos envolvendo produtos naturais usados na medicina folclórica, a maioria dos quais derivados de plantas. Como consequência, novas substâncias foram e estão sendo isoladas, muito freqüentemente, de plantas e animais e, sua importância atinge um estado de arte imprescindível na busca de novos medicamentos que melhor atendam as demandas. Nesse particular, a medicina tropical tem papel fundamental em países como o Brasil (MONTANARI, 1995).

O consumo de medicamentos fitoterápicos tem aumentado consideravelmente nas últimas duas décadas, tanto nos países industrializados, como naqueles em desenvolvimento. Paralelamente, observa-se um interesse crescente das grandes indústrias farmacêuticas internacionais pelo mercado de medicamentos fitoterápicos, o que poderá ser importante para o surgimento de estudos científicos que comprovem sua eficácia, segurança e qualidade (CALIXTO, 2001).

Entre as várias razões que propiciaram o crescimento do mercado internacional, e o interesse da população pelos medicamentos fitoterápicos, podem ser mencionados: 1) a preferência dos consumidores por terapias naturais; 2) a preocupação em relação aos efeitos colaterais frequentemente observados com os medicamentos sintéticos e a crença errônea de que os medicamentos fitoterápicos não possuem efeitos colaterais; 3) a existência de estudos científicos para alguns produtos fitoterápicos comprovando sua eficácia clínica, segurança, bem como a melhoria do controle de qualidade dos mesmos; 4) a tendência para automedicação e a preferência da população pelos tratamentos preventivos; e 5) menores custos para o consumidor dos medicamentos fitoterápicos (CALIXTO, 2001).

3.2. CAVALINHA (*Equisetum arvense*)

A cavalinha (*Equisetum arvense*) pertence à família das Equisetaceae, e compõe o gênero *Equisetum*, planta muito conhecida e difundida pelo mundo, principalmente no hemisfério norte (VEIT et al., 1995). As diversas espécies de cavalinha, do grande grupo das plantas Criptogâmicas, constituem o que se poderia chamar de verdadeiros fósseis vivos, de um período de 325 milhões de anos. São aproximadamente 15 espécies catalogadas como tal e diversos híbridos compondo o gênero *Equisetum* (BUCHAUL, 2001).

Todas as plantas do gênero *Equisetum*, especialmente as híbridas, apresentam uma morfologia extremamente variável e a sua identificação pode ser particularmente difícil (VEIT et al., 1995).

São plantas desprovidas de folhas e flores, constituídas basicamente de um rizoma alongado que emite talos aéreos de cor verde acinzentada, os quais são subdivididos por vários nós em todo o seu comprimento, e que vão reduzindo seu diâmetro da base para o ápice. Esses talos, do ponto de vista visual, são a parte mais representativa da planta, e podem emitir muitas ramificações a partir de cada nó (BUCHAUL, 2001). A Figura 3.1 apresenta duas fotografias de cavalinha, permitindo a observação dos talos aéreos ramificados.



Figura 3.1: Cavalinha (*Equisetum arvense*) (www.css.msu.edu).

3.2.1. Composição Química

A presença de flavonóides, ésteres de ácido cafeico e estirilpironas justifica o grande potencial fitoterápico apresentado pela cavalinha, contendo grande concentração de flavonóides e ésteres de ácido cafeico nas partes aéreas da planta, enquanto nas raízes são encontrados principalmente ésteres de ácido cafeico e estirilpironas (BECKERT et al., 1997). Nos últimos anos, o interesse pelas propriedades farmacológicas e bioquímicas dos flavonóides tem crescido bastante, principalmente pela sua atividade anti-inflamatória, e por reduzir o risco de doenças cardiovasculares e câncer (NUUTILA & KAMMIOVIRTA, 2002).

VEIT et al., (1994) estudaram a extração de *Equisetum arvense* empregando metanol como solvente e identificaram alguns componentes como: flavonóides e flavonas glicosilados derivados da quercetina, luteolina, estirilpironas, derivados do ácido tartárico e cafeico, ácido clorogênico entre outros.

BUCHAUL, (2001) relata os principais constituintes químicos presentes na cavalinha:

- ácido sílico (10-15%), fonte de silício e compostos hidrossolúveis de sílica;
- compostos inorgânicos: Ca, Mg, Na, F, Mn, Si, S, P, Cl e K: cerca de 2,1 a 2,9%;
- flavonóides: isoquercetina, equisetrina, canferol e galutenina, fitosterol;
- triglicerídeos: ácido oléico, esteárico, lenoléico e linolênico;
- alcalóides: metosapiridina, nicotina, palustrina e palustrinina;
- ácidos orgânicos: ácido gálico, málico, oxálico;
- saponinas: equisotonina 1 a 5%;
- pequena quantidade de óleos;
- substâncias amargas;
- vitamina C;
- taninos.

FERREIRA (2001) realizou um estudo químico e avaliou o potencial antioxidante da *Equisetum arvense* utilizando metanol, hexano e acetato de etila como solventes. Foi verificado que o extrato obtido apresenta compostos bioativos e também a presença de substâncias sequestradoras dos radicais hidroxila e superóxidos (atividade antioxidante). Embora a *Equisetum arvense* tenha exibido um interessante perfil farmacológico, foram isolados apenas dois esteróides (β -sitosterol e estigmasterol) devido à complexidade dos compostos presentes na planta.

3.2.2. Aplicações

Do ponto de vista farmacológico, o que mais chama a atenção na cavalinha são os teores de minerais, em especial do silício, na forma de ácido silícico, que lhe conferem as principais propriedades reconhecidas: diurética, adstringente e regeneradora de tecidos. Glicosídeos flavônicos, saponinas, ácido gálico, potássio e sílica são os principais responsáveis pela ação diurética e remineralizante, que permitem a eliminação de substâncias tóxicas (BRAGA & CARVALHO, 2001).

Em fitoterapia a cavalinha é utilizada nos tratamentos de artrose, reumatismo, gota e edemas sob a forma de chá ou infusão. Sua ação remineralizadora repõe minerais e oligoelementos no organismo, sendo indicada nos tratamentos de unhas quebradiças, consolidação de fraturas e retardo no crescimento, entre outros. A ação adstringente dos taninos e o teor de ácido silício lhe permitem ainda um magnífico efeito anti-hemorrágico, e de reforço nas estruturas dos tecidos conjuntivos (tendões e cartilagens) e sobre as paredes das artérias (BUCHAUL, 2001).

3.3. EXTRAÇÃO SUPERCRTICA

A crescente preocupação dos consumidores com o uso de substâncias sintéticas na indústria de alimentos, interessantes pesquisas na área de processamento de biomateriais e o controle a poluição adotado pelos governos e ambientalistas internacionais tem contribuído para o desenvolvimento de tecnologias limpas. Uma tecnologia limpa muito difundida é a extração com fluido supercrítico (ESC), que é uma aplicação potencial na área de produtos naturais intensamente investigada durante as duas últimas décadas (ARAÚJO et al., 2000).

A extração de produtos naturais utilizando gases densos como solventes vem sendo estudada há alguns anos pela comunidade científica. Esse processo apresenta-se como uma alternativa para a obtenção de compostos de alto valor agregado com elevado grau de pureza, sem a necessidade de uma etapa adicional para a remoção de solventes, como é comum nos processos convencionais (RIZVI et al., 1986).

O maior problema relativo à extração com solventes orgânicos caracteriza-se pela dificuldade de remoção total dos resíduos de solventes presentes nos extratos. Na maioria das situações, tanto para fins sensoriais quanto farmacológicos, o solvente residual pode ser indesejável

devido à sua toxicidade, à sua capacidade reagente ou mesmo pela interferência no sabor e aroma do extrato obtido (MAUL, 1999).

Uma vantagem da ESC é a possibilidade de fácil recuperação do solvente supercrítico após o processo de extração, apenas pelo ajuste de pressão e/ou temperatura, podendo o mesmo ser continuamente reciclado. Isto elimina uma das etapas mais dispendiosas dos processos de extração convencionais que é a separação entre produto extraído e solvente orgânico.

A extração supercrítica de produtos a partir de matrizes sólidas é uma aplicação bastante difundida pelo mundo, podendo-se citar a extração de princípios aromáticos de especiarias, remoção de nicotina do tabaco, obtenção de diversos insumos farmacêuticos, óleos essenciais de frutas e sementes, dentre vários outros produtos. Na área química, várias aplicações em larga escala relacionadas à formulação de tintas vêm sendo desenvolvidas, onde a dissolução em CO₂ supercrítico reduz a viscosidade da tinta, permitindo assim uma redução de (30 a 60%) na concentração de solvente orgânico. Outras aplicações que vêm mostrando crescente desenvolvimento incluem o tingimento de fibras têxteis (buscando a redução da emissão de efluentes líquidos), a extração de contaminantes do solo (metais pesados e pesticidas) (PERRUT, 2001).

Uma comparação entre a destilação e a extração com fluido supercrítico em termos de rendimento e qualidade do extrato obtido foi apresentada por MAROTO et al., (2002) para a obtenção de óleo essencial de três espécies diferentes (orégano, manjerição e hortelã). A extração supercrítica resultou em maior rendimento e menor tempo de processo e por não ocorrer degradação térmica do extrato nem a contaminação deste com o solvente, as características naturais do extrato fresco foram preservadas.

Nas duas últimas décadas numerosos artigos técnicos e científicos relatando aplicações da ESC para extração de óleos essenciais, oleoresinas e outros materiais aromáticos de muitas matrizes vegetais foram desenvolvidos. Nos últimos anos a ESC foi usada para obter óleos vegetais de sementes de amêndoa (MARRONE et al., 1998), palma (CORRÊA et al., 2001), oliva (ESQUÍVEL et al., 1999), óleo essencial de pimenta-do-reino (FERREIRA; FERREIRA et al.; 1996, 1999), coentro (ILLÉS et al., 2000), oleoresina de calêndula (JOCHMANN; DANIELSKI, et al.; 2000, 2001a), oleoresina de cavalinha (FERREIRA et al.; MICHIELIN et al.; 2001, 2001). Outros estudos foram desenvolvidos para a recuperação de substâncias valiosas de diferentes extratos, como a extração de antioxidantes do farelo de arroz (SARMENTO et al., 2001), recuperação de carotenóides e lipídios da polpa de buriti (FRANÇA et al., 1999), extração dos

glicosídeos da stévia (YODA, 2001) dentre outros. Estes estudos avaliaram parâmetros cinéticos, termodinâmicos, modelagem do processo de transferência de massa ou a composição química dos extratos.

3.3.1. Fluido Supercrítico

Fluidos supercríticos são definidos como qualquer substância mantida acima da sua temperatura e pressão crítica. A temperatura crítica (T_c) é a temperatura mais alta, na qual o gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão. A pressão crítica (P_c) é a pressão mais elevada, na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura do líquido. Acima da pressão crítica, as propriedades do líquido e do gás se tornam idênticas, e este gás, altamente denso, é denominado fluido supercrítico (ARAÚJO, 1999). A Figura 3.2 mostra um diagrama de fases, onde as regiões de gás, sólido, líquido e fluido supercrítico são apresentadas para o CO_2 puro.

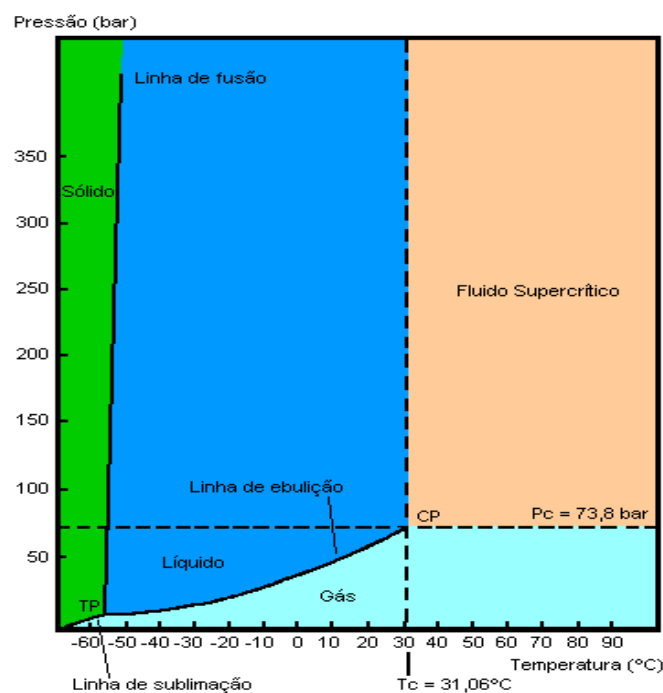


Figura 3.2: Diagrama de fase para o dióxido de carbono (SANDERS, 1993).

A densidade de um fluido supercrítico pode ser mudada pela variação da pressão aplicada sobre o fluido. Assim, um fluido supercrítico pode ter a densidade que oscila entre aquelas exibidas pelos gases até valores típicos dos líquidos, quando o fluido é comprimido a altas temperaturas. As propriedades físicas de um fluido supercrítico são intermediárias entre um gás e um líquido típicos.

Por exemplo, a de dissolver uma variedade de materiais, exatamente como fazem os líquidos convencionais, mas com o poder de penetração dos gases. Como consequência, a extração com fluido supercrítico é um processo rápido e eficiente (MAUL, 1999).

Os fluidos supercríticos apresentam viscosidade baixa como a de um gás, alta densidade como os líquidos e difusão intermediária entre gases e líquidos, variando com a sua densidade. São prontamente adaptáveis a muitas separações difíceis, não somente por permitir a separação de materiais instáveis termicamente, a baixas temperaturas, mas também devido a alta compressibilidade e solubilidade exponencial, e ainda efetuar separações com pequenas variações de pressão (SILVA et al., 1997).

Estas características fazem com que os fluidos supercríticos tenham maiores taxas de transferência de massa, no processo de extração de um soluto, do que as operações convencionais, que empregam solvente orgânico (MAUL, 1999).

Em alimentos e produtos farmacêuticos, o dióxido de carbono (CO_2) é o fluido mais utilizado como solvente, seja como fluido supercrítico ou líquido subcrítico, uma vez que suas características se assemelham a de um solvente ideal (FERREIRA, 1996).

O CO_2 apresenta as seguintes vantagens :

- Temperatura crítica de $31,04^\circ\text{C}$: as extrações podem ser conduzidas a uma temperatura suficientemente baixa para não ofender as propriedades organolépticas e químicas dos extratos;
- Pressão crítica de 73,8bar: é fácil de obter e trabalhar em um processo de produção industrial com baixo custo de compressão;
- Inerte: Não oferece riscos de reações secundárias, como oxidações, reduções, hidrólises e degradações químicas;
- Seguro: O dióxido de carbono é um material inofensivo, não explosivo, não poluente, e não tóxico;
- A polaridade do gás carbônico está próxima àquela do pentano e do hexano, solvente apolares comumente usados em extrações tradicionais por solventes;
- Versátil: Os parâmetros de extração do CO_2 supercrítico podem ser modificados facilmente pela adição de pequenas quantidades de outros produtos, chamados de cossolventes, polares ou apolares, como a água e o etanol, e também pela seleção das condições de temperatura e pressão específicas. Essas opções adicionam flexibilidade e permitem a adequação de condições de extração para as necessidades específicas dos produtos a serem extraídos e ao produto final desejado.

O dióxido de carbono supercrítico é essencialmente um solvente não-polar, e seu poder solvente varia consideravelmente com a densidade. Portanto, permite extrair grande variedade de substâncias, dependendo da pressão aplicada (ARAÚJO, 1999).

Este solvente pode extrair facilmente compostos lipofílicos, como hidrocarbonetos, éteres, ésteres, cetonas, substâncias polares, como açúcares, aminoácidos, glicosídeos, e proteínas (MAUL, 1999).

Há outros gases que também têm propriedades solventes interessantes no seu estado supercrítico. Entretanto, por razões de custo, perigo de explosão, toxicidade, inflamabilidade e propriedades físicas adversas, poucos são usados comercialmente (MAUL, 1999).

3.4. SELETIVIDADE E SOLUBILIDADE

O conhecimento das propriedades termodinâmicas, como solubilidade e seletividade e propriedades de transporte, como taxa de transferência de massa, é fundamental para o projeto e ampliação da escala de processos a alta pressão. A solubilidade é um parâmetro de grande relevância na determinação das condições de operação enquanto que a seletividade permite a obtenção de informações acerca da qualidade e composição dos extratos (FERREIRA et al., 1999).

A seletividade do solvente por determinados componentes presentes na mistura (soluto) pode ser variada, mudando-se a temperatura e a pressão dentro da região supercrítica.

Em processos com solventes supercríticos, o grande potencial para a transferência de massa é determinado pela diferença no estado de equilíbrio.

A condição de equilíbrio fornece informações sobre (BRUNNER, 1994):

- a capacidade do solvente supercrítico de dissolver substâncias no equilíbrio termodinâmico;
- a composição em equilíbrio na fase líquida;
- a seletividade do solvente (habilidade do solvente em dissolver seletivamente um ou mais compostos);

A seletividade é expressa pelo fator de separação α definido como:

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde: $\alpha_{i,j}$ é o fator de separação, x_i e x_j são as concentrações de equilíbrio do componente i e j na fase sólida, em fração molar e y_i e y_j são as concentrações em equilíbrio do componente i e j na fase solvente, em fração molar.

Em um processo de extração em leito fixo, a etapa inicial das curvas de extração (ver seção 3.6) se caracteriza por uma concentração constante de soluto na fase solvente. O valor dessa concentração pode variar, sendo influenciado pela vazão de solvente. A solubilidade é um dado de equilíbrio que representa a máxima concentração de soluto na fase solvente e é obtida experimentalmente a partir da inclinação da etapa de taxa constante de extração. Assim, para a obtenção da solubilidade em processos de extração em leito fixo a vazão de solvente deve ser tal que permita a saturação do solvente com o soluto de interesse (BRUNNER, 1994).

O conhecimento do equilíbrio de fases a alta pressão passa necessariamente pela determinação da pressão, temperatura e composição das fases em equilíbrio. A consequência natural desta etapa é correlacionar acuradamente os dados experimentais através de modelos termodinâmicos, permitindo a interpolação de dados para outras condições (MELO et al., 1997).

A solubilidade do substrato no fluido supercrítico é função da densidade do solvente e da pressão de vapor de soluto. Ao se percorrer uma isoterma com o aumento de pressão, a densidade do solvente aumenta enquanto a pressão de vapor diminui. Por outro lado, se aumenta-se a temperatura isobaricamente ocorre diminuição da densidade do solvente e aumento da pressão de vapor do soluto. Os efeitos antagônicos destes parâmetros ocasionam uma inversão da curva de solubilidade, fenômeno conhecido como retrogradação ou condensação retrógrada. A inversão das curvas de solubilidade é resultado da predominância de um dos fatores acima citados (McHUNG & KRUKONIS, 1986).

Poucos dados de solubilidade de compostos orgânicos em CO_2 supercríticos estão disponíveis na literatura e por isso a solubilidade destes compostos em CO_2 líquido é, às vezes, utilizado como guia para as solubilidades supercríticas. Para um dado soluto, a solubilidade nos estados líquido e supercrítico é freqüentemente da mesma ordem de grandeza. Esta informação pode servir como um ponto de referência pois um composto solúvel em CO_2 líquido, muito raramente é insolúvel em CO_2 supercrítico (SILVA et al., 1997).

FERREIRA, (1996) determinou experimentalmente a solubilidade do óleo de pimenta-do-reino em CO_2 supercrítico para um processo de extração em leito fixo. Foi utilizado o método dinâmico para cada condição de temperatura e pressão, considerando-se a etapa de taxa constante de extração (CER), das curvas obtidas a partir de dados experimentais. O tempo de contato entre o

solvente e o sólido foi longo o suficiente para garantir que a concentração obtida na etapa de taxa constante representasse a solubilidade.

DANIELSKI, (2002) determinou a solubilidade da oleoresina de calêndula (*Calêndula officinalis L.*) e cavalinha (*Equisetum arvense*) em CO₂ supercrítico nas condições de 20, 30 e 40°C e de 120, 150 e 200bar. Os dados de solubilidade foram obtidos pelo método dinâmico, com a vazão de solvente variando de 0,79 a 4,15g/min de forma a garantir a saturação do solvente com o soluto. Os resultados mostraram que a solubilidade aumenta com a pressão e a temperatura. Os valores de solubilidade variaram de $1,07 \times 10^{-4}$ a $5,23 \times 10^{-4}$ (goleoresina/gCO₂).

3.5. PROCESSO DE EXTRAÇÃO

A extração de solutos presentes em sólidos, com o emprego de gases pressurizados, consiste na solubilização e posterior separação da mistura soluto/ solvente. Durante o processo de extração o solvente supercrítico escoava através de um leito fixo, constituído de partículas sólidas, dissolvendo os componentes solúveis. O esgotamento do sólido ocorre na direção do escoamento, enquanto a massa de extrato na fase solvente aumenta na mesma direção. O solvente, alimentado no extrator, atravessa o leito fixo e carrega consigo o soluto, que na saída do extrator, é precipitado através da simples expansão do solvente (BRUNNER, 1994).

Os fatores determinantes do processo de extração são o poder de solubilização e seletividade do solvente com relação aos componentes de interesse, e a capacidade de difusão destes no fluido. Outro fator determinante do processo é a distribuição das substâncias extraíveis no substrato sólido. As substâncias podem estar adsorvidas no material inerte, dentro dos poros ou nas células da matéria-prima. Cada uma destas diferentes distribuições tem alguma influência sobre o curso da extração. Além disso, o material sólido pode consistir de partículas de diferentes tamanhos e forma, formando uma matéria-prima heterogênea (BRUNNER, 1994).

BRUNNER, (1994) cita que a razão de solvente, definida como a razão entre a vazão mássica de solvente e a massa de sólidos, é um dos fatores mais relevantes para o processo de extração. O aumento da vazão mássica de solvente para uma quantidade fixa de sólidos pode resultar em uma redução da carga do solvente, devido a um menor tempo de residência. No entanto, devido à maior vazão, a velocidade de extração tende a aumentar até um valor máximo a partir do qual pode sofrer um declínio.

A resistência à transferência de massa no interior das partículas sólidas muitas vezes é dominante no processo. Para reduzi-la e, conseqüentemente, aumentar o rendimento de extração, usa-se reduzir o tamanho das partículas de modo a aumentar a área de contato sólido/solvente e diminuir a distância que o soluto deve percorrer no interior da partícula porosa. Partículas grandes fornecem espaços para que o solvente flua entre as diferentes capas de partículas. Pequenas partículas são, aproximadamente, lâminas achatadas, formando capas densas, as quais não permitem a formação de canais para o escoamento de fluidos. A redução da granulometria do sólido não pode ser realizada indefinidamente, pois partículas muito pequenas podem formar aglomerados e interromper a passagem do solvente pelo leito (BRUNNER, 1994).

GOODARZANIA & EIKANI (1998) realizaram um trabalho de modelagem e simulação do processo de extração supercrítica de óleo essencial de alecrim, manjericão, manjerona e cominho, visando avaliar a influência de diferentes parâmetros como tamanho de partícula e taxa de fluxo. As curvas de extração mostraram que partículas de tamanho pequeno conduzem a maior extração de óleo e que o rendimento aumenta com a taxa de fluxo, mas nenhum rendimento apreciável é alcançado através do incremento do fluxo além de certos valores.

SOVOVÁ et al., (1994b) estudaram o efeito da moagem de sementes de uva sobre a taxa de extração do óleo e demonstraram que a redução do tamanho de partícula não só aumenta a área superficial como também libera o soluto do interior das sementes implicando em um aumento da taxa de extração. Ao final da extração as curvas para partículas menores atingiram maiores rendimentos.

MIRA et al., (1999) avaliaram os efeitos das condições de operação na composição do óleo essencial da casca de laranja. O tamanho das partículas variou de 0,1 a 10mm, os autores verificaram que para partículas menores que 2mm a extração se processa mais rapidamente. A taxa de extração diminui com o aumento do tamanho de partícula devido a resistência a difusão intrapartícula, isto foi evidenciado para partículas entre 5 e 10mm onde a resistência interna foi muito significativa.

3.6. CURVAS DE EXTRAÇÃO

As curvas de extração são determinadas pela massa total de óleo extraído como função do tempo de extração. De acordo com a literatura as curvas de extração são em geral divididas em três etapas (FERREIRA & MEIRELES, 2001a):

- 1) etapa de taxa de extração constante (CER): onde a superfície externa das partículas está completamente coberta de óleo, predomínio da transferência de massa devido à convecção na fase fluida;
- 2) etapa de taxa de extração decrescente (FER): onde aparecem falhas na camada superficial de óleo que cobre as partículas, tanto os efeitos convectivos na fase fluida quanto os difusionais na fase sólida determinam a velocidade do processo;
- 3) etapa de taxa de extração controlada pela difusão no sólido: predomínio do fenômeno difusional.

As curvas de extração são obtidas através da seguinte relação:

$$m_{extr} = Q_{CO_2} \int_0^{t_{TOTAL}} y(t) dt \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde: m_{extr} é a massa de extrato obtida em kg, Q_{CO_2} é a vazão de solvente em kg/s, t é o tempo em s e $y(t)$ é a concentração de soluto na fase solvente em kg.

3.7. MODELOS MATEMÁTICOS

A extração de solutos presentes em uma matriz sólida, obtida de plantas medicinais, por exemplo, envolve uma fase sólida e uma fase fluida. Essa fase fluida compreende o fluido pressurizado e os solutos nele dissolvidos. A transferência de massa acontece entre essas duas fases e é representada por um balanço de massa para as substâncias transferidas e pelas relações de equilíbrio para a transferência de massa na interface entre as fases, sendo que os parâmetros de operação e as condições do pré-tratamento do sólido controlam o processo (BRUNNER, 1994).

O processo deve ser modelado como um sistema heterogêneo composto por duas fases. A extração pode ocorrer em duas etapas: uma de taxa constante de extração (CER), e outra de taxa decrescente de extração, limitada pela resistência interna à transferência de massa. Considerando-se

a estrutura porosa da matriz vegetal, é comum que a resistência interna à transferência de massa seja um fator importante no processo, se não decisivo (BRUNNER, 1994).

O processo de extração depende das condições de operação como temperatura, pressão, vazão de solvente, morfologia do material, tratamento prévio da matriz sólida porosa e das propriedades físicas do leito fixo como a porosidade, distribuição e tamanho de partícula, conteúdo inicial de soluto na matriz sólida e altura do leito fixo. Por isso uma grande variedade de parâmetros do processo tem sido considerados para a modelagem de extração de substratos sólidos especialmente produtos naturais onde o extrato é uma mistura complexa de substâncias com diferentes solubilidades no solvente gasoso e interação entre soluto/sólido (CORRÊA et al., 2001).

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).

RERVERCHON et al., (2000) estudaram a extração de óleo de semente de rosa, em diferentes condições de operação (temperatura e pressão) e diferentes tamanhos de partícula, aplicaram um modelo matemático baseado em balanços de massa diferencial para a descrição do processo, assumindo que o fenômeno de transferência de massa é simples e que o sistema poderia ser descrito como pseudo-binário (CO_2 + soluto), a concentração na fase fluida depende do tempo de extração e da coordenada axial do extrator. A microestrutura das sementes foi avaliada e demonstrou ser de fundamental importância na modelagem do processo de extração.

ROY et al., (1996) empregaram o modelo do encolhimento do núcleo central das partículas para modelar as curvas de extração do óleo de gengibre. O modelo considera a difusão intra partícula e a dispersão axial na fase fluida, com o objetivo de prever o comportamento das curvas ao longo de todo o processo. O modelo considera que a partícula contém óleo tanto na superfície externa, quanto no núcleo central. O óleo contido no núcleo era extraído durante o processo pelo solvente e conduzido através da região porosa da matriz sólida situada entre o núcleo e a superfície da partícula. O transporte do soluto, da fase sólida para a fase fluida, ocorre através de um filme externo à partícula, associado a resistência à transferência de massa. O processo é transiente, já que o núcleo que contém o óleo reduz-se com o tempo de extração. O modelo representou bem as curvas de extração para o óleo de gengibre, contudo este pode ser aplicado somente para partículas de tamanho grande, e o óleo da região porosa é desprezado.

SPRICIGO (1998) aplicou o modelo do núcleo retrátil para a extração do óleo essencial de noz moscada com gás denso. Com a intenção de tornar o modelo aplicável para qualquer tamanho

de partícula e evitar os problemas encontrados por ROY et al. (1996) , foi proposta a inclusão da região porosa no balanço de massa realizado para o cálculo do raio do núcleo retrátil. Além disso foi proposta uma alteração da condição de contorno na superfície do núcleo de óleo com a exaustão do mesmo, passando-se de uma condição de saturação para uma condição de simetria no centro da partícula. O modelo proposto foi capaz de prever o comportamento das curvas de extração em todas as suas etapas e para todas as granulometrias de partículas utilizadas, caracterizando um avanço com relação ao modelo proposto por ROY et al., (1996).

BRUNNER (1994) propôs um modelo mais complexo, considerando dispersão axial na fase fluida e uma relação de equilíbrio na interface sólido/solvente (isoterma de adsorção). O balanço de massa para a fase sólida assumia que esta era uniforme e que o extrato estava igualmente distribuído em todo o material. Fenômenos de transporte como difusão nos poros e difusão no sólido foram incluídos no coeficiente de difusão efetiva. Este modelo foi utilizado para representar dados experimentais, obtidos em laboratório, na extração de teobromina a partir de cascas de semente de cacau. Para tal, os parâmetros dispersão axial, coeficiente de difusão-efetiva e coeficiente de transferência de massa foram ajustados às curvas experimentais. Com os valores obtidos o modelo representou bem os resultados das extrações realizadas em uma planta piloto.

SOVOVÁ (1994) apresentou uma modelagem para a transferência de massa no processo de extração para óleos vegetais com dióxido de carbono supercrítico que assume a existência de dois períodos no processo de extração, no primeiro o óleo de fácil acesso é removido a uma taxa constante, e no segundo período a resistência interna à transferência de massa controla o processo, correspondendo a extração do óleo de difícil acesso, presente no interior da matriz sólida.

FRANÇA et al., (1999) aplicaram o modelo proposto por SOVOVÁ (1994) no processo de extração de carotenóides e lipídios de buriti. O óleo presente na fase sólida é transportado para a fase fluida e o óleo da superfície do material é rapidamente dissolvido. Os resultados experimentais das curvas de extração demonstraram existir claramente três regiões distintas de extração. O modelo apresentou bom ajuste aos dados experimentais.

O modelo de Lack apresentado por SOVOVÁ (1994) foi empregado por FERREIRA (1996) para a modelagem das curvas de extração do óleo essencial de pimenta-do-reino, POVH et al., (2001) no processo de extração de oleoresina de camomila, RUIZ, (1999) e YODA (2001) na extração dos glicosídeos da stévia. Segundo FERREIRA (1996) a maior dificuldade encontrada para o desenvolvimento deste modelo é a determinação da concentração do soluto de fácil acesso.

4. MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1. Considerações para Aplicação do Modelo

A avaliação dos mecanismos de transferência de massa que controlam o processo de extração de oleoresina de cavalinha com CO₂ supercrítico permite a simplificação do modelo proposto. As considerações para aplicação do modelo de transferência de massa e para a solução das equações diferenciais que descrevem o perfil de composição nas fases solvente e sólida são apresentadas a seguir:

- 1) o escoamento é empistonado: o perfil de velocidade do solvente é completamente desenvolvido;
- 2) a dispersão é axial;
- 3) as propriedades do sistema como temperatura, pressão e velocidade do solvente são mantidas constantes durante a extração;
- 4) o leito fixo é formado por partículas de mesmo tamanho e esféricas, onde o soluto é uniformemente distribuído;
- 5) o soluto é um composto simples: para efeito de transferência de massa do sistema, considera-se soluto e solvente como uma mistura pseudo-binária;
- 6) os gradientes de concentração radial são desprezados: modelo unidimensional de transferência de massa.

4.2. Modelagem das curvas de extração

SOVOVÁ, (1994) apresenta um modelo baseado em balanços de massa que considera o escoamento axial do solvente com velocidade superficial U através de um leito fixo de seção transversal cilíndrica. Considera-se que na entrada do extrator o solvente está livre de soluto e a temperatura e a pressão de operação são mantidas constantes. O tamanho das partículas e a distribuição do soluto no interior do sólido são consideradas homogêneas e o soluto encontra-se nas células do sólido, protegido pela parede celular. Devido a moagem, algumas células apresentam sua parede celular rompida tornando parte do soluto exposto ao solvente.

Sendo assim, o modelo proposto por SOVOVÁ et al., (1994), propõe as seguintes equações para as fases sólida e fluida, respectivamente:

Fase Sólida:

$$-\rho_s(1-\varepsilon)\frac{\partial X}{\partial t} = J(X,Y) \quad \text{Eq. 4.1}$$

Fase Fluida:

$$\rho_f \cdot U \frac{\partial Y}{\partial h} = J(X,Y) \quad \text{Eq. 4.2}$$

Onde: X e Y são as razões mássicas de soluto 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 e ρ_f são as densidades da fase sólida e fluida respectivamente ($\text{kg}_{\text{solvente}}/\text{m}^3$), ε é a porosidade do leito e J(X,Y) é a taxa de transferência interfacial de massa ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$).

De acordo com FERREIRA (1996) o processo de extração pode ser dividido em três etapas. A primeira etapa é a extração do óleo de fácil acesso, onde a resistência à transferência de massa deve-se a fase solvente (CER); a segunda etapa é o esgotamento do óleo de fácil acesso no início do extrator, iniciando o processo difusivo (FER); e a terceira é caracterizada pelo processo difusivo, onde há o esgotamento do óleo de fácil acesso ao longo de todo o leito de partículas.

A aplicação do modelo de transferência de massa descrito por SOVOVÁ (1994) implica no conhecimento prévio do teor de soluto extraível pelo solvente. Assim, o teor de óleo disponível para extração é definido como o teor inicial de óleo no sólido (O) igual a soma do óleo de fácil acesso (P), que se encontra na superfície do sólido, e o óleo de difícil acesso (K), que encontra-se no interior da partícula, como representado pela equação (4.3):

$$O = P + K \quad \text{Eq.4.3}$$

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:

$$X_o = \frac{O}{N}; X_K = \frac{K}{N}; X_P = \frac{P}{N} \quad \text{Eq.4.4}$$

As condições de contorno para resolução das equações de balanço de massa para as fases sólida e solvente são respectivamente:

$$\begin{aligned} x(h, t = 0) &= x_o \\ y(h = 0, t) &= 0 \\ y(h, t = 0) &= 0 \end{aligned} \quad \text{Eq.4.5}$$

Onde: h é a posição do leito de sólidos (m), x a concentração na fase sólida, y a concentração na fase solvente, t o tempo de extração e x_o é a razão mássica inicial de soluto na fase sólida.

SOVOVÁ (1994) resolveu as equações do balanço de massa (4.1) fase sólida e (4.2) fase solvente, com o emprego das condições de contorno (4.5) e através das equações (4.3) e (4.4), para obter a curva de extração como função da quantidade de solvente, onde os dados experimentais podem ser expressos em termos do tempo real ou da quantidade de solvente consumido.

A força motriz para transferência de massa varia de acordo com os domínios dos diferentes mecanismos de transferência (convecção natural, forçada e difusão), presentes no processo de extração. Estes domínios são definidos através da determinação dos teores de óleo de fácil acesso e de difícil acesso (P e K, respectivamente). Isto possibilita a obtenção de curvas de extração que descrevem as diferentes etapas do processo.

De acordo com o modelo de Lack (SOVOVÁ, 1994), o perfil de concentração de soluto, na fase solvente (equação 4.2), considerando-se as três etapas de extração mencionadas no item 3.6 pode ser expresso pelas seguintes equações:

Para $\tau < \tau_{CER}$

$$Y = \exp(-z) \quad \text{Eq.4.6}$$

Para $\tau_{CER} \leq \tau < \tau_{FER}$ e $z > z_w$

$$Y = \frac{\tau_{CER} \exp(z_w - z)}{\{r_0 - \exp[k(\tau_{CER} - \tau)]\}} \quad \text{Eq.4.7}$$

Para $\tau_{CER} \leq \tau < \tau_{FER}$, $z \leq z_w$ e para $\tau \geq \tau_{FER}$

$$Y = \frac{r_0 \exp[k(\tau - \tau_{CER})]}{\{\exp(r_0 k z) + r_0 \exp[k(\tau - \tau_{CER})] - 1\}} \quad \text{Eq.4.8}$$

Onde: Y é a concentração normalizada na fase solvente, z é uma variável adimensional, o subscrito w, indica a coordenada no limite entre a extração rápida e a lenta; r_0 é a concentração na fase sólida considerando o teor inicial de óleo; τ é o adimensional de tempo; e k é o parâmetro do modelo de Lack proposto por SOVOVÁ (1994), que representa uma constante entre 0 e 1, e indica o fator de extração.

Os parâmetros presentes nas equações que descrevem o perfil de concentração de soluto na da fase solvente (equações 4.6, 4.7 e 4.8) são definidos abaixo:

$$z = \frac{k_{Ya}}{U} h \quad \text{Eq.4.9}$$

$$\tau = \frac{k_{Ya} \cdot \rho_{CO2} \cdot Y^*}{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_{CO2} \cdot X_k} \quad \text{Eq.4.10}$$

$$r_0 = \frac{X_0}{X_k} \quad \text{Eq.4.11}$$

$$Y = 1 - \frac{y}{Y^*} \quad \text{Eq.4.12}$$

Onde: k_{Ya} é o coeficiente de transferência de massa na fase fluida em s^{-1} , ρ_{CO2} é a densidade do solvente em kg/m^3 , Y^* é a solubilidade em kg/kg , X_k é a razão mássica de soluto de difícil acesso ,

Y é a concentração adimensional de soluto na fase solvente e y é a concentração de soluto na fase solvente (kg/kg).

Com as equações (4.9 a 4.12), o modelo permite a descrição das curvas de extração para as três etapas do processo. Estas equações são apresentadas a seguir:

Para o período de taxa constante de extração (CER) - quando, $t < t_{CER}$

$$m_{extr} = Y^* [1 - \exp(-Z)] Q_{CO_2} \cdot t \quad \text{Eq.4.13}$$

Para o período de taxa decrescente de extração (FER) - quando $t_{CER} \leq t < t_{FER}$

$$m_{extr} = Y^* [t - t_{CER} \cdot \exp(z_W - Z)] Q_{CO_2} \quad \text{Eq.4.14}$$

Para o período controlado pela difusão - quando $t \geq t_{FER}$

$$m_{extr} = N \left\langle X_O - \frac{Y^*}{W} \ln \left\{ 1 + \left[\exp\left(\frac{WX_O}{Y^*}\right) - 1 \right] \exp\left[\left(\frac{W \cdot Q_{CO_2}}{N}\right)(t_{CER} - t)\right] \frac{X_k}{X_O} \right\} \right\rangle \quad \text{Eq.4.15}$$

Nas três equações do modelo a quantidade Z é diretamente proporcional ao coeficiente de transferência de massa da fase fluida, indicando um parâmetro para a etapa CER:

$$Z = \frac{N \cdot k_{Ya} \cdot \rho_{CO_2}}{Q_{CO_2} \cdot (1 - \varepsilon) \rho_s} \quad \text{Eq.4.16}$$

Para a solução do modelo, é necessário o conhecimento dos seguintes parâmetros (YODA, 2001):

- M_{CER} – taxa de extração na etapa CER (kg/s);
- Y_{CER} – razão mássica do soluto na fase supercrítica na saída da coluna na etapa CER (kgextrato/kgCO₂);
- t_{CER} – duração da etapa CER (s).

Tais parâmetros podem ser obtidos pelo ajuste de duas retas sob a curva de extração (massa de oleoresina acumulada vs tempo de extração) com o auxílio do pacote estatístico SAS. O parâmetro M_{CER} é o valor da tangente ao período CER e, a partir do mesmo obtém-se o valor de Y_{CER} (concentração de soluto na fase solvente na etapa CER) através da equação (4.17).

$$Y_{CER} = \frac{M_{CER}}{Q_{CO_2}} \quad \text{Eq.4.17}$$

Onde: Q_{CO_2} é a vazão do solvente (kg/s).

As demais restrições e definições são a seguir descritas:

$$t_{CER} = \frac{X_0 - X_k}{Y^* \cdot Z} \frac{N}{Q_{CO_2}} \quad \text{Eq.4.18}$$

$$X_p = X_0 - X_k \quad \text{Eq. 4.19}$$

$$X_k = X_0 - X_p \quad \text{Eq. 4.20}$$

$$\frac{z_W}{Z} = \frac{Y^*}{WX_0} \ln \left\{ \frac{X_0 \cdot \exp\left[\left(\frac{W \cdot Q_{CO_2}}{N}\right)(t - t_{CER})\right] - X_k}{X_0 - X_k} \right\} \quad \text{Eq. 4.21}$$

$$W = \frac{N \cdot k_{Xa}}{Q_{CO_2} \cdot (1 - \varepsilon)} = k \frac{ZY^*}{X_k} \quad \text{Eq. 4.22}$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{N}{Q_{CO_2} \cdot W} \ln \left[\frac{X_k + (X_o - X_k) \cdot \exp(WX_o / Y^*)}{X_o} \right] \quad \text{Eq 4.23}$$

Onde: m_{extr} é a massa de extrato (kg), t_{CER} é a duração da etapa constante de extração (s), N é a massa de matéria-prima livre de soluto (kg), Y^* é a solubilidade (kg/kg), Q_{CO_2} é a vazão média do solvente (kg/s), t_{FER} é o período de taxa decrescente de extração (s), X_o é a razão mássica inicial de soluto na fase sólida, X_k é a razão mássica de soluto no interior de células intactas.

DEAN & KANE (1993) verificaram que as duas primeiras etapas da curva de extração representam mais de 70% do processo, sendo que aproximadamente 50% da eficiência do processo é devida à etapa de taxa constante de extração, ou seja, para se obter 99% de recuperação de soluto da matriz sólida, o tempo de extração requerido é aproximadamente 10 vezes maior do que o necessário para uma recuperação de 50% do soluto. Sendo assim, FERREIRA, (1996) modelou o processo de extração de óleo essencial de pimenta-do-reino utilizando o modelo de SOVOVÁ (1994) considerando somente o processo convectivo de transferência de massa e desta forma o coeficiente de transferência de massa foi representado pela transferência de massa na fase solvente, para descrever todo o processo de extração inclusive a etapa difusiva, sendo necessário o ajuste de um parâmetro (k) para a avaliação da influência da resistência interna à transferência de massa (fase sólida).

Para descrever a cinética do processo de extração de oleoresina de cavalinha a determinação do coeficiente de transferência de massa na fase sólida (k_{Xa}) foi realizada com base nos trabalhos de POVH et al., (2001) que modelou o processo de extração de oleoresina de camomila e YODA, (2001) que descreveu o processo de extração dos glicosídeos da stévia. Com a determinação do coeficiente de transferência de massa na fase sólida (k_{Xa}) o modelo torna-se capaz de descrever toda a curva de extração sem a necessidade de ajuste. Os parâmetros k_{Ya} e k_{Xa} são respectivamente os coeficientes de transferência de massa da fase fluida e fase sólida (s^{-1}), sendo definidos pelas equações :

$$k_{Ya} = \frac{M_{CER}}{\rho_{CO_2} \cdot S \cdot H \cdot \Delta \bar{Y}} \quad \text{Eq. 4.24}$$

$$k_{Xa} = \frac{k_{Ya} \cdot \rho_{CO_2} \cdot \Delta Y}{\rho_S \cdot \Delta X} \quad \text{Eq. 4.25}$$

Onde: M_{CER} é a taxa de extração no período CER (kg/s), ρ_{CO_2} é a densidade do solvente (kg/m³), S é a área de seção transversal do leito (m²), H é o comprimento do leito (m), ΔY e ΔX são respectivamente as médias logarítmicas para as razões mássicas de soluto na fase fluida e fase sólida e $\Delta \bar{Y}$ é a diferença na razão mássica do leito durante o período de taxa constante de extração (kg_{óleo}/kg_{CO2}) (FERREIRA et al., 2001).

$$\Delta \bar{Y} = \frac{Y_{CER}}{\ln[Y^* / (Y^* - Y_{CER})]} \quad \text{Eq. 4.26}$$

$$\Delta Y = \frac{M_{CER}}{\rho_{CO_2} \cdot S \cdot H \cdot K_{Ya}} \quad \text{Eq. 4.27}$$

$$\Delta X = \frac{(X_p + X_K)}{2} \quad \text{Eq. 4.28}$$

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados no estudo da extração supercrítica da oleoresina de cavalinha com CO₂ supercrítico como solvente.

5.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1.1. Unidade de Extração

Foi utilizada a unidade de extração supercrítica (Figura 5.1) do Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).



Figura 5.1: Unidade de extração supercrítica.

A unidade de extração consiste de um cilindro com dióxido de carbono com tubo pescador, que através de uma válvula de três vias (VTV) alimenta um tanque pulmão encamisado de 200cm³ (Suprilab, São Paulo). A água que circula na camisa do tanque provém de um banho termostático (modelo MQBTZ99-20, Microquímica, precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$), que também é responsável pelo resfriamento do cabeçote da bomba de alta pressão. Este tanque possui um manômetro para controle

da pressão (IOPE, 01221-40-2, com precisão de 0,5%). Na saída do tanque há uma válvula globo (VG) que permite a passagem do solvente para a bomba (modelo 3200P/F, Constametric/Thermo Separation Products, fluxo máximo de $10\text{cm}^3/\text{min}$, pressão máxima de 400bar), que opera no modo de pressão constante fornecendo uma vazão entre 1 e 6ml/min. O tanque pulmão garante a presença de CO_2 líquido na entrada da bomba, permanecendo conectado ao cilindro de dióxido de carbono durante toda a extração. O extrator é cilíndrico, encamisado e em aço inox 316L (Suprilab), possui 40 cm de altura e 2,1 cm de diâmetro interno, totalizando um volume de $138,5\text{cm}^3$. Suas extremidades são rosqueadas permitindo a adaptação interna de duas telas de aço inox de 200mesh que impedem a passagem de sólidos. A temperatura de operação no extrator é mantida através de um banho termostático (modelo MQBTZ99-20, Microquímica, precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$) conectado à camisa do mesmo. O mesmo banho também mantém a temperatura da tubulação que liga a bomba ao extrator. A pressão de extração é monitorada na entrada do extrator através de um manômetro (Header, modelo H-11, pressão máxima de 400bar, precisão de $\pm 5\text{bar}$). Na saída do extrator adapta-se uma válvula micrométrica (modelo Swagelok, SS-31RS4, 5000psi e 100°F), envolvida por uma fita de aquecimento (Fisatom, modelo 5), com seu controle de temperatura sendo feito através de um potenciômetro (Quimis Aparelhos Científicos Ltda, modelo Q-323.2) para evitar possíveis congelamentos causados pela expansão do CO_2 . Para coleta do extrato conectam-se após a válvula micrométrica, frascos de vidro. A vazão de CO_2 é monitorada logo após a coleta do extrato através de um bolhômetro. As amostras foram pesadas em balança eletrônica (modelo AS200, OHAUS, precisão de $\pm 0,001\text{g}$).

Na Figura 5.2 é apresentado um diagrama esquemático do equipamento utilizado para as extrações de oleoresina de cavalinha.

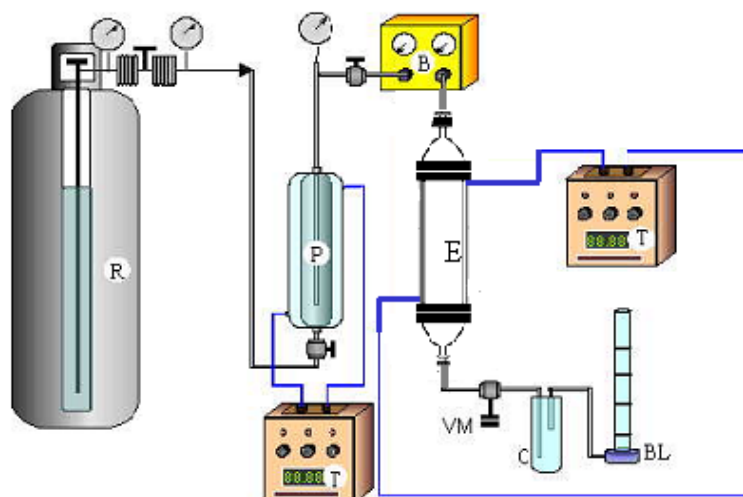


Figura 5.2: Diagrama esquemático da unidade de extração: (R) reservatório de CO₂, (P) tanque pulmão, (B) bomba, (E) extrator, (T) banho termostático, (C) coletor, (BL) bolhômetro e válvula micrométrica (VM).

5.1.2. Matéria – Prima

A matéria-prima foi obtida da Chamel Indústria e Comércio (Campo Largo, PR), que forneceu a amostra seca. O lote consistiu de 12 kg de cavalinha, que foram separados em sacos plásticos, e armazenados em refrigerador doméstico a temperatura de -5°C, onde foram mantidos até a sua utilização.

Para obtenção de maior rendimento as amostras de cavalinha foram moídas em moedor portátil (Melitta), dessa forma o soluto contido no interior das células vegetais é exposto ao solvente, facilitando e aumentando as taxas de extração.

A seleção da granulometria das partículas para a formação do leito fixo foi obtida através da realização de testes preliminares. A separação das partículas foi feita através de peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda., Caieiras, SP), onde obteve-se quatro frações para estudo. As frações analisadas foram de -16+20, -20+32, -32+48 e -48+65 mesh, sendo que a fração escolhida foi de a de mesh entre 20 e 32, desprezando-se as partículas maiores (sem exposição do soluto) e menores (irregulares) (ver item 6.1).

A matéria-prima foi moída durante 10 segundos e peneirada. As frações retidas nas peneiras de mesh 20 eram novamente trituradas pois ainda havia matéria-prima que poderia ser aproveitada, e as frações retidas na peneira mesh 32 foram selecionadas para a extração.

5.2. TESTES PRELIMINARES

Foram realizados testes preliminares de extração de oleoresina de cavalinha para estabelecer uma metodologia operacional, e assim permitir a reprodutibilidade dos experimentos. Estes testes possibilitaram a definição da quantidade de material necessário para empacotamento do leito, determinação da temperatura adequada da manta de aquecimento da válvula que não ocasionasse o congelamento da válvula e nem a queima do extrato. Foi analisado também a influência da fração granulométrica, e do tempo estático (TE).

5.3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O procedimento experimental para a extração de oleoresina de cavalinha foi baseado na metodologia descrita por JOCHMANN (2000).

Cerca de 40g de cavalinha (processadas conforme item 3.1.2.) foram empacotadas no extrator com o auxílio de um “socador” de aço inox. Este procedimento foi padronizado, colocando-se a matéria-prima e alternando-se o “socador”, afim de evitar caminhos preferenciais no leito, promovendo assim uma extração mais uniforme.

Os detalhes de operação da unidade de extração podem assim ser descritos:

O cilindro de CO₂ é aberto e, com o auxílio da válvula reguladora, o pulmão é pressurizado. O banho termostático é então acionado para o resfriamento do tanque pulmão e do cabeçote da bomba.

Com o leito de partículas já formado e a válvula micrométrica fechada conecta-se o extrator ao equipamento e ao banho termostático que controla a sua temperatura de operação.

Após alcançada a temperatura desejada, em torno de 5°C no banho termostático (frio), a válvula globo na saída do tanque pulmão é aberta para a verificação de possíveis vazamentos na linha (a não existência destes permite que a bomba seja acionada). Quando a pressão de operação é alcançada inicia-se a extração. Assim, depois de estabelecidas as condições de trabalho, o sistema permanece em repouso por um tempo pré-determinado, chamado de tempo estático (TE). Este tempo de contato entre a matriz sólida e o solvente promove uma maior solubilização do extrato aumentando assim as taxas de extração.

A fita de aquecimento é acionada e após transcorrido o tempo estático inicia-se a extração propriamente dita com a abertura da válvula micrométrica (VM). A coleta do extrato foi realizada em frascos de vidro cor âmbar conectados a linha de extração após a VM, em intervalos de tempo pré-determinados. Foram coletadas 5 amostras em intervalos de 10 minutos cada e, após este período o intervalo foi aumentado para 30 minutos até o final das extrações.

Na saída do extrator, após a válvula micrométrica, o CO₂ é separado do extrato nos frascos coletores por simples despressurização, e por meio de um bolhômetro a vazão de solvente era monitorada.

As curvas de extração foram determinadas a partir da avaliação da quantidade de soluto extraído em função do tempo de extração, verificando dessa forma a influência da vazão de solvente no processo de extração.

5.4. ANÁLISE DOS EXTRATOS

A análise da composição química do extrato de cavalinha foi realizada no Laboratório de Estrutura e Atividade do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM) (SHIMADZU, modelo GCMS – QP2000A), usando coluna apolar LM-1 (polimetilsiloxano) com diâmetro interno de 0,25mm e espessura do filme de 0,3µm, hidrogênio como gás carreador com vazão de 1,28 cm³/min. As condições do equipamento foram as seguintes: temperatura inicial 40°C e temperatura final 305°C, com taxa de aquecimento de 6°C/min até atingir 170°C e após 8°C/min até alcançar 305°C, temperatura do detector 320°C, temperatura do injetor 280°C.

A identificação dos constituintes químicos foi efetuada através de análise comparativa dos espectros de massas das substâncias com o banco de dados Standard Reference Data Series of the National Institute of Standard and Technology (NIST).

5.5. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULAS

5.5.1. Microscopia eletrônica de varredura

Uma amostra teste de cavalinha de mesh -20+32 foi submetida a microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a determinação do diâmetro médio das partículas. Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, Florianópolis, com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura (PHILIPS, XL 30).

A amostra é depositada num suporte adequado e conduzida a uma célula de vácuo onde é recoberta com uma película de ouro. As amostras assim preparadas foram conduzidas ao microscópio onde ocorre a incidência de um feixe fino de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra, parte do feixe é refletido e coletado por um detector que converte este sinal em imagem. Há uma interação entre o feixe incidente e a superfície analisada e uma das consequências é a produção de raios-X que fornecem a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

O diâmetro médio das partículas da amostra analisada na MEV foi determinado utilizando o software Size Meter (LCP/ENQ/UFSC, Florianópolis). Através deste programa são medidas duas dimensões da partícula, o comprimento e a espessura. Como as partículas utilizadas assemelham-se a paralelepípedos, com os valores médios do comprimento e espessura, calculou-se a área do paralelepípedo correspondente. Considerou-se esta área como sendo igual à área de uma esfera equivalente e então calculou-se o diâmetro médio das partículas.

5.5.2. Densidade Real e Densidade Aparente

A densidade real (d_r) foi realizada pelo Laboratório de Materiais Particulados da Universidade de São Carlos – UFScar (São Carlos – São Paulo) utilizando-se o princípio de Arquimedes de deslocamento de fluidos através da técnica de picnometria em gás Hélio, com o uso do equipamento Ultracycnometer 1000 da Quantachrome.

A densidade foi determinada através desta técnica devido a sua exatidão, já que o gás Hélio penetra nos poros da matriz vegetal devido a sua baixa tensão superficial sem alterar as características das partículas evitando desta forma também o umedecimento das mesmas como aconteceria se fosse utilizada a água como fluido picnométrico.

A densidade aparente (d_a) é a relação entre a massa de cavalinha utilizada para formar o leito de sólidos e o volume do extrator, incluindo assim apenas os poros do leito e não os poros do interior da partícula. A densidade aparente foi determinada a partir da equação (3.1).

$$d_a = \text{massa cavalinha} / \text{Volume do leito} \quad \text{Eq. 5.1}$$

5.5.3. Porosidade do leito

A porosidade (ε) do leito foi determinada através da equação (3.2) que relaciona a densidade real e a densidade aparente. Tal parâmetro é necessário para a modelagem do processo.

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad \text{Eq. 5.2}$$

5.6. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO SOLVENTE

A densidade do solvente supercrítico (CO_2) foi determinada através da equação de Angus et al., (1976), baseada em dados experimentais.

5.7. ANÁLISE DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO

Com os dados experimentais (massa de extrato vs. tempo de extração) foram construídas as curvas de extração da oleoresina de cavalinha. Foi empregado um método de ajuste não linear aplicado às curvas de extração e que utiliza um “Spline” com o procedimento PROCNLIN do pacote estatístico SAS System for Windows – versão 6.11 (SAS Institute Inc., Cary, NC, EUA). Este método tem como objetivo determinar a inclinação da reta ajustada ao período de taxa constante de extração (CER) que corresponde à M_{CER} . Também foram encontrados os parâmetros Y_{CER} e t_{CER} (tempo de duração da etapa de taxa constante de extração). Estes parâmetros são

empregados na modelagem matemática do processo e foram calculados conforme apresentado no item 4.2.

Este procedimento permite, através da avaliação da convergência dos dados (gráfico de dispersão), determinar o cruzamento entre as retas e assim definir a inclinação da “melhor” reta ajustada aos dados de taxa constante de extração. A descrição da etapa CER é realizada mediante o ajuste simultâneo (não linear) de duas retas à curva de extração (uma ajustada aos dados iniciais (etapa linear) e outra aos dados de taxa decrescente de extração (FER)).

Efetuuou-se a modelagem do processo utilizando o modelo de SOVOVÁ, 1994 para representar os dados experimentais durante as três etapas cinéticas (CER, FER e etapa difusional). Os coeficientes de transferência de massa na fase sólida e fase fluida (k_{x_a} e k_{y_a}) também foram calculados como descrito no item 4.2.

5.8. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE

Os dados referentes a solubilidade de cavalinha para diferentes condições de temperatura e pressão foram obtidos por DANIELSKI, (2002) e serviram de base para a aplicação do modelo de transferência de massa (capítulo 4), necessário para a descrição do processo.

DANIELSKI, (2002) determinou a solubilidade de cavalinha através do ajuste às curvas experimentais (massa de extrato vs. massa de solvente utilizado) utilizando os procedimentos PROCREG e PROCNLIN disponíveis no programa SAS for Windows – versão 6.11 (SAS Institute Inc., Cary, NC, EUA) com o objetivo de determinar a inclinação da reta ajustada durante o período de taxa constante de extração (CER), onde a massa de soluto obtido permaneceu constante. Esta inclinação passa a corresponder o valor de Y_{CTE} (g soluto/g solvente). A solubilidade também foi determinada através do ajuste dos dados experimentais ao modelo empírico proposto por Chrastil.

DANIELSKI, (2002) realizou os experimentos em 20, 26, 30 e 40°C e em 120, 150 e 200bar, variando a vazão de 0,78 a 4,15 gCO₂/min.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. TESTES EXPERIMENTAIS

Foram realizados testes preliminares de extração de oleoresina de cavalinha com CO₂ supercrítico para estabelecer uma metodologia operacional e assim permitir a reprodutibilidade dos experimentos, além de avaliar as condições operacionais adequadas aos limites do equipamento.

Para os ensaios de extração foram estudadas duas variáveis (temperatura e pressão), sendo que a temperatura foi estudada em dois níveis (30 e 40°C) e, a pressão em três níveis (120, 150 e 200bar) sendo que cada experimento foi realizado em duplicata, com a vazão variando de 1,11 a 4,74 g/min avaliando assim, a sua influência no processo de extração de oleoresina de cavalinha.

Foi avaliado a quantidade de matéria-prima necessária para o empacotamento do leito, de forma a não causar a compactação do mesmo e nem formar caminhos preferenciais. Verificou-se que uma massa de 40g de cavalinha moída seria ideal para a preparação do leito fixo de partículas.

Definiu-se a granulometria das partículas de cavalinha adequada para os ensaios de extração a alta pressão visando obter maior rendimento, os resultados demonstraram que a utilização de uma granulometria entre 20 e 32 mesh fornece maiores rendimentos do que aqueles ao utilizar partículas de tamanho maior (-16 +20 mesh), pois parte do soluto fica exposto ao solvente facilitando assim a extração. Com relação às menores partículas (-32 +48 e -48 +65) observou-se maior dificuldade no manuseio do material, sem com isto aumentar significativamente o rendimento. Assim os ensaios de extração com CO₂ supercrítico foram realizados com partículas de granulometria entre 20 e 32 mesh. Na Figura 6.1 são apresentadas as curvas de extração de cavalinha para as diferentes granulometrias testadas.

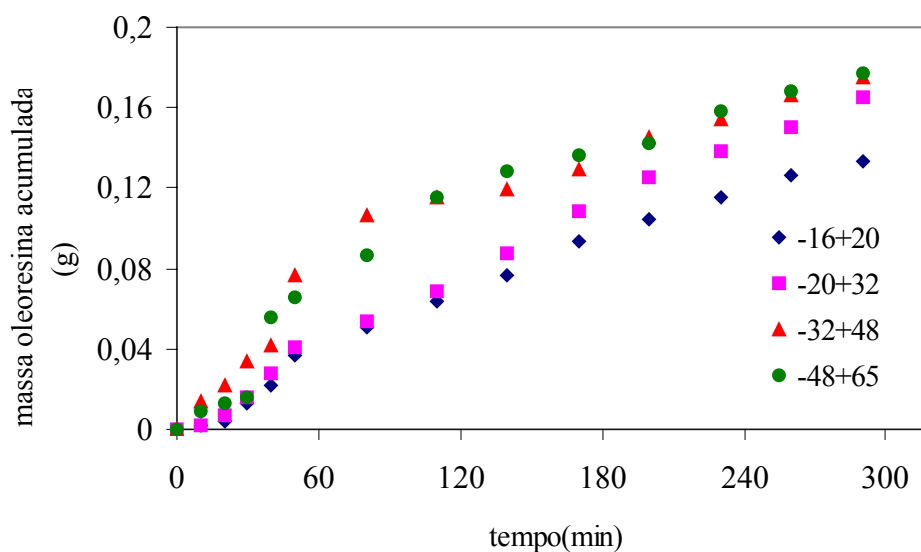


Figura 6.1: Influência da granulometria nas curvas de extração de cavalinha.

A oleoresina de cavalinha é um produto bastante viscoso e de coloração esverdeada. Conforme dados de literatura a cavalinha é formada por compostos de alto peso molecular, apresentando temperaturas de fusão elevadas. Dessa forma se torna necessário aquecer a válvula não só para evitar o congelamento da mesma devido a expansão do CO₂, mas também para garantir que os compostos extraídos não acumulem na linha de extração.

Desse modo foi utilizada uma fita de aquecimento acoplada a um potenciômetro, para que a temperatura ficasse em torno de 180°C. Esta temperatura foi definida com base na composição do extrato (análise cromatográfica) e na determinação das temperaturas de fusão dos componentes presentes na oleoresina de cavalinha, avaliadas através do emprego de métodos de contribuição de grupos, conforme descrito por (DANIELSKI et al., DANIELSKI, 2001, 2002).

Para avaliar a influência do tempo estático (TE), foram realizados experimentos sem TE e com 3 e 6 horas de TE, onde observou-se que a utilização de três horas de contato entre a fase sólida e a fase solvente era suficiente para aumentar a solubilização do soluto e o aumento na solubilização não era proporcionalmente maior ao serem empregadas 6 horas de TE. A influência do TE no processo é apresentada na Figura 6.2.

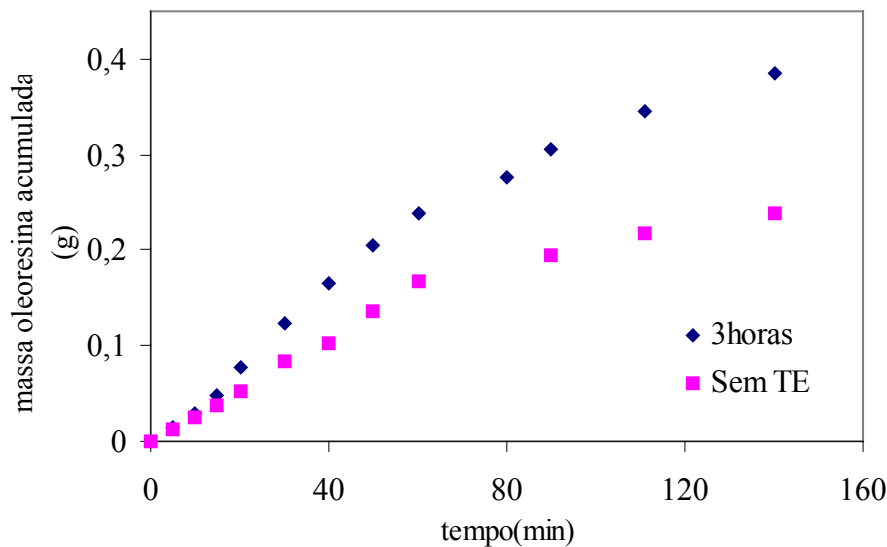


Figura 6.2: Influência do TE nas curvas de extração.

Assim para a avaliação da cinética do processo de extração da oleoresina de cavalinha as curvas de extração apresentadas neste trabalho foram obtidas utilizando tempo estático de 3 horas e granulometria (-20+32mesh). As curvas relacionam a massa de oleoresina acumulada em função do tempo de extração.

6.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

6.2.1. Diâmetro de partícula

Como citado anteriormente uma amostra de cavalinha moída foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar o diâmetro médio das partículas. As fotografias apresentadas nas Figuras 6.3 e 6.4 correspondem a amostra utilizada neste trabalho, isto é, amostra de granulometria -20+32 mesh com aumento de 20 e 30 vezes, respectivamente.

Analisando-se as Figuras 6.3 e 6.4 percebe-se que as partículas de cavalinha não apresentam forma esférica, sendo assim, obteve-se o diâmetro de uma esfera equivalente a fim de caracterizar o leito de sólidos.



Figura 6.3: Fotografia de partículas de cavalinha com aumento de 20 vezes.

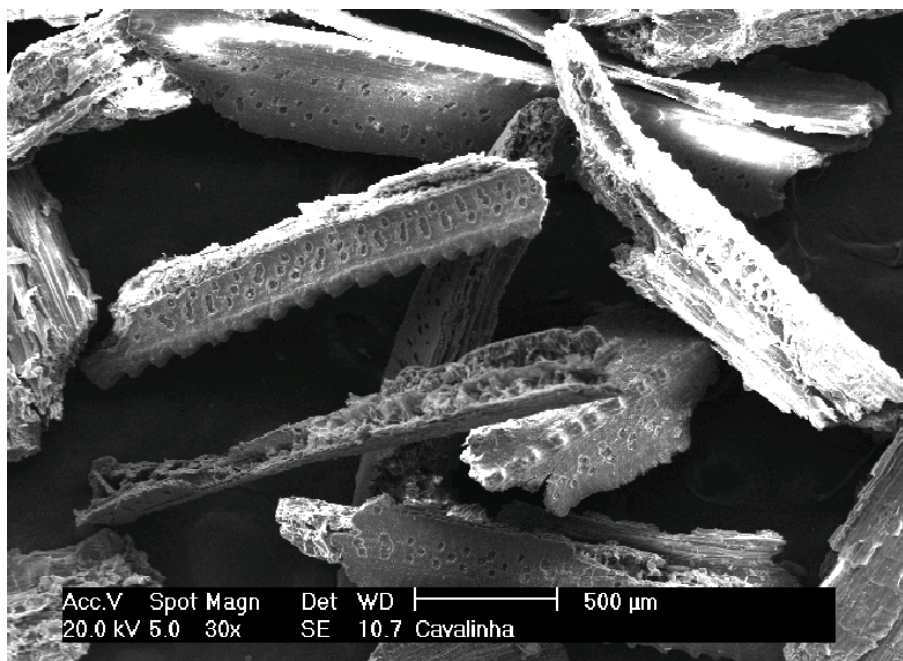


Figura 6.4: Fotografia de partículas de cavalinha com aumento de 30 vezes.

Na Tabela 6.1 são apresentados os resultados de diâmetro de partícula (diâmetro de uma esfera equivalente) para a amostra analisada (microscopia eletrônica de varredura). São também apresentados os valores de densidade real (picnometria gasosa), densidade aparente e porosidade do leito, calculados conforme item 5.5.2 e 5.5.3.

Tabela 6.1- Caracterização do leito de sólidos.

Diâmetro Médio (mm)	Densidade real (g/cm ³)	Densidade aparente (g/cm ³)	Porosidade do leito (ϵ)
0,92	1,41	0,35	0,75

6.3. CURVAS DE EXTRAÇÃO

6.3.1. Densidade do Solvente

A solubilidade a seletividade e o rendimento de processo são função das condições de operação (pressão e temperatura) e, como consequência, da densidade do solvente.

Assim, para observar a faixa de densidade avaliada neste estudo a Tabela 6.2 mostra os valores de ρ_{CO_2} característicos para as condições de temperatura e pressão empregadas na extração da oleoresina de cavalinha, calculada conforme item 5.6.

Tabela 6.2 - Densidade do CO₂ ANGUS (1976).

T (K)	P (bar)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)
303,15	120	809,73
303,15	150	847,79
303,15	200	890,87
313,15	120	719,10
313,15	150	781,27
313,15	200	841,47

6.3.2. Influência da pressão de operação

O efeito da pressão de operação no processo de extração de oleoresina de cavalinha foi avaliado e pode ser visualizado na Figura 6.5, onde a temperatura é de 40°C e as pressões analisadas foram de 120, 150 e 200bar. As densidades do CO₂ foram de 719,1, 781,27 e 841,47 kg/m³, respectivamente.

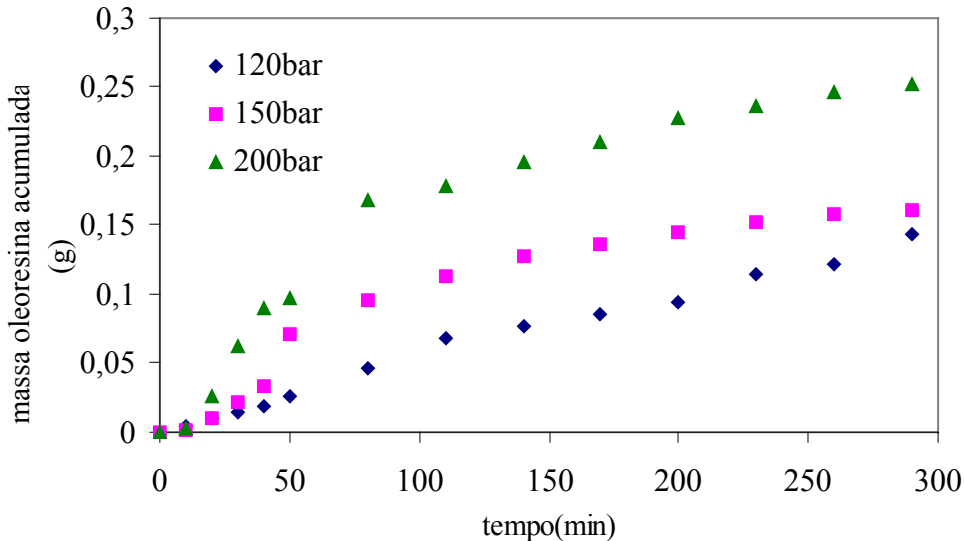


Figura 6.5: Curva de extração obtida a 40°C, pressão de 120bar e $Q_{CO_2} = 3,92\text{g/min}$, pressão de 150bar e $Q_{CO_2} = 4,53\text{g/min}$, pressão de 200bar e $Q_{CO_2} = 4,11\text{g/min}$.

Analisando a Figura 6.5 percebe-se um aumento na solubilização dos compostos na pressão de 200bar, devido ao aumento da densidade do solvente. Os resultados mostram que a inclinação da reta correspondente a etapa de taxa constante de extração aumenta com o aumento da pressão, isto porque, com o aumento da pressão, o óleo de fácil acesso presente na superfície das partículas é rapidamente extraído e dissolvido na fase fluida devido ao aumento do poder de solvatação do dióxido de carbono.

6.3.3. Influência da temperatura de operação

A influência da temperatura de operação na extração foi analisada em condições de 30 e 40°C. O poder de solvatação do solvente sofre influência da temperatura mediante dois mecanismos (densidade do solvente e pressão de vapor do soluto). Com o aumento da temperatura ocorre a redução da densidade do solvente mas aumenta a pressão de vapor do soluto. Estes dois

efeitos são contrários e a influência da temperatura na curva de extração é ditada pelo efeito dominante sobre o poder de solvatação do solvente.

A Figura 6.6 apresenta quatro curvas de extração a 120 e 200bar e a 30 e 40°C.

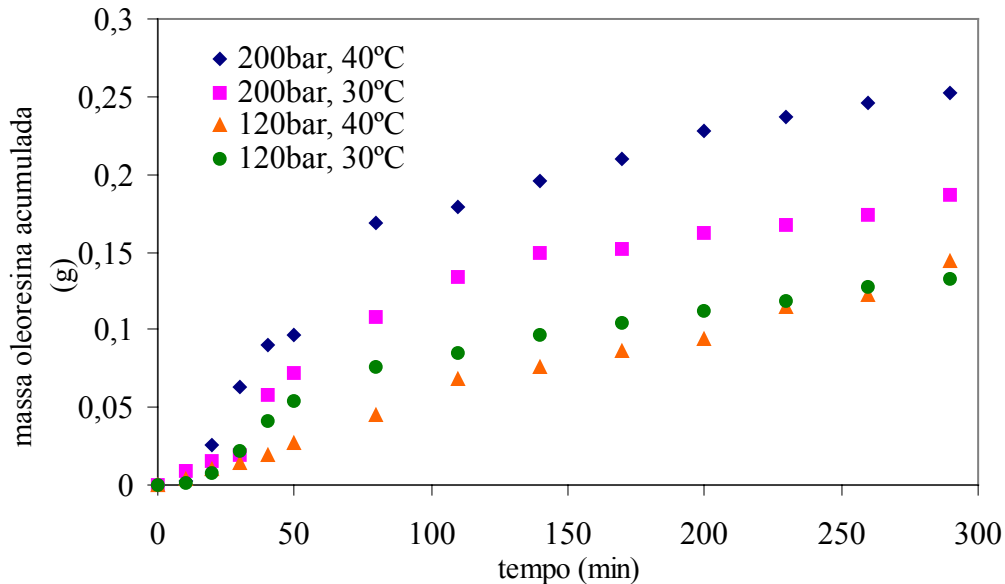


Figura 6.6: Curva de extração a 120bar, 30°C e 4,59g/min, 120bar, 40°C e 3,92g/min, 200bar, 30°C e 3,71g/min e 200bar, 40°C e 4,11g/min.

Na condição de 200bar o maior rendimento foi obtido a 40°C, que apresenta uma densidade de solvente menor se comparada com a densidade na temperatura de 30°C. Assim, acredita-se que o efeito dominante da temperatura para esta pressão tenha sido o aumento da pressão de vapor dos componentes da oleoresina.

POVH et al., (2001) também verificaram esse comportamento na extração de oleoresina de camomila. Os resultados mostraram que o rendimento aumentou com a pressão (100-120bar) e com o aumento de temperatura (30 e 40°C).

Nas extrações de oleoresina de cavalinha realizadas a 120bar a variação de temperatura praticamente não exerceu influência sobre o rendimento.

6.3.4. Influência da vazão de solvente

O efeito da vazão de solvente pode ser observado na Figura 6.7 onde são apresentadas as curvas de extração obtidas a 40°C, na pressão de 200bar e vazões de 1,11g/min e 2,84g/min.

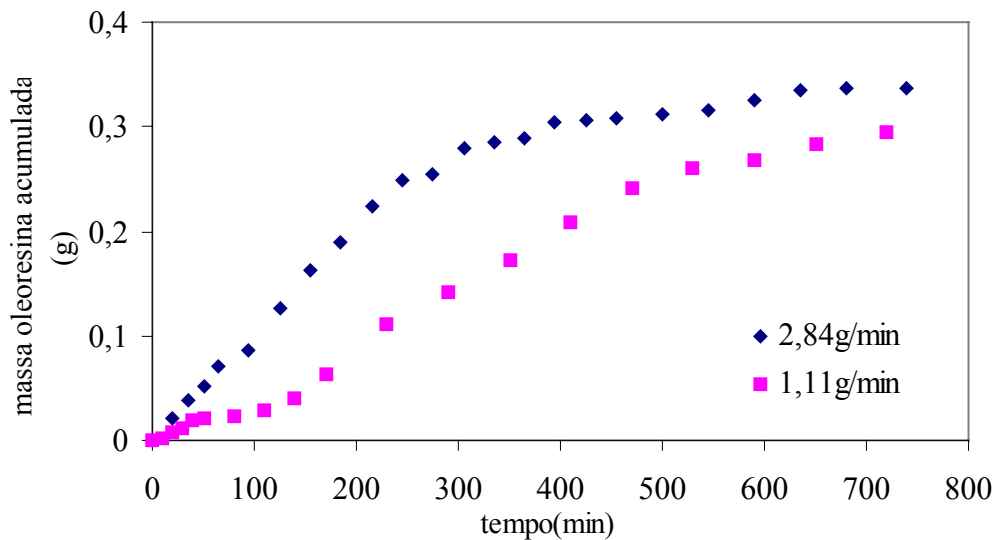


Figura 6.7: Curva de extração obtida a 200bar, 40°C e vazão de 1,11 e 2,84g/min.

Os resultados indicam que o aumento da vazão de solvente acarreta um aumento na inclinação da parte inicial da curva de extração, referente a taxa constante de extração. Este comportamento pode ser influenciado em parte pela utilização do tempo estático, que acelera a solubilização dos compostos contribuindo assim para o estabelecimento do equilíbrio entre as fases.

JOCHMANN (2000), sugere que o aumento do rendimento na condição de maior vazão pode ter ocorrido pelo aumento da velocidade do solvente que diminui a espessura do filme externo em torno das partículas, que é uma resistência à transferência de massa, e pelo aumento do gradiente de concentração entre o sólido e o solvente, já que há uma maior quantidade de solvente percorrendo o extrator por unidade de tempo, o que aumenta a quantidade de extrato na saída do extrator.

REVERCHON et al., (2000) observaram comportamento semelhante no processo de extração de óleo de sementes de rosa empregando as seguintes vazões: 1, 2, 4 e 6 g/min, onde, com o aumento da vazão a inclinação da reta da etapa de taxa constante de extração também aumenta.

Os autores constataram que aumentando a vazão de solvente de 1 para 2 g/min reduz aproximadamente metade do tempo de extração.

6.4. COMPOSIÇÃO DA OLEORESINA DE CAVALINHA

Para avaliar o efeito de fatores como temperatura, pressão e tempo de extração, na composição da oleoresina extraída foi empregado o método de análise por cromatografia gasosa, de acordo com o procedimento descrito no item 5.4.

As amostras de oleoresina foram obtidas em diferentes condições de temperatura e pressão de operação e tempo de extração. A variação do tempo de extração foi avaliada através das curvas de extração, o que permitiu a seleção de uma amostra para representar a etapa CER (etapa linear), outras duas, para a etapa intermediária do processo de extração, e uma última amostra para representar a etapa de extração controlada pelo processo difusional (final do processo). Os cromatogramas obtidos com a análise das amostras são apresentados a seguir para avaliar as influências da temperatura, pressão e tempo de processo. O Anexo 10.1 apresenta o resultado das análises cromatográficas para as demais amostras não apresentadas a seguir.

6.4.1. Influência da temperatura

Os resultados da análise dos extratos obtidos na ESC são apresentados nas Figuras 6.8 e 6.9, para a pressão de 120bar. O cromatograma da Figura 6.8 é referente a amostra obtida na temperatura de 30°C, vazão de 3,1g/min e tempo de extração de 100min (correspondendo a etapa de taxa constante de extração). Para a Figura 6.9 as condições foram de 40°C e vazão de 4,05g/min e tempo de extração de 100min.

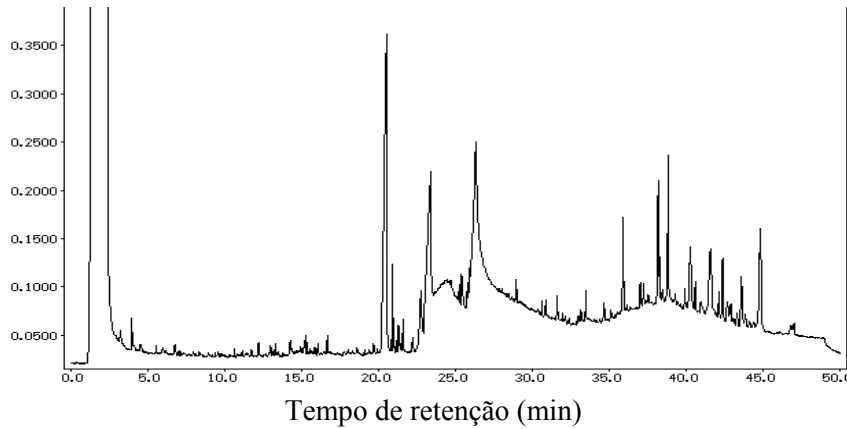


Figura 6.8: Cromatograma obtido a 120bar, 30°C, vazão de 3,1g/min.

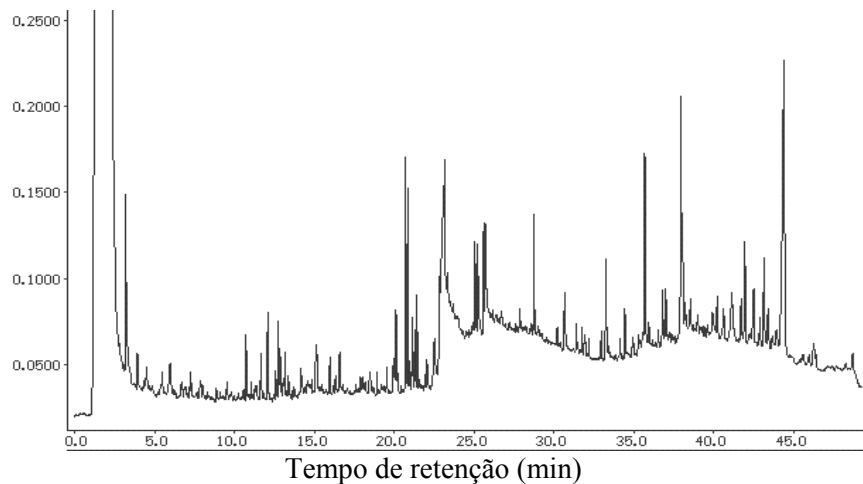


Figura 6.9: Cromatograma obtido a 120bar, 40°C, vazão de 4,05g/min.

Observando as Figuras 6.8 e 6.9 pode-se notar que o cromatograma da Figura 6.9 apresenta um perfil de composição com maior número de picos, indicando que mais componentes da oleoresina de cavalinha foram extraídos, em comparação com os resultados da Figura 6.8. Dessa forma conclui-se que a temperatura de 40°C é mais eficiente para a extração de oleoresina de cavalinha.

6.4.2. Influência da pressão

A influência da pressão sobre a composição do extrato é apresentada nas Figuras 6.10 e 6.11 para a condição de 40°C. Os cromatogramas são referentes a extratos obtidos na condição de 120bar e 4,05g/min e na condição de 200bar e 3,2g/min respectivamente, com tempo de extração de 100min.

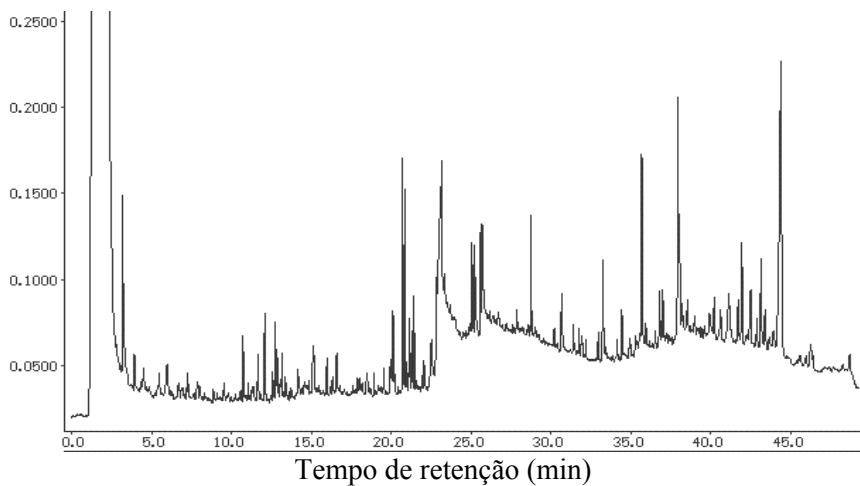


Figura 6.10: Cromatograma obtido a 120bar, 40°C, vazão de 4.05g/min.

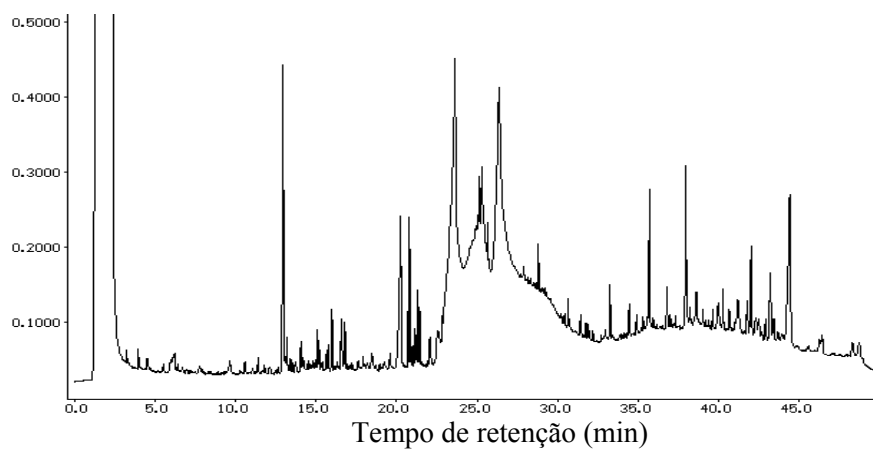


Figura 6.11: Cromatograma obtido a 200bar, 40°C, vazão de 3,2g/min.

Pela análise das Figuras 6.10 e 6.11 é possível perceber que os perfis de composição são semelhantes, mesmo utilizando diferentes valores de vazão.

6.4.3. Influência do tempo de extração

A composição do extrato pode sofrer variações ao longo da extração, pois pode ocorrer o esgotamento de determinados componentes da mistura (componentes com maior solubilidade no solvente e/ou com maior livre acesso à fase solvente) com o tempo de extração e a solubilização de outros com o aumento do tempo de contato entre as fases. Essa influência do tempo de extração no perfil de composição do extrato pode ser avaliada com a análise de frações do extrato obtidas em diferentes tempos de extração.

Assim, foram analisadas três amostras de um extrato de oleoresina de cavalinha obtido na condição de 200bar, 40°C, vazão de 3,2g/min e diferentes tempos de processo. A primeira fração foi coletada no tempo igual a 100 minutos de extração, que corresponde a um extrato representativo da etapa CER, a segunda fração foi obtida no intervalo de tempo de 100 a 270 minutos de extração e a terceira fração foi obtida no intervalo de tempo de 270 a 380 minutos de extração, correspondendo a etapa final. As Figuras 6.12, 6.13 e 6.14 representam os cromatogramas obtidos na primeira, segunda e terceira fração, respectivamente.

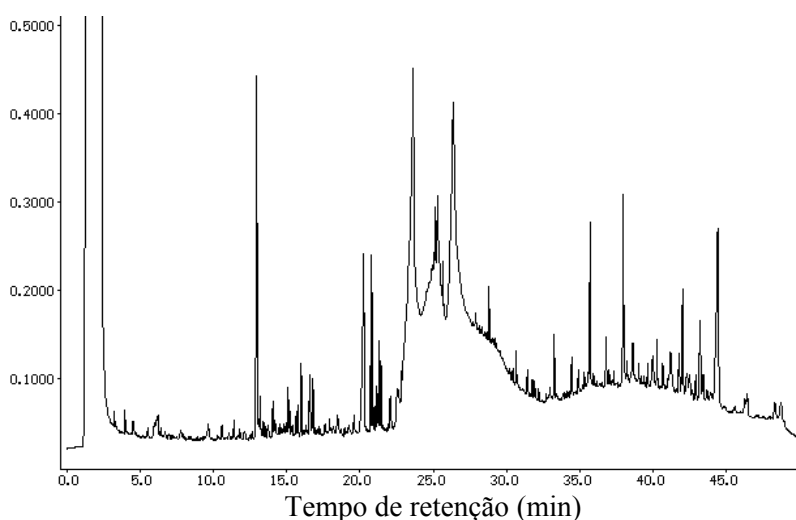


Figura 6.12: Primeira fração: 100min.

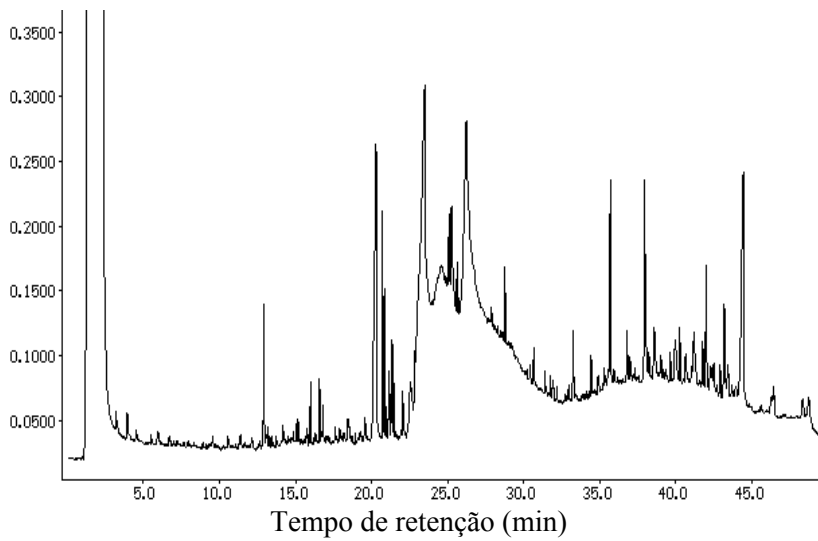


Figura 6.13: Segunda fração: 100 – 270min.

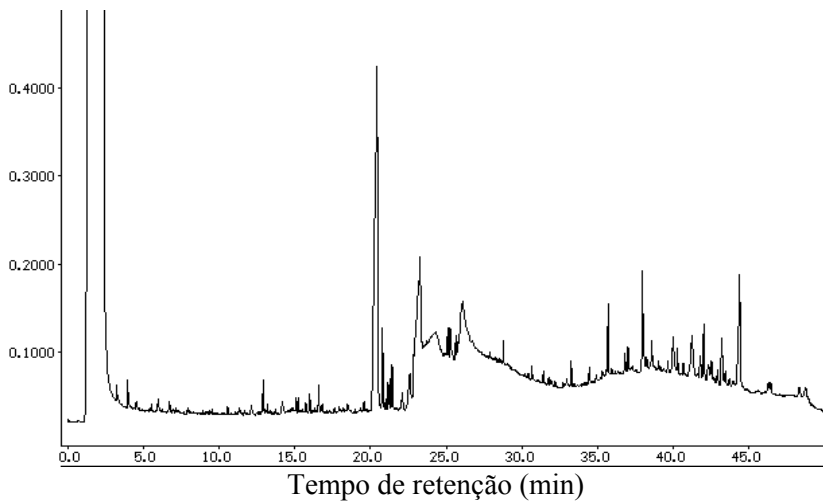


Figura 6.14: Terceira fração: 270 - 380min.

Pela análise dos cromatogramas percebe-se que a primeira fração apresenta um número maior de compostos solubilizados, provavelmente devido a utilização do tempo estático. Também pode-se verificar que o perfil dessa primeira fração apresenta alguns componentes que não estão presentes na terceira fração, que devem ter se esgotado ao longo da extração.

Podemos, assim, verificar que a grande variação na composição do extrato indica que o tempo de extração apresenta um maior efeito sobre a composição do óleo do que fatores como

temperatura e pressão, para as condições analisadas. Esta avaliação indica que, para uma amostra de oleoresina que representa o início do processo de extração (etapa CER), o emprego de uma composição única para representar todas as condições de temperatura e pressão não apresenta grandes desvios em relação a composição efetiva de cada amostra.

Na Figura 6.15 é apresentado um cromatograma do extrato total obtido em 380min a 200bar, 40°C e vazão de 3,6 g/min. Pode-se perceber que a composição deste cromatograma é muito similar ao obtido na Figura 6.11 que é um extrato obtido nas mesmas condições de temperatura e pressão, representativo da etapa CER, este comportamento justifica a observação do tempo de extração citada acima

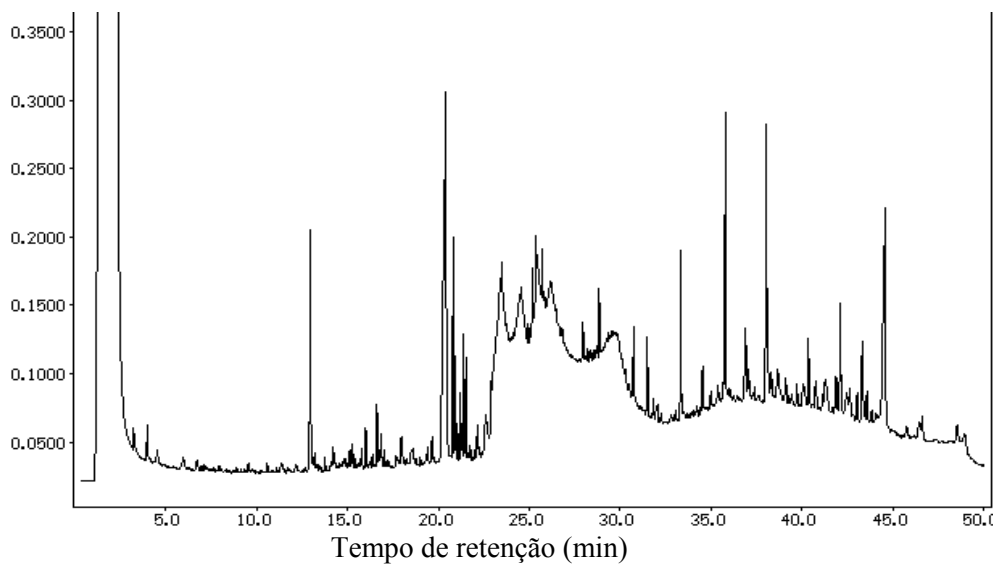


Figura 6.15: Cromatograma do extrato total: 200bar, 40°C e 3,6g/min.

6.4.4. Identificação de compostos da oleoresina de cavalinha

Como discutido no item 6.4.3 a composição da oleoresina obtida no início do processo de extração, que representa a etapa de taxa constante de extração é representativa do extrato total, assim sendo, utilizou-se este extrato para a identificação dos compostos presentes nas amostras de oleoresina de cavalinha.

Nas Figuras 6.16 e 6.17 são apresentados os resultados da análise cromatográfica acoplada à espectrometria de massas. A Figura 6.16 é referente ao extrato obtido a 120bar, 30°C e 3,1g/min enquanto que a Figura 6.17 representa uma amostra obtida a 200bar, 40°C e 3,2g/min.

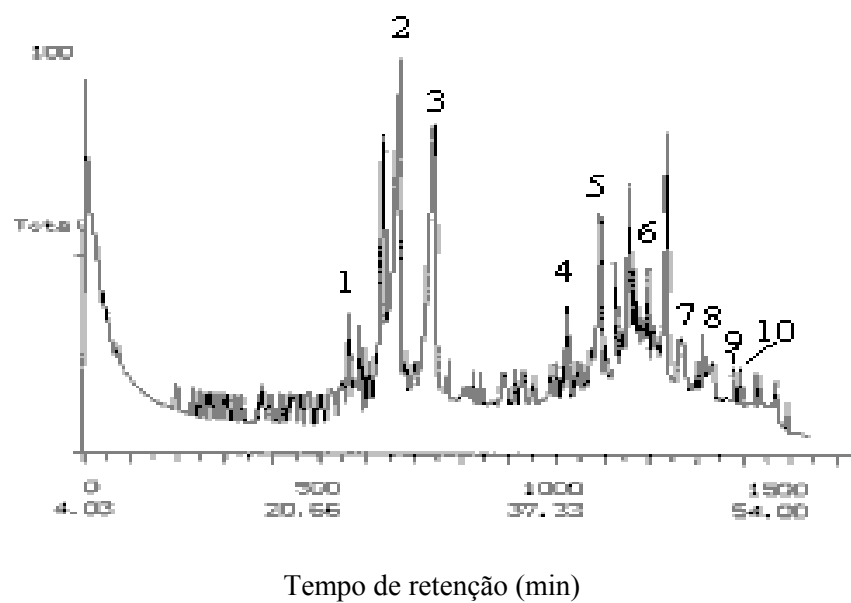


Figura 6.16: Cromatograma obtido a 120bar, 30°C e 3,12g/min na análise de CG-EM.

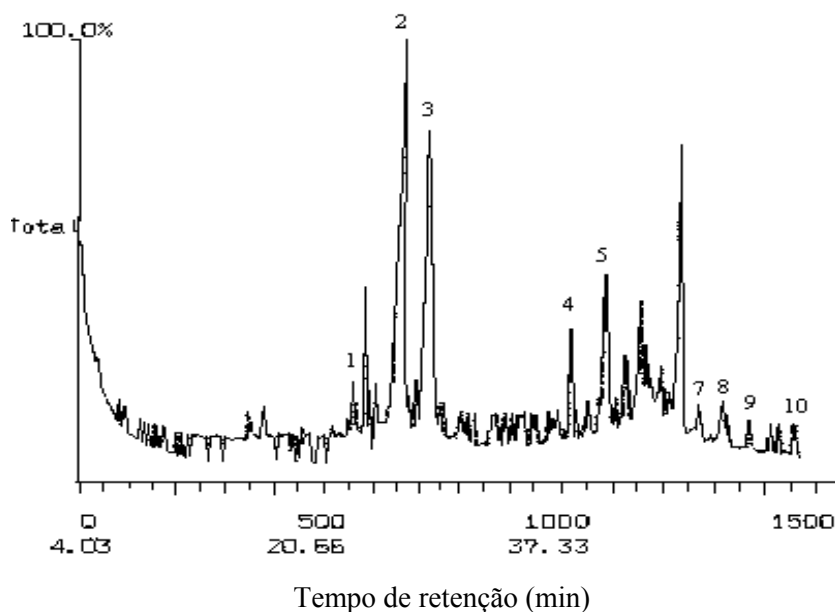


Figura 6.17: Cromatograma obtido a 200bar, 40°C e 3,27g/min na análise de CG-EM.

O espectro de massas individual de cada pico (componente) foi comparado com um banco de dados, como citado no item 5.4.

Na Tabela 6.3 são apresentados os componentes identificados da oleoresina de cavalinha com as respectivas fórmulas estruturais e massas moleculares. A estrutura química dos componentes é apresentada na Seção 10.2 em Anexo.

Tabela 6.3: Componentes identificados na oleoresina de cavalinha.

Picos	Componentes	Fórmula estrutural	Mol (g/gmol)
1	Difenil carbonato	$C_{13}H_{10}O_3$	214
2	Ácido dodecanóico	$C_{12}H_{24}O_2$	212
3	Acido 3-Noninoic metil éster	$C_{10}H_{16}O_2$	168
4	3,6-Dimetil-decano	$C_{12}H_{26}$	170
5	Heneicosano	$C_{21}H_{44}$	296
6	8,12-dimetil-4z,8e,12e-octadecatriene	$C_{20}H_{36}$	276
7	Heneicosano-11-decil	$C_{31}H_{64}$	436
8	(Z) -13-Octadecenal	$C_{18}H_{34}O$	266
9	Eicosano-10-heptil-10-octil	$C_{35}H_{72}$	492
10	17,21-Dimetilheptatriacontano	$C_{39}H_{80}$	549

Alguns compostos presentes na oleoresina de cavalinha separados e quantificados nos cromatogramas (Figura 6.8 à 6.17) não foram identificados, possivelmente devido a limitações no banco de dados disponível. Para compensar a dificuldade de identificação dos componentes da oleoresina e melhor representar os extratos obtidos, foi realizada uma avaliação da composição baseada no tempo de retenção dos compostos na coluna cromatográfica. Dessa forma considerou-se que estes seriam agrupados em classes. Assim, os compostos não identificados foram agrupados em quatro classes, e cada uma foi avaliada como sendo representada por um composto identificado. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.4, juntamente com o composto representativo de cada uma das classes.

Tabela 6.4 - Classes de compostos não identificados presentes na oleoresina de cavalinha.

Classes	Tempo de retenção	Composto representativo
I	Menor que 27min	Ácido dodecanóico
II	Entre 27 e 40min	Ácido 3-noninoic metil éster
III	Entre 40 e 45 min	Heneicosano
IV	Maior que 45 min	z-13-Octadecenal

Após estas considerações o perfil de composição da oleoresina de cavalinha foi obtido e os resultados da análise dos extratos obtidos na ESC são apresentados na Tabela 6.5, onde se observa o efeito da pressão, da temperatura e do tempo de extração na composição do extrato em fração molar (z_i).

Tabela 6.5: Composição da oleoresina (zi – fração molar) - $T_1=30^\circ\text{C}$, $T_2=40^\circ\text{C}$, $P_1=120\text{bar}$ e $P_2=200\text{bar}$.

Componentes	T_1 P_1	T_2 P_1	T_1 P_2	T_2 P_2		
				Tempo de extração (min)		
				0-100	100-270	270-380
Difenil carbonato	0,0084	0,0147	0,0053	0,0106	0,0009	0,0142
Ácido dodecanóico	0,0107	0,0906	0,0140	0,1611	0,1378	0,0560
Classe I	0,2770	0,2710	0,3010	0,2290	0,2490	0,5040
Ácido 3-noninoic metil éster	0,0033	0,0110	0,0096	0,1468	0,0975	0,0055
3,6-Dimetil-decano	0,0111	0,0040	0,0143	0,0200	0,0236	0,0162
Classe II	0,2030	0,1680	0,1350	0,0440	0,058	0,0560
Heneicosano	0,0670	0,0120	0,0870	0,0540	0,0370	0,0086
8,12-dimetil-4z,8e,12e-octadecatrieno	0,0088	0,0149	0,014	-	-	-
Classe III	0,1135	0,1350	0,1140	0,1440	0,2000	0,1950
Heneicosano-11-decil	0,0200	0,0059	0,0077	0,0215	0,0128	0,0071
(z)-13-Octadecenal	0,0260	0,0165	-	0,0270	0,0175	0,0131
Eicosano-10-heptil-10-octil	0,0290	0,0127	0,0067	0,0254	0,0210	0,0097
17,21-dimetilheptatriacontano	0,0074	0,0317	0,0143	0,0320	0,0290	0,0214
Classe IV	0,2120	0,2100	0,2750	0,0820	0,1138	0,0913

Na Figura 6.18 pode ser verificado o comportamento de alguns compostos da oleoresina e das classes (I e III) com o tempo de extração. Analisando-se a Figura pode-se perceber que com o aumento do tempo de extração ocorreu o esgotamento da maioria dos compostos e aumentou

consideravelmente a quantidade de compostos não identificados na Classe I (tempo de retenção menor que 27 minutos).

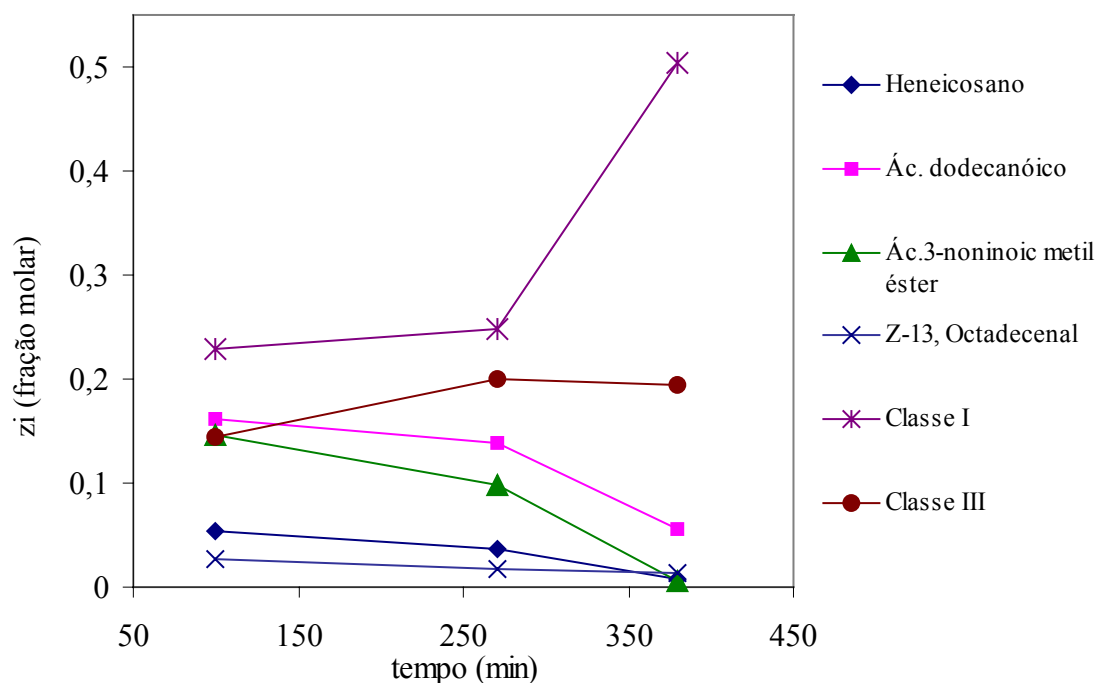


Figura 6.18: Fração molar da composição da oleoresina de cavalinha com o tempo de extração.

6.5. MÉTODO CONVENCIONAL E EXTRAÇÃO SUPERCRTICA

6.5.1. Rendimento

FERREIRA (2001) estudou o processo de extração convencional dos componentes presentes na cavalinha por meio de maceração e pré separação do extrato bruto por filtração por cromatografia líquida em coluna (CC), usando solventes de polaridades crescentes. Para isso utilizou cerca de 500g das partes aéreas da planta seca e moída obtida do Laboratório Industrial Vida e Saúde Ltda (Chapecó – Santa Catarina) e deixou em maceração com metanol à temperatura ambiente, por um período de 10 dias. O solvente foi trocado a cada 24 horas e as frações assim obtidas foram concentradas sob pressão reduzida em evaporador rotatório. O extrato seco obtido foi chamado de extrato bruto metanólico e foi fracionado por partição líquido-líquido com hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol, visando uma semi purificação dos compostos pela diferença de polaridade.

Na Tabela 6.6 são apresentados os rendimentos obtidos com a utilização da extração supercrítica e os resultados obtidos por FERREIRA (2001) do extrato bruto e das frações obtidas com os diferentes solventes utilizados no fracionamento por partição líquido-líquido.

Tabela 6.6 - Rendimento % ($\text{g}_{\text{sólido}}/\text{g}_{\text{sólido}}$).

Extração supercrítica ¹		Extração Convencional ²	
Condições (bar / °C)	Rendimento %	Solvente	Rendimento %
120 / 30	0,35	Metanol – Extrato bruto	6,45
120 / 40	0,34	Diclorometano	0,11
150 / 40	0,39	Metanol	1,04
200 / 30	0,76	Acetato de etila	0,17
200 / 40	1,10	Hexano	0,0073

¹ este trabalho

² dados obtidos por FERREIRA (2001)

O extrato bruto obtido com metanol apresentou maior rendimento devido a extração completa dos constituintes da matéria-prima, inclusive pigmentos (clorofila), como observado pela coloração do extrato. A fração obtida por metanol foi a que apresentou melhor rendimento, com valor comparável ao do extrato supercrítico obtido a 200 bar (Tabela 6.6).

6.5.2. Composição do extrato obtido por extração convencional

Nas Figuras 6.19 e 6.20 são apresentados dois cromatogramas obtidos por extração convencional da fração metanol e hexano descritas no item anterior.

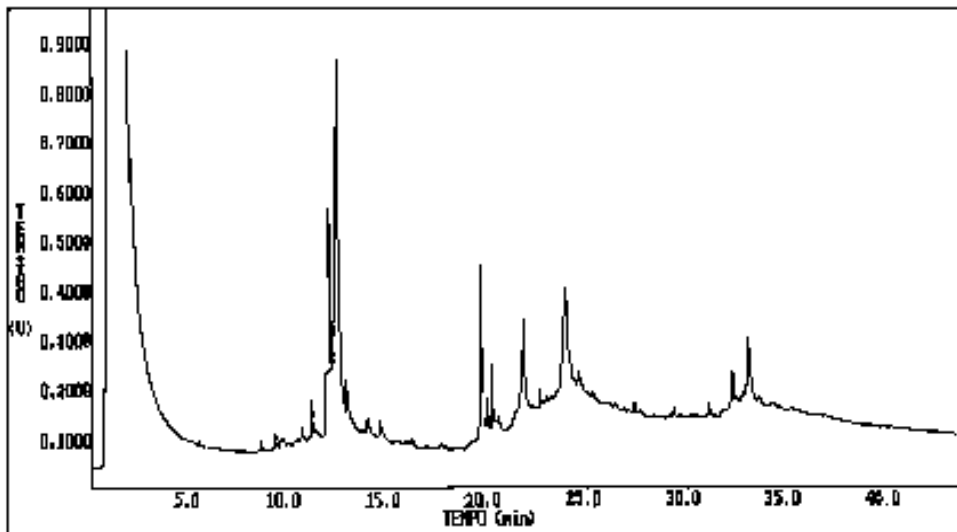


Figura 6.19: Cromatograma fração metanol.

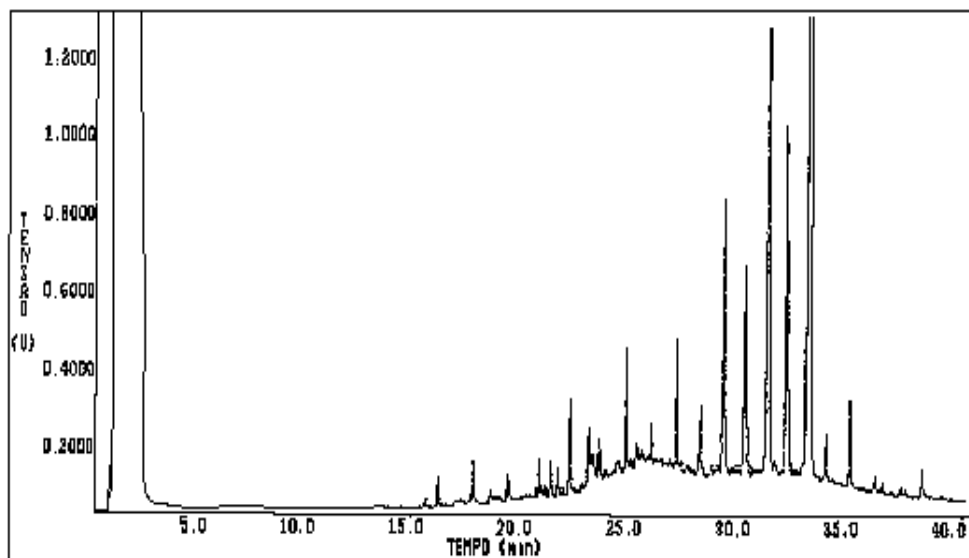


Figura 6.20: Cromatograma fração hexano.

Como pode ser observado estes cromatogramas apresentam um perfil de composição diferente devido a polaridade do solvente empregado e conseqüentemente da seletividade deste em relação aos componentes da oleoresina.

6.6. MODELAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO

O modelo de transferência de massa empregado para a descrição das curvas de extração obtidas em diferentes condições de extração foi apresentado por SOVOVÁ (1994).

Para a modelagem do processo de extração é necessário o conhecimento de variáveis do processo, como solubilidade (Y^*), densidade do solvente, porosidade do leito, etc. Na Tabela 6.7 são apresentadas as condições operacionais de alguns experimentos realizados.

Tabela 6.7 - Condições de operação dos experimentos realizados.

Ensaio	T (K)	P (bar)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	Q_{CO_2} (x10 ⁵) (gCO ₂ /min)	Y^* (x10 ⁴) (1) (goleoresina/gCO ₂)
21	303,15	120	809,73	7,65	2,93
25	303,15	150	847,79	6,50	3,31
27	313,15	120	719,10	6,53	2,33
29	313,15	150	781,27	6,18	2,79
31	313,15	200	841,47	4,73	4,63

(1) dados obtidos por DANIELSKI (2002)

Os valores da solubilidade para o sistema cavalinha-CO₂ utilizados neste trabalho foram obtidos por DANIELSKI (2002) a partir da etapa de taxa constante de extração como descrito no item 5.8.

6.6.1. Determinação das variáveis do modelo

Para a aplicação do modelo definido pelas equações 4.1 e 4.2 (concentração de soluto na fase solvente) e (2.1) (curva de extração), para o processo de extração de óleo essencial de cavalinha, é necessário o conhecimento dos teores iniciais de óleo presentes na matriz sólida (X_0).

Para o cálculo de X_0 considerou-se o experimento de maior rendimento (31), onde obteve-se uma massa extraída de 0,3936g de óleo. Se considerarmos que esta massa de óleo equivale a 90% do total de soluto presente na matriz sólida no início do processo visto que esta curva praticamente

alcançou o período de taxa nula de extração, então temos que: $O = 0,4373\text{g}$ de óleo, e que $N = 35,0664\text{g}$ de sólido livre de óleo (para uma massa de $35,5038\text{g}$ de sólido usada neste ensaio). Isto implica em $X_0 = 0.01247\text{góleo/g}$ sólido.

Ajustando duas retas tangentes a curva de extração de cada experimento, obtêm-se o valor de t_{CER} que é o tempo de duração da etapa de taxa constante de extração obtido pela interseção destas retas, introduzindo t_{CER} e a equação (4.11) na equação (4.10) encontra-se o valor de X_p e com este o valor de X_k pela equação (4.12).

A Tabela 6.8 apresenta os valores dos parâmetros (t_{CER} , t_{FER} , Y_{CER} , X_k , Z) e rendimento total (R_{total}) obtidos utilizando os dados experimentais. Estes dados foram calculados através das equações listadas no capítulo 4.

O parâmetro M_{CER} (taxa de extração na etapa CER) é o valor da tangente da reta ajustada na etapa CER da curva de extração e a partir do mesmo obtêm-se o valor de Y_{CER} (concentração de soluto na fase solvente na etapa CER) através da equação 4.17. Os resultados das análises estatísticas para a determinação de t_{CER} , Y_{CER} e M_{CER} , os gráficos de ajuste para cada experimento e os dados experimentais das extrações realizadas encontram-se disponíveis no Anexo (Seção 10.3 e 10.4).

Na Tabela 6.9 são apresentados os valores de W (parâmetro para transferência de massa na fase sólida), M_{CER} (taxa de extração na etapa CER), k_{Y_a} e k_{X_a} (coeficiente de transferência de massa na fase solvente e sólida respectivamente) necessários para a aplicação do modelo de SOVOVÁ.

Nas Tabelas 6.8 e 6.9 são apresentadas os parâmetros cinéticos do modelo obtidos a partir dos dados experimentais e das equações listadas no capítulo 4. Os dados apresentados nestas Tabelas foram obtidos utilizando o valor de X_0 (calculado em função da densidade do CO_2) que resultou no melhor ajuste entre curva experimental e curva modelada, ver item 6.6.2.

Tabela 6.8 - Parâmetros para a aplicação do modelo de transferência de massa.

Ensaio	$t_{\text{CER}}/60$	$t_{\text{FER}}/60$	$Y_{\text{CER}}(x10^4)$	$X_k(x10^3)$	Z	$R_{\text{total}}(\%)$
--------	---------------------	---------------------	-------------------------	--------------	-----	------------------------

	(s)	(s)	(kg _{extrato} /kgCO ₂)	(kg/kg)		g _{soluto} /g _{sólido}
21	71,76	191,17	2,507	0,214	1,622	0,36
25	88,02	172,73	2,074	1,829	0,796	0,37
27	98,06	205,48	1,490	2,021	0,862	0,35
29	89,38	100,80	1,875	1,205	0,091	0,30
31	268,58	574,32	3,601	1,608	1,079	1,10

Tabela 6.9 - Valores de W, M_{CER} e coeficiente de transferência de massa na fase sólida e fase fluida (k_{Xa} e k_{Ya}).

Ensaio	X _p (x10 ³) (kg/kg)	W	M _{CER} (x10 ⁸) (kg/s)	k _{Ya} (x10 ⁴) (s ⁻¹)	K _{Xa} (x10 ⁵) (s ⁻¹)
21	3,823	0,1040	1,918	13,20	4,860
25	2,290	0,0814	1,348	5,452	3,348
27	1,875	0,0645	0,976	6,713	2,563
29	2,178	0,00903	1,159	6,3689	3,505
31	10,860	0,0414	1,703	6,1024	1,397

6.6.2. Resultados da modelagem das curvas de extração

A Figura 6.21 apresenta a curva de extração do experimento 31 e a curva resultante do modelo empregado (SOVOVÁ, 1994). As curvas são graficadas em função da massa acumulada de oleoresina versus o tempo de extração. As condições de operação foram apresentadas na Tabela 6.7 e os parâmetros cinéticos obtidos nas Tabelas 6.8 e 6.9.

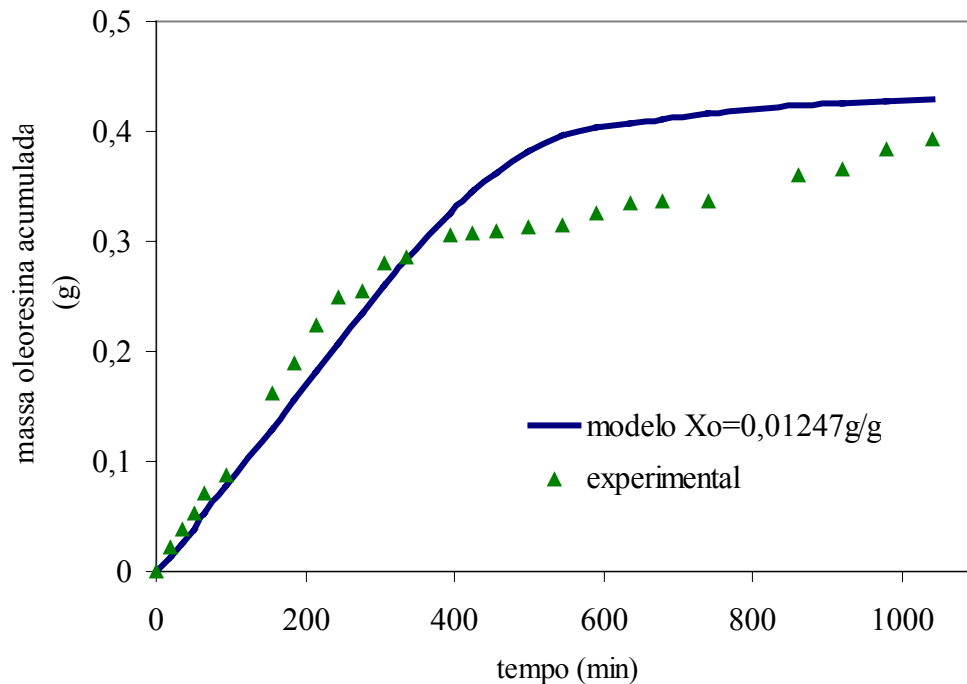


Figura 6.21: Dados experimentais e curva gerada pelo modelo: 200bar, 40°C e 2,84g/min.

Analisando a Figura 6.21 pode-se perceber que a curva resultante do modelo representou adequadamente os dados experimentais especialmente na etapa CER, confirmando a validade dos dados experimentais de solubilidade, obtidos por DANIELSKI (2002). Para a solução do modelo foi empregado o valor de X_0 calculado como apresentado anteriormente, para as condições de operação do experimento.

A modelagem dos demais ensaios demonstrou que após a etapa CER as curvas simuladas apresentam grande desvio em relação aos pontos experimentais, isto indica que é possível que as considerações para a determinação de X_0 e conseqüentemente (X_p e X_k) podem não ser válidas para todas as faixas de condições experimentais empregadas.

Para o experimento (31) (experimento usado para determinar X_0), a densidade do solvente ($841,47\text{kg/m}^3$) indica alto poder de solvatação do fluido e o teor de óleo extraível pelo CO_2 (X_0) é função da densidade do solvente. Assim, quando aumenta-se o poder de solvatação do solvente também aumenta o rendimento (massa oleoresina obtida). Desta forma o valor de X_0 determinado a partir de um experimento realizado com alta densidade pode não ser adequado para representar um experimento realizado a baixa densidade (onde se obtêm menores rendimentos).

Assim para a modelagem das demais curvas de extração foram utilizados valores de X_0 obtidos em função da densidade do CO_2 . Os resultados da aplicação do modelo são apresentados nas Figuras 6.22 até 6.24. Nestas figuras as curvas contínuas representam a aplicação do modelo

com $X_0 = 0,01247\text{g/g}$ (valor obtido baseado na máxima densidade do CO_2 : experimento 31). As curvas pontilhadas são o resultado do modelo utilizando X_0 característico para a ρ_{CO_2} (obtido da massa de oleoresina extraída em cada experimento, calculado da mesma forma que o X_0 do experimento 31).

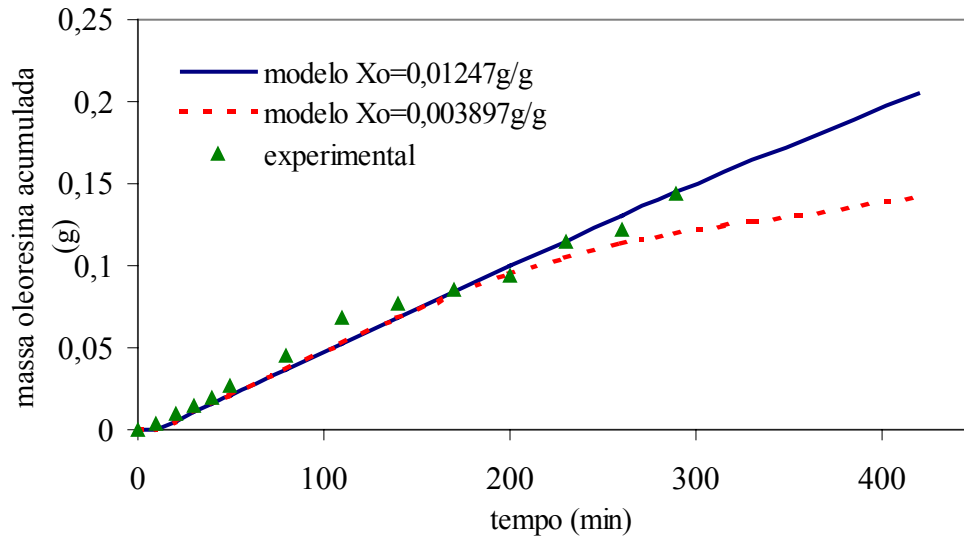


Figura 6.22: Dados experimentais e curva resultante do modelo para o ensaio 27: 120bar, 40°C e 3,92g/min.

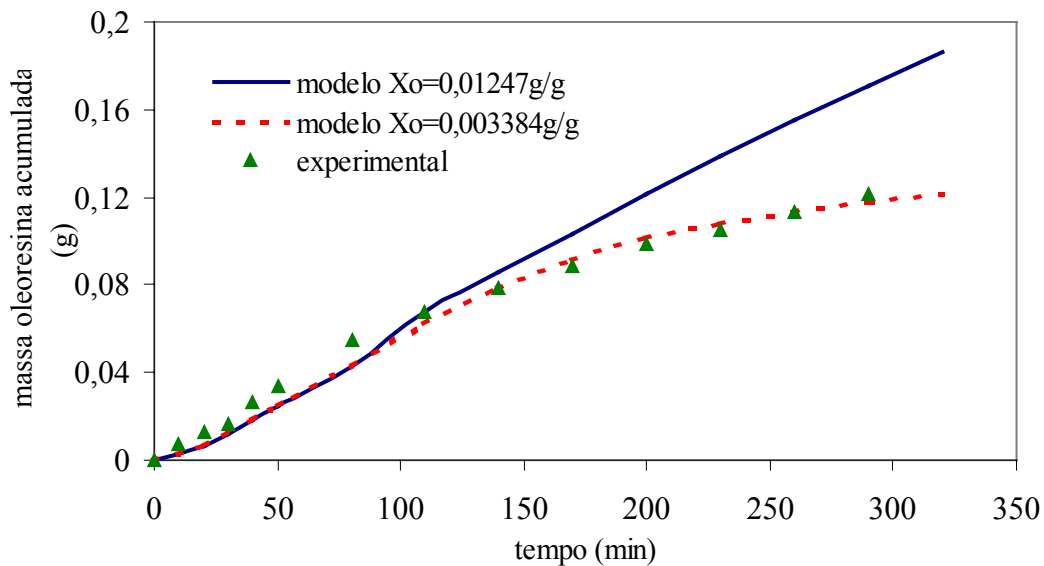


Figura 6.23: Dados experimentais e curva resultante do modelo para o ensaio 29: 150bar, 40°C e 3,71g/min.

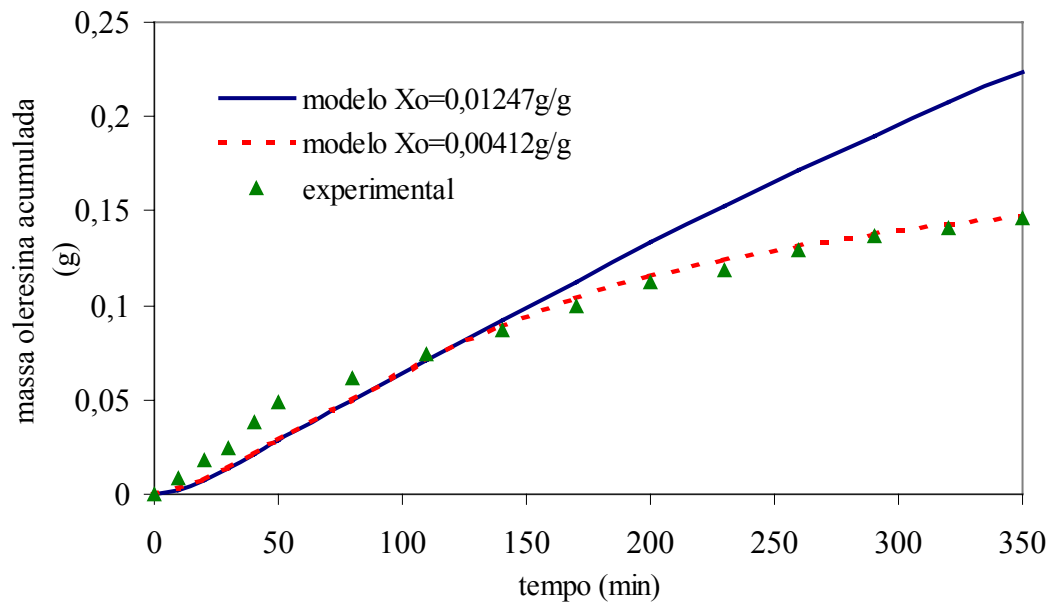


Figura 6.24: Dados experimentais e curva resultante do modelo para o ensaio 25: 150bar, 30°C e 3,9g/min.

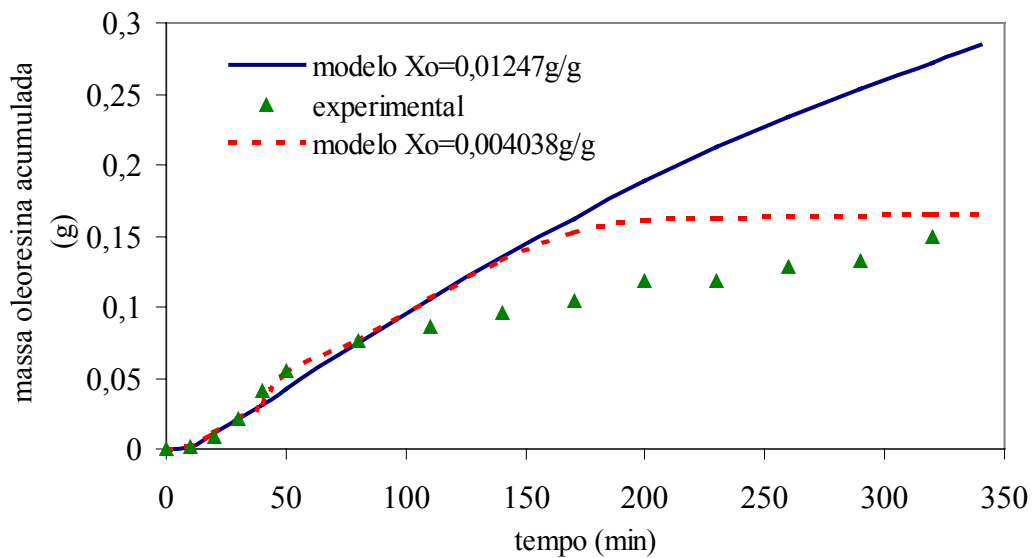


Figura 6.25: Dados experimentais e curva resultante do modelo para o ensaio 21: 120bar, 30°C e 4,59g/min.

Analisando as Figuras (6.21 à 6.25) percebe-se que o ajuste do modelo foi bom para ambos os valores de X_0 na etapa CER, sendo que nesta etapa o parâmetro que tem maior influência no ajuste da curva é o valor da solubilidade. O ajuste nesta etapa (CER) da curva de extração poderia ser melhorado com dados de solubilidade mais precisos.

Após a etapa CER as curvas simuladas com X_0 calculado em função da densidade apresentou melhor ajuste, pois menores teores iniciais de óleo provocam a redução do período de taxa constante aumentando assim a influência do período difusional.

Com isso podemos sugerir que para a solução do modelo, a determinação do teor inicial de óleo deve ser realizada considerando-se a densidade do solvente, pois o modelo é altamente dependente do valor de X_0 .

6.7. SELETIVIDADE

Como citado no item 3.4 o conhecimento das propriedades termodinâmicas, como solubilidade e seletividade, é fundamental para o projeto e ampliação da escala de processos a alta pressão. A seletividade permite a obtenção de informações acerca da qualidade e composição dos extratos obtidos. A seletividade do solvente por determinados componentes presentes na matriz vegetal (matéria-prima) é função da densidade do solvente.

Assim, para avaliar a seletividade do processo de extração da oleoresina de cavalinha com CO_2 supercrítico foi empregada a equação 3.1, apresentada na seção 3.4.

Para a aplicação da equação 3.1 foram assumidas as seguintes considerações:

- 1- a fração molar de soluto na fase sólida (x_i) foi assumida como sendo aquela obtida na melhor condição de extração (T_2 P_2 – 200bar, 40°C), e a fração molar na fase solvente (y_i) aquela representada pelas demais condições de operação (T_1 P_1 e T_1 P_2) conforme dados apresentados na Tabela 6.5.
- 2- Os componentes 1, 2, 3 e 4 foram selecionados dentre os componentes identificados na oleoresina. Assim, avaliamos a seletividade do processo para os seguintes componentes: 1- Ácido dedecanóico, 2-Ácido 3-noninoic metil éster, 3-Heneicosano e 4-Heneicosano-11-decil. O componente 1 (Ácido dodecanóico) é representativo da fração leve, os componentes 2 e 3 (Ácido 3-noninoic metil éster e Heneicosano) são representativos da fração intermediária e o componente 4 (Heneicosano-11-decil) é representativo da fração pesada da oleoresina de cavalinha.

Dessa forma avaliou-se a seletividade do processo das condições de menor rendimento em relação à condição de maior rendimento (200bar e 40°C), através da equação 3.1.

6.7.1. Cálculo da Seletividade

A seguir será apresentado o valor da seletividade do componente 1 em relação ao componente 2 ($\alpha_{1,2}$), o cálculo foi realizado em relação à condição de 200bar e 40°C.

Condição de 120bar e 30°C :

Sendo: 1) Ácido dodecanóico: $x_1 = 0,1611$
 $y_1 = 0,0107$

2) Ácido 3-noninoic metil éster: $x_2 = 0,1468$
 $y_2 = 0,0033$

Utilizando a equação 3.1 encontra-se:

$$\alpha_{1,2} = 2,95$$

Na Tabela 6.10 os valores de seletividade são apresentados para duas condições diferentes de densidade, onde, na condição de 30°C e 120bar a densidade é de 809,73kg/m³ e na condição de 30°C e 200bar a densidade é de 890,87kg/m³.

Tabela 6.10 - Valores de seletividade.

$\alpha_{i,j}$	T ₁ P ₁ (30°, 120bar)	T ₁ P ₂ (30°, 200bar)
$\alpha_{1,2}$	2,95	1,33
$\alpha_{3,2}$	55,20	24,63
$\alpha_{4,1}$	14,00	4,12
$\alpha_{4,2}$	41,37	5,47
$\alpha_{1,4}$	0,07	0,24

Analisando a Tabela 6.10 pode-se perceber que aumentando-se a densidade do solvente : T₁ P₁ (809,73kg/m³) para T₁ P₂ (890,87kg/m³):

- ($\alpha_{1,2}$, $\alpha_{3,2}$, $\alpha_{4,1}$ e $\alpha_{4,2}$) - o fator de separação α diminui com o aumento da densidade, pois aumenta a quantidade de compostos mais pesados solubilizáveis (redução da seletividade para compostos mais leves).
- ($\alpha_{1,4}$) - neste caso o fator de separação relaciona um componente leve (1) com um componente pesado (4). Observa-se que com o aumento da densidade aumenta o valor do fator de separação, indicando que aumenta a seletividade para os compostos mais pesados.

Os valores de seletividade apresentados na Tabela 6.10 são dados preliminares, pois o valor da fração molar na fase sólida (x_i) foi obtida a partir da melhor condição de extração, mais informações são necessárias para melhor estimar este parâmetro.

7. CONCLUSÕES

Com os resultados das operações de extração da oleoresina de cavalinha com CO₂ supercrítico em diferentes condições de operação, foi possível concluir que:

- A utilização do tempo estático aumenta a solubilização dos compostos presentes na oleoresina de cavalinha;
- Com relação a análise cromatográfica, os resultados indicaram que 40°C é a melhor temperatura para se extrair oleoresina de cavalinha. Não foi possível detectar a influência da pressão na composição da oleoresina, entretanto foram observadas variações na composição com o tempo de extração, a partir da etapa CER;
- O perfil de composição varia de acordo com o método de extração utilizado (extração supercrítica ou convencional);
- A melhor condição para se extrair oleoresina de cavalinha foi a 200bar e 40°C onde foi observado o maior rendimento (1,1%) com valor comparável à extração convencional;
- O modelo utilizado para descrever as curvas de extração (SOVOVÁ, 1994), representou adequadamente os dados experimentais principalmente na etapa CER. A aplicação do modelo de transferência de massa demonstrou que o teor de óleo extraível pelo CO₂ deve ser estimado em função da densidade do solvente para obter-se um bom ajuste.
- O aumento da pressão de 120 para 200bar reduziu a seletividade para compostos mais leves. Para melhorar a seletividade do processo são necessárias maiores informações da fração molar na fase sólida (x_i) e com uma caracterização mais efetiva da composição do extrato, poderíamos obter a seletividade de um composto de interesse farmacológico em relação a outros indesejáveis.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicação de diferentes modelos de transferência de massa para a descrição das curvas de extração, verificando assim, como a influência dos mecanismos de transferência de massa são representados nas três etapas do processo de extração.
- Estudar a aplicação de modificadores (co-solventes) a fim de obter-se maiores rendimentos e diminuição do tempo de extração.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B. ; REUCK, K. M. International Thermodynamic Tables of the Fluid State. v.3. Carbon dioxide. Pergamon Press, 1976.

ARAÚJO, J. M. A. Química de alimentos: teoria e prática. 2.ed., Viçosa, ed. UFV cap.17, p.374-375, 1999.

ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction of pupunha (*Guilielma speciosa*) oil in a fixed bed using carbon dioxide. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v.17, n.3, 2000.

BECKERT, C.; HORN, C.; SCHNITZLER, J. P.; LEHNING, A.; HELLER, W.; VEIT, M. Styrylpyrone biosynthesis in Equisetum arvense. **Phytochemistry**. v.44, n.2, p. 275-283, 1997.

BRAGA, F. T. & CARVALHO, L. C. Disponível na Internet <http://www.lavras.br/cepe/fotos/cavalinha.htm>, 2001.

BRUNNER, G. Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation process. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, v.4, 1994.

BUCHAUL, B. R. Disponível na Internet: <http://www.geocities.com/HotSprings/2477/plest-equisetum.htm>, 2001.

CALIXTO, J. B. Medicamentos Fitoterápicos. In: Plantas medicinais sob a Ótica da química Medicinal Moderna. In: YUNES, R. A. & CALIXTO, J. B. , ed. Argos, Chapecó, 2001.

CORRÊA, N. C. F.; ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L. F. .Mass Transfer Modeling Supercritical Extraction from Solid Material. In: Proceedings of the 2nd International Meeting on High Pressure Chemical Engineering. Hamburg, Germany, CD-ROM, 2001.

DANIELSKI, L.; SILVA, L. M. A.; HENSE, H.; FERREIRA, S. R. S. Solubility of marigold oilresin (*Calendula officinalis*) in high pressure CO₂. IV Encontro Brasileiro sobre Fluidos Supercrítico – IV EBFS 2001(a). Salvador, Bahia, de 9 à 11 de setembro de 2001(a), CD-ROM, v.1: 393-398.

DANIELSKI, L.; SILVA, L. M. A.; FERREIRA, S. R. S. Group Contribution Methods Applied to Determination of Phytoterapic Component' Properties. In Proceedings of the 2nd International Meeting on High Pressure Chemical Engineering. Hamburg, Germany, CD-ROM, 2001.

DANIELSKI, L. Solubilidade das oleoresinas de calêndula (*Calêndula officinalis L.*) e cavalinha (*Equisetum arvense*) em CO₂ supercrítico. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

DEAN, J. R.; KANE, M. Instrumentation for supercritical extraction. In: DEAN, J. R. Applications of Supercritical fluids in Industrial Analysis. cap3, p. 47-73, 1993.

DEBENEDETTI, P. G. & REID, R. C. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. **AIChE Journal**. v.32, n.12, p.2034-2046, 1986.

ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G.; KING, M. B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil. **Journal of Supercritical Fluids**. v.16, p.43-58, 1999.

FERREIRA, S. R. S.; Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

FERREIRA, S. R. S.; NIKOLOV, Z. L.; DORAISWAMY, L. K.; MEIRELES, M. A. A.; PETENATE, A. J. Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum L.*) essential oil. **Journal of Supercritical Fluids**. v.14, p. 235-245, 1999.

FERREIRA, S. R. S.; & MEIRELES, M. A. A. Modelling the sfe of black pepper (*Piper nigrum L.*) essential oil. **Journal of Food Engineering**. 2001a.

FERREIRA, S. R. S.; DANIELKI, L.; MICHELIN, E. Z. Determination of field horsetail oilresin (*Equisetum arvense*) solubility in supercritical carbon dioxide. ENPROMER, Santa Fé-Argentina, 2001.

FERREIRA, V. B. N. Estudo químico e avaliação do potencial antioxidante da *Equisetum arvense* e da *Marsypianthes chamaedrys*, Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

FRANÇA, L.F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. **Journal of Supercritical Fluids**. v.14, p.247-256, 1999.

GOODARZANIA, I. & EIKANI, M. H. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils: Modeling and simulation. **Chemical Engineering Science**. v.53, n.7, p.1387-1395, 1998.

ILLÉS, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L.; THEN, M. Extraction of coriander seed oil by CO₂ and propane at super-and subcritical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**. v.17, p.177-186, 2000.

JOCHMANN, A. Extração supercrítica de oleoresina de calêndula (*Calendula officinalis*). Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, UFSC, 2000.

LANG, Q. & WAI, M. C. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies – a practical review. **Elsevier Science**. v.53, p.771-782, 2001.

MAROTO-DIAZ, M. C.; COELHO-PÉREZ, M. S.; CABEZUDO, M. D. Supercritical carbon dioxide extraction of volatiles from spices comparison with simultaneous distillation-extraction, **Journal of Chromatography**, 947, p.23-29, 2002.

MARRONE, C.; POLETTO, M.; REVERCHON, E.; STASSI, A. Almond oil extraction by supercritical CO₂: experiments and modelling. **Chemical Engineering Science**. v.53, n.21, p.3711-3718, 1998.

MAUL, A. A. Fluidos Supercríticos, situação atual e futuro da extração supercrítica. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**. n.11, p.42-46, 1999.

McHUGH, M. & KRUKONIS, V. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. Boston, Butterworth Publishers, 1986.

MELO, V. S. A. B.; ULLER, A. M. C.; PESSOA, F. L. P. Análise termodinâmica da desterpenação do óleo da casca de laranja com CO₂ supercrítico a partir de uma mistura sintética. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.17 (4), p. 467-474, dez.1997.

MICHIELIN, E. M. Z.; DANIELSKI, L.; FERREIRA, S. R. S.; HENSE, L. Avaliação das variáveis de processo no extrato supercrítico de cavalinha (*Equisetum arvense*), SLACA-IV Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos. Campinas, São Paulo, 12 à 15 de novembro de 2001, CD-ROM, Livro de Resumos, v.1, p.128.

MIRA, B.; BLASCO, M.; BERNA, A.; SUBIRATS, S. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition, **Journal of Supercritical Fluids**. v.14, p.95-104, 1999.

MONTANARI, C. A. Química Medicinal: contribuição e perspectiva no desenvolvimento da farmacoterapia. **Química Nova**. v.18, n.1, p.56-64, 1995.

NUUTILA, A.M. & KAMMIOVIRTA, K. E Oksman-Caldentey, K. M. Analytical, Nutritional and Clinical Methods Section. Comparison of methods for the hydrolysis of flavonoids and phenolic acids from onion and spinach for HPLC analysis. **Food Chemistry**. v.76, p.519–525, 2002.

PERRUT, M. Supercritical Fluid Applications: Industrial Development and economic Issues. In: Proceedings of the 2nd International Meeting on High Pressure Chemical Engineering. Hamburg, Germany, CD-ROM, 2001.

POVH, P. N.; MEIRELES, M. A. A.; MARQUES, M. O. M. Supercritical CO₂ Extraction of Essential Oil and Oilresin from Chamomile (*Matricaria recutia* [L.] Rauschert), In: Proceedings of the 2nd International Meeting on High Pressure Chemical Engineering, Hamburgo, CD-ROM, 2001.

REVERCHON, E.; KAZIUNAS, A.; MARRONE, C. Supercritical CO₂ extraction of hiprose seed oil: experiments and mathematical modelling. **Chemical Engineering Science**. v. 55, p. 2195-2201, 2000.

RIZVI, S. S. H.; DANIELS, J. A.; BENADO, A. L.; ZOLLWEG, J. A. Supercritical fluid extraction: operating principles and food applications. **Food Technology**. p.57-64. Jul. 1986.

ROY, C. B.; GOTO, M.; HIROSE, T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experimental and modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.35, n.2, p.607-612, 1996.

RUIZ, P. A. Extração dos glicosídeos da stévia com fluidos pressurizados. Campinas, 1999 .170p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

SANDERS, N. Food legislation and the scope for increased use of near-critical fluid extraction operations in the food, flavouring and pharmaceutical industries. In: KING, M. B. e BOTT, T. R. Extraction of natural products using near-critical solvents. London: Chapman & Hall, 325p. Cap.2, p.35-29, 1993.

SARMENTO, C. M. P., HENSE, H.; FERREIRA, S. R. S. Extraction and fractionation of rice bran oil using supercritical extraction. IV Encontro Brasileiro sobre Fluidos Supercrítico – IV EBFS 2001, Salvador, Bahia, v.1, p.468-474, 2001.

SILVA, F. P. T.; LIBERAL, E. M.; PESSOA, F. L. P. Uso do fluido supercrítico na extração de produtos naturais. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos-SBCTA**. v.31, p.48-61, jan/jun, 1997.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – I. Modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**. v.49, n.3, p. 409-414, 1994.

SOVOVÁ, H.; KUCERA, J.; JEZ, J. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – II. Extraction of grape oil. **Chemical Engineering Science**. v.49, n.3, p.415-420, 1994b.

SPRICIGO, C. B. Extração de óleo essencial de noz moscada com dióxido de carbono a altas pressões. Florianópolis, 1998, 100p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.

VEIT, M.; BECKERT, C.; HÖHNE, C.; BAUER, K.; GEIGER, H. Interspecific and intraspecific variation of phenolics in the genus *Equisetum* subgenus *Equisetum*. **Phytochemistry**. v.38, n.4, p.881-891, 1994.

VEIT, M.; BAUER, K.; BECKERT, C.; KAST, B.; GEIGER, H.; CZYGAN, FRANZ-C. Phenolic Characters of British Hybrid Taxa in *Equisetum* Subgenus *Equisetum*. *Biochemical Systematics and Ecology*. V.23. n.1. p. 79-87, 1995.

ZAUPA, C.; CARVASCHI, L.; SILVA, E. A.; CHANKE, A. L.S. USHIROBIRA, T. M. A.; MARQUES, L. C. Controle de qualidade farmacobotânico e Legal de fitoterápicos comercializados nas Farmácias de Maringá (PR). **Revista Racine**. N.58, AnoX, p.32-36, set/out 2000.

YODA, S. K. Estudo da Cinética de Extração dos Glicosídeos da *Stévia rebaudian* Bertoni Com Mistura CO₂+Água. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2001.

10. ANEXOS

10.1. CROMATOGRAMAS OBTIDOS DO EXTRATO DE CAVALINHA.

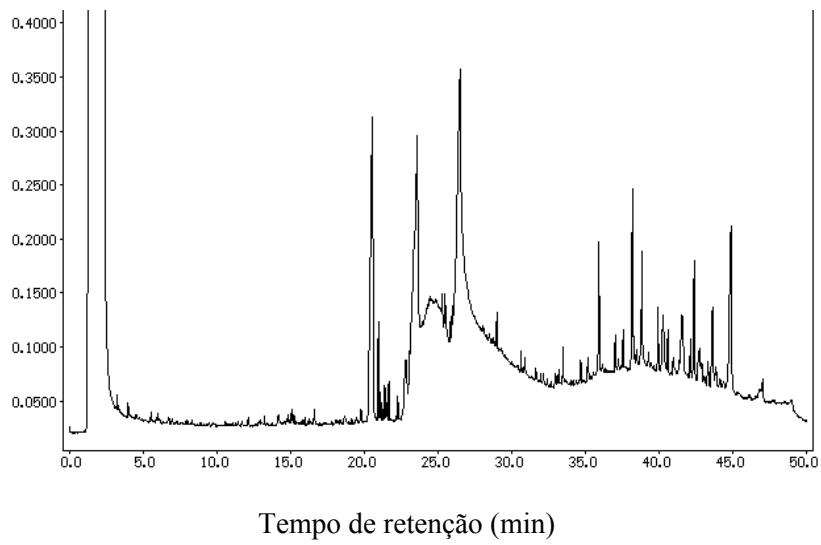


Figura 10.1: Cromatograma obtido a 120bar, 30°C, 3,1g/min e tempo de extração de 100 a 270min.

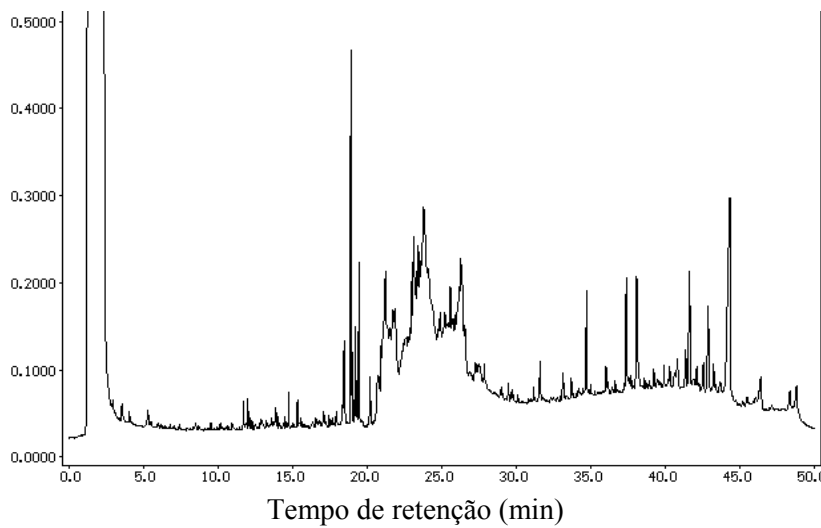


Figura 10.2: Cromatograma obtido a 200bar, 30°C, 3,7g/min e tempo de extração de 100min.

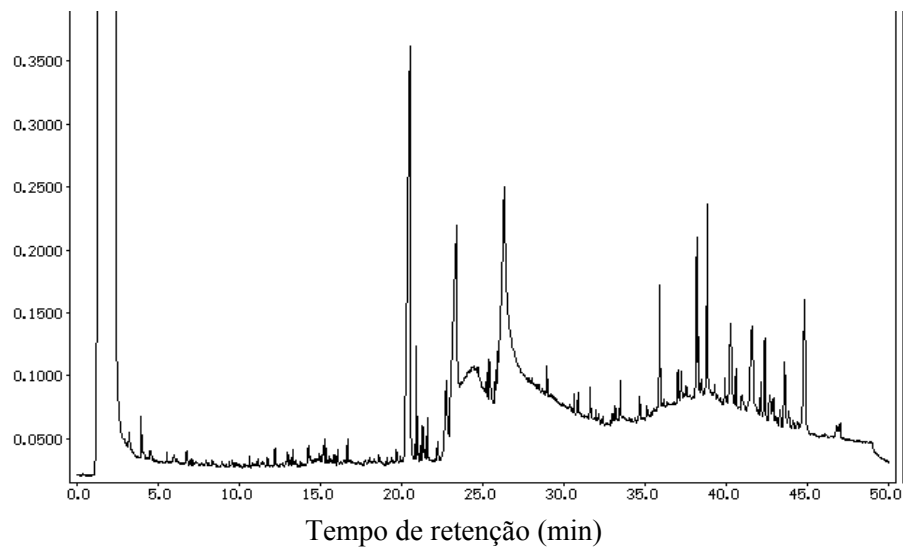


Figura 10.3: Cromatograma obtido a 200bar, 30°C, 3,7g/min e tempo de extração de 270 a 360min.

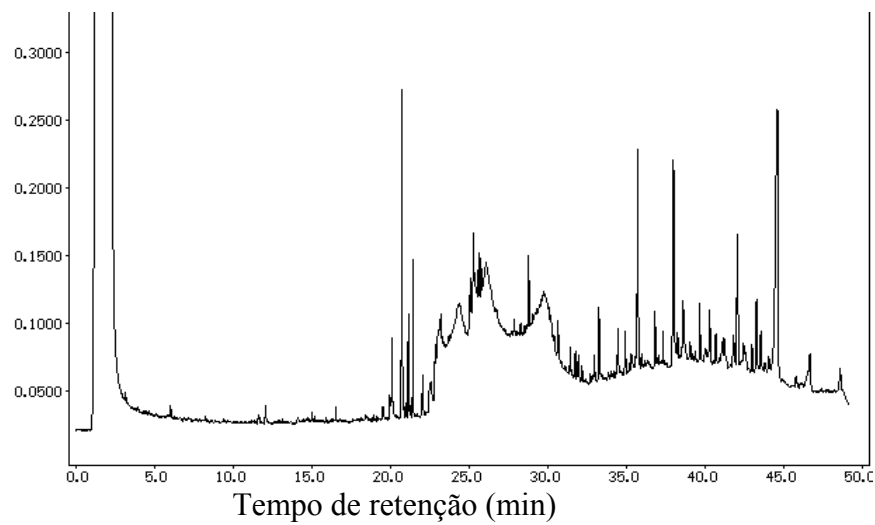
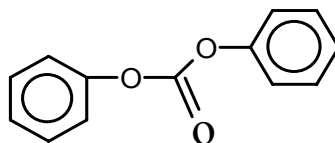


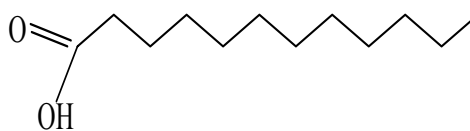
Figura 10.4: Cromatograma obtido a 120bar, 40°C, 4,05g/min e tempo de extração de 100 a 270min.

10.2. ESTRUTURA QUÍMICA DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS NA OLEORESINA DE CAVALINHA.

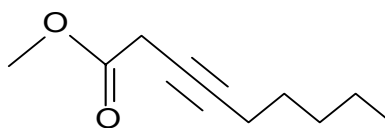
Difenil carbonato
(C₁₃ H₁₀ O₃)
MOL=214,22g/gmol



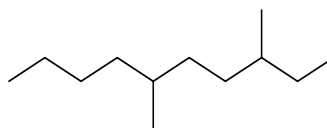
Ácido dodecanóico
(C₁₂ H₂₄ O₂)
MOL=200g/gmol



Ácido 3-noninoic metil éster
(C₁₀ H₁₆ O₂)
MOL= 168g/gmol



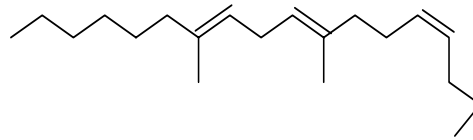
3,6-dimetil decano
(C₁₂ H₂₆)
MOL= 170g/gmol



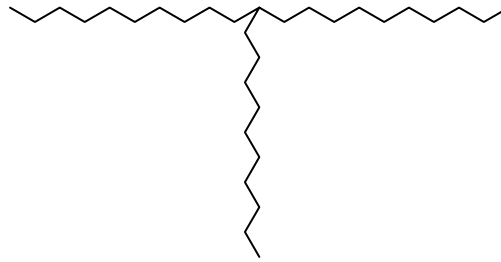
Heneicosano
(C₂₁ H₄₄)
MOL=296g/gmol



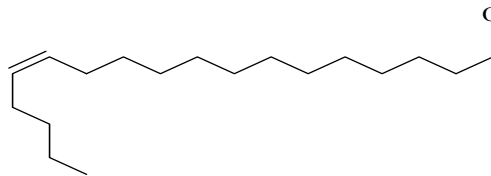
8,12-dimetil-4z,8e,12e-octadecatrieno
(C₂₀ H₃₆)
MOL=276g/gmol



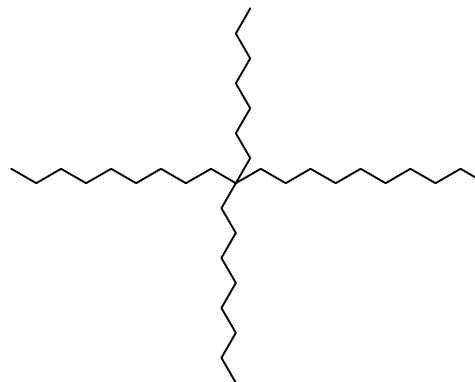
Heneicosano-11-decil
(C₃₁ H₆₄)
MOL= 436,84 g/gmol



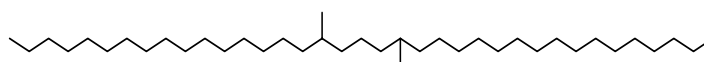
z-13-Octadecenal
(C₁₈ H₃₄ O)
MOL=266g/gmol



Eicosano-10-heptil-10-octil
(C₃₅ H₇₂)
MOL= 492,95 g/gmol



17,21-dimetilheptatriacontano
(C₃₉ H₈₀)
MOL= 549,06g/gmol



10.3. RESULTADOS DAS CURVAS AJUSTADAS PELO SAS.

10.3.1. Experimento (21) realizado a 120bar, 30°C e 4,59g/min.

```
options ls=80 ps=50;
Title 'Ensaio: 120bar,30°C,4,59g/min!';
data Cavalin;
input tmin mext;
AL1=max(tmin-100,0);
```

Cards;

0	0
10	0.0019
20	0.0078
30	0.0213
40	0.0412
50	0.0543
80	0.0761
110	0.0853
140	0.0960
170	0.1048
200	0.1118
230	0.1185
260	0.1277
290	0.1330
320	0.1489

Proc Nlin;

```
parms b0 =-0.001684
      b1 =0.000877
      b2 =-0.000256
      knot1 =100;
```

AL1=max(tmin-knot1,0);

```
Model mext = b0 + b1*tmin + b2*AL1 ;
Output out = a p = mextthat r = Mrs;
```

Proc print;

Proc gplot; Plot Mrs*mextthat;

Proc gplot;

Symbol1 value = diamond color = black; Symbol2 value = star color = black;

Plot1 mext*tmin/legend overlay; Plot2 mextthat*tmin/legend overlay;

Run;

Ensaio: 120bar, 30°C e 4,59g/min

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
-5	0.001524	0.001436	-0.001171	60.000000	0.003601
-4	0.001676	0.001436	-0.001171	60.000000	0.003668
-3	0.001524	0.001580	-0.001171	60.000000	0.019735
-2	0.001524	0.001436	-0.001289	60.000000	0.003048
-1	0.001524	0.001436	-0.001171	66.000000	0.005742
0	0.001524	0.001436	-0.001289	60.000000	0.003048
1	-0.007695	0.001151	-0.000867	68.703735	0.000279
2	-0.007695	0.001151	-0.000867	70.965252	0.000221
3	-0.007695	0.001151	-0.000867	71.759149	0.000216
4	-0.007695	0.001151	-0.000867	71.759149	0.000216

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic		Asymptotic 95 %		
		Std. Error	Confidence Interval		Lower	Upper
			Lower	Upper		
B0	-0.00769524	0.0008720993	-0.009595382	-0.005795094		
B1	0.00115114	0.0000000000	0.001151143	0.001151143		
B2	-0.00086703	0.0000371404	-0.000947954	-0.000786110		
KNOT1	71.75914908	2.0330072291	67.329600318	76.188697835		

Ensaio: 120bar, 30°C e 4,59g/min

OBS	TMIN	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	0	-0.00770	0.0076952
2	10	0.0019	0	0.00382	-.0019162
3	20	0.0078	0	0.01533	-.0075276
4	30	0.0213	0	0.02684	-.0055390
5	40	0.0412	0	0.03835	0.0028495
6	50	0.0543	0	0.04986	0.0044381
7	80	0.0761	20	0.07725	-.0011511
8	110	0.0853	50	0.08577	-.0004744
9	140	0.0960	80	0.09430	0.0017022
10	170	0.1048	110	0.10282	0.0019789
11	200	0.1118	140	0.11134	0.0004556
12	230	0.1185	170	0.11987	-.0013678
13	260	0.1277	200	0.12839	-.0006911
14	290	0.1330	230	0.13691	-.0039144
15	320	0.1489	260	0.14544	0.0034622

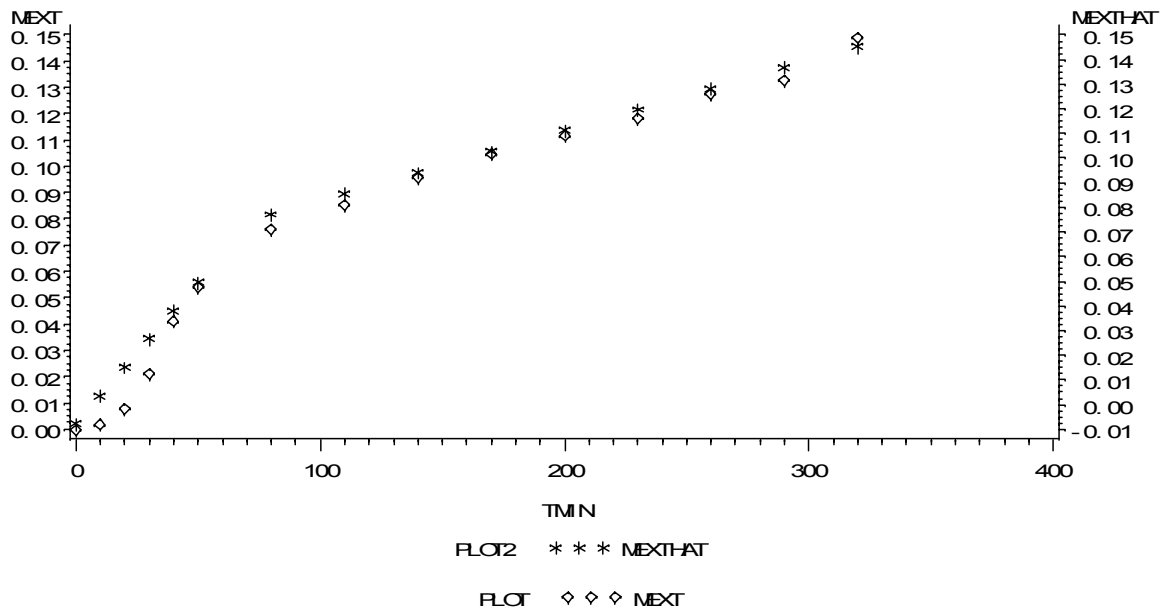


Figura 10.5: Gráfico de ajuste: 120bar, 30°C e 4,59g/min.

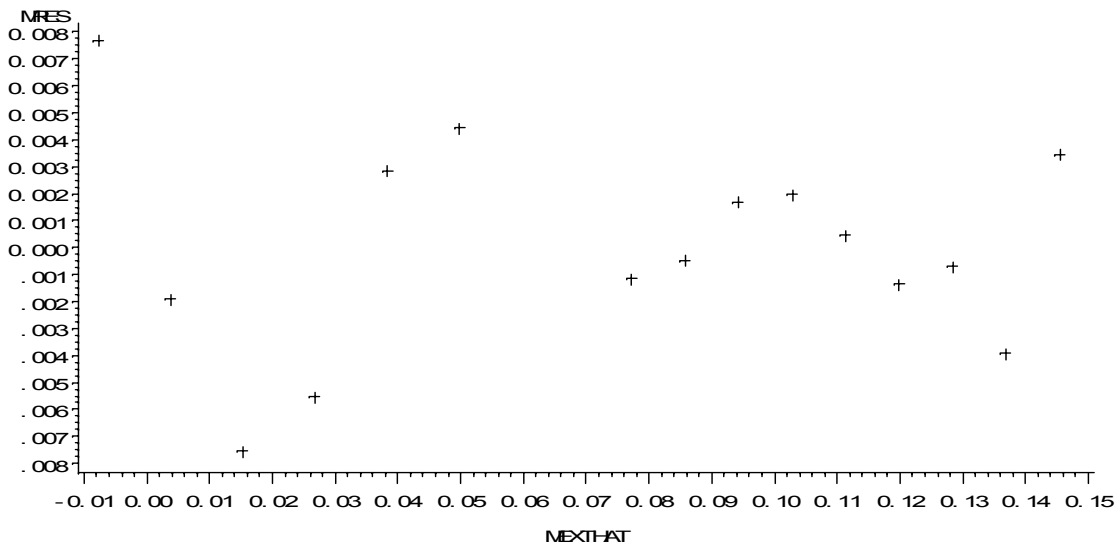


Figura 10.6: Gráfico de dispersão.

10.3.2. Experimento (31) realizado a 200bar, 40°C e 2,84g/min.

OBS	TMIN	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	0	0.00026	-0.000260
2	20	0.0214	0	0.02070	0.000696
3	35	0.0383	0	0.03604	0.002262
4	50	0.0522	0	0.05137	0.000829
5	65	0.0704	0	0.06670	0.003696
6	95	0.0866	0	0.09737	-0.010771
7	125	0.1263	0	0.12804	-0.001737
8	155	0.1624	15	0.15870	0.003696
9	185	0.1890	45	0.18937	-0.000370
10	215	0.2240	75	0.22004	0.003963
11	245	0.2487	105	0.25070	-0.002003
12	275	0.2547	135	0.27577	-0.021066
13	305	0.2802	165	0.28022	-0.000018
14	335	0.2851	195	0.28467	0.000431
15	365	0.2884	225	0.28912	-0.000721
16	395	0.3049	255	0.29357	0.011328
17	425	0.3071	285	0.29802	0.009076
18	455	0.3086	315	0.30247	0.006125
19	500	0.3121	360	0.30915	0.002948
20	545	0.3154	405	0.31583	-0.000429
21	590	0.3251	450	0.32251	0.002594
22	635	0.3346	495	0.32918	0.005417
23	680	0.3365	540	0.33586	0.000639
24	740	0.3369	600	0.34476	-0.007863
25	800	0.3465	660	0.35367	-0.007166
26	860	0.3592	720	0.36257	-0.003369
27	920	0.3663	780	0.37147	-0.005172
28	980	0.3833	840	0.38037	0.002925
29	1040	0.3936	900	0.38928	0.004322

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
-5	-0.009448	0.002228	-0.001810	140.000000	0.703838
-4	-0.010393	0.002228	-0.001810	140.000000	0.696349
-3	-0.009448	0.002451	-0.001810	140.000000	2.094126
-2	-0.009448	0.002228	-0.001991	140.000000	0.239902
-1	-0.009448	0.002228	-0.001810	154.000000	0.898902
0	-0.009448	0.002228	-0.001991	140.000000	0.239902
1	0.002328	0.000972	-0.000770	187.616665	0.064929

2	0.006880	0.000890	-0.000696	222.783586	0.043321
3	-0.001142	0.001092	-0.000930	291.610416	0.033966
4	0.001924	0.001007	-0.000864	272.450277	0.001152
5	0.001904	0.001007	-0.000864	272.355294	0.001152
6	0.001969	0.001006	-0.000863	272.273104	0.001152
7	0.002132	0.001006	-0.000863	273.610946	0.001142
8	-0.001391	0.001042	-0.000892	264.072223	0.001119
9	0.000260	0.001022	-0.000874	268.691961	0.001089
10	0.000260	0.001022	-0.000874	268.587886	0.001089
11	0.000260	0.001022	-0.000874	268.587371	0.001089

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic		Asymptotic 95 %		
		Std. Error	Confidence Interval			
			Lower	Upper		
B0	0.0002601	0.0000000000	0.00026008	0.00026008	0.00026008	
B1	0.0010222	0.0000235047	0.00097390	0.00107053	0.00107053	
B2	-0.0008738	0.0000237624	-0.00092268	-0.00082499	-0.00082499	
KNOT1	268.5873707	5.6792748785	256.91354631	280.26119511		

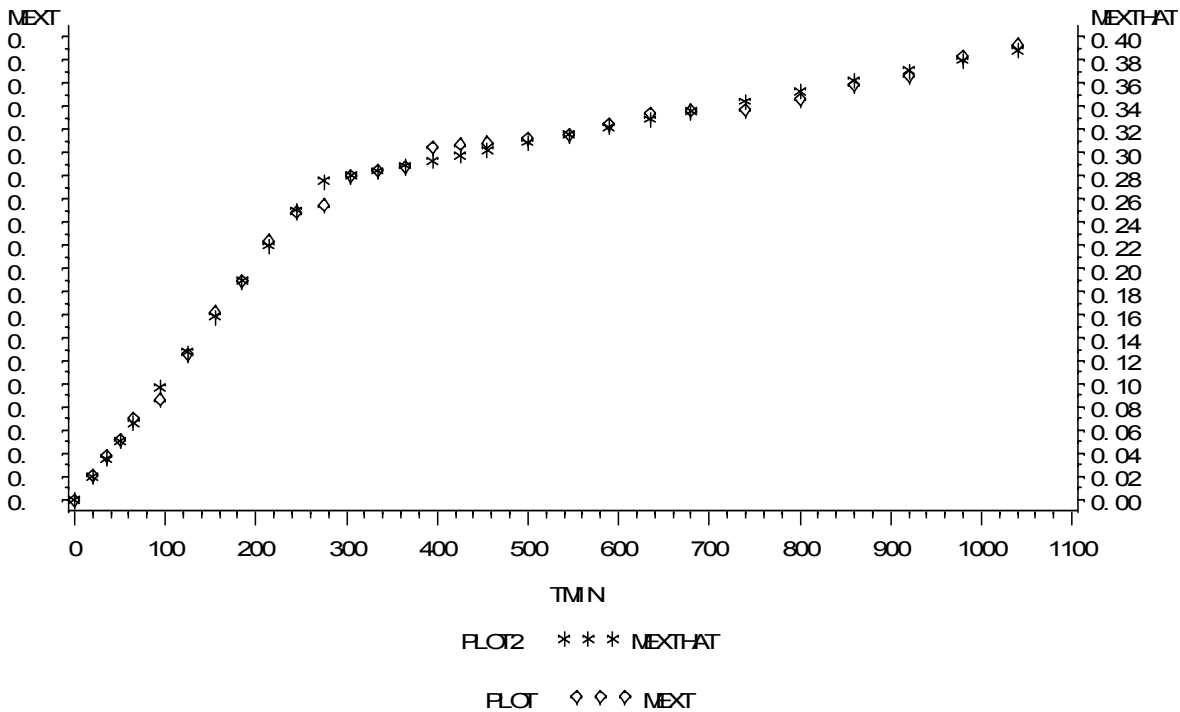


Figura 10.7: Gráfico de ajuste: 200bar, 40°C e 2,84g/min

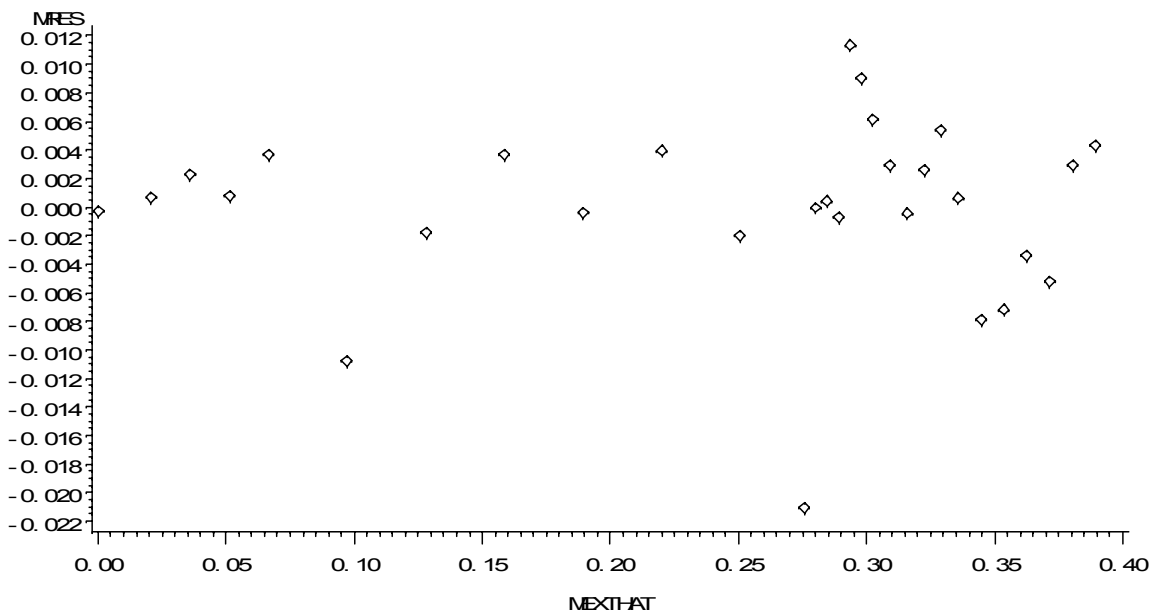


Figura 10.8: Gráfico de dispersão.

10.3.3. Experimento (29) realizado a 150bar, 40°C e 3,71g/min.

OBS	TMIN	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	0	-0.00106	0.0010563
2	10	0.0070	0	0.00590	0.0011000
3	20	0.0129	0	0.01286	0.0000438
4	30	0.0167	0	0.01981	-.0031125
5	40	0.0262	0	0.02677	-.0005687
6	50	0.0342	0	0.03372	0.0004750
7	80	0.0556	0	0.05459	0.0010063
8	110	0.0679	18	0.06748	0.0004250
9	140	0.0718	48	0.07672	-.0049214
10	170	0.0882	78	0.08597	0.0022321
11	200	0.0997	108	0.09521	0.0044857
12	230	0.1047	138	0.10446	0.0002393
13	260	0.1129	168	0.11371	-.0008071
14	290	0.1213	198	0.12295	-.0016536

Non-Linear Least Squares DUD Initialization Dependent Variable MEXT

DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
-5	-0.009697	0.001313	-0.001021	92.000000	0.018494
-4	-0.010667	0.001313	-0.001021	92.000000	0.017704
-3	-0.009697	0.001445	-0.001021	92.000000	0.042749
-2	-0.009697	0.001313	-0.001123	92.000000	0.012352
-1	-0.009697	0.001313	-0.001021	101.200000	0.025360
0	-0.009697	0.001313	-0.001123	92.000000	0.012352
1	-0.001056	0.000696	-0.000387	91.006479	0.0000692964
2	-0.001056	0.000696	-0.000387	90.390045	0.0000675919
3	-0.001056	0.000696	-0.000387	89.382346	0.0000665251
4	-0.001056	0.000696	-0.000387	89.382346	0.0000665251

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic		Asymptotic 95 %		
		Std. Error	Confidence Interval			
			Lower	Upper		
B0	-0.00105625	0.0004580860	-0.002064494	-0.00004801		
B1	0.00069563	0.0000000000	0.000695625	0.00069563		
B2	-0.00038741	0.0000347034	-0.000463793	-0.00031103		
KNOT1	89.38234616	6.2741375556	75.573009771	103.19168255		

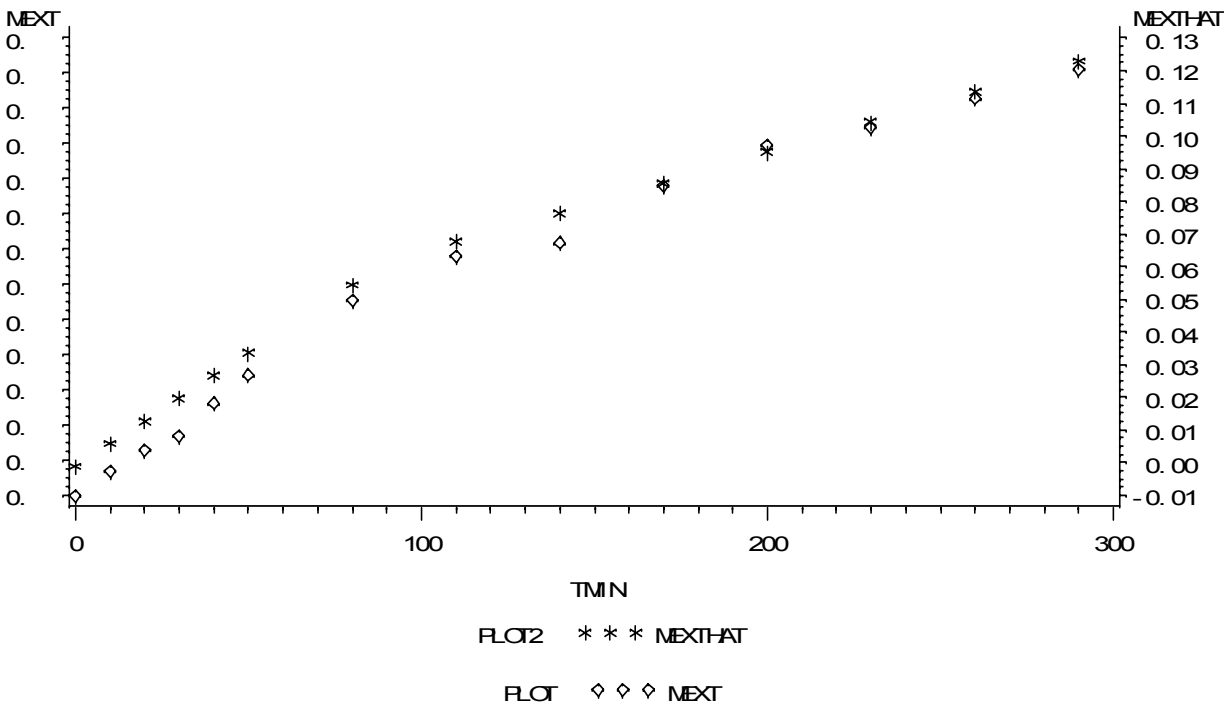


Figura 10.9: Gráfico de ajuste: 150bar, 40°C e 3,71g/min.

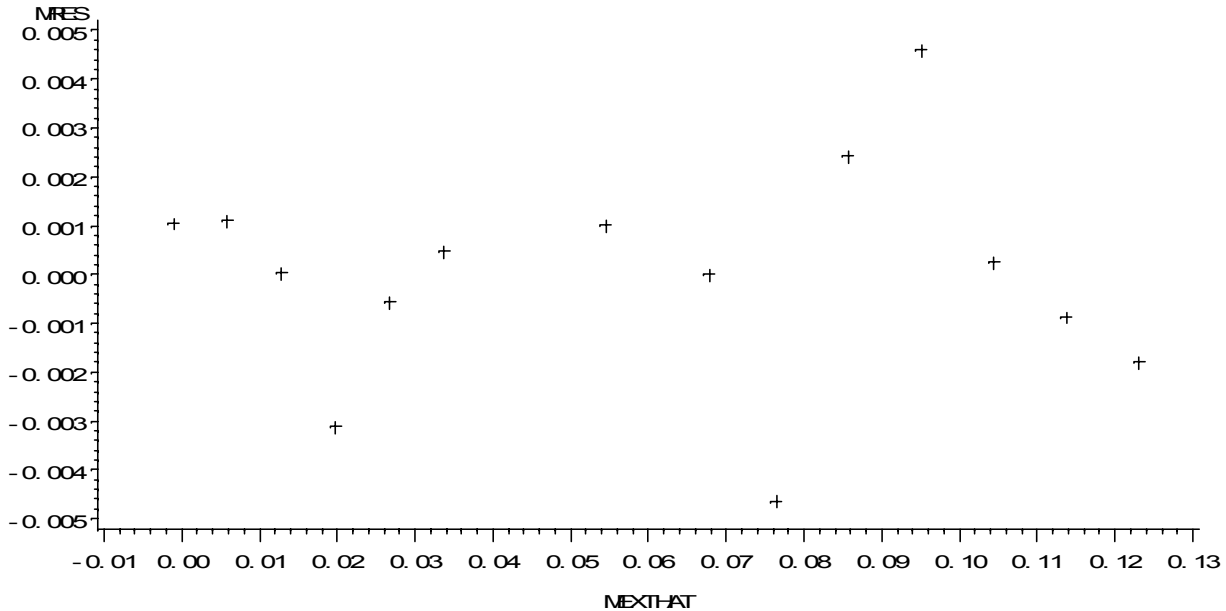


Figura 10.10: Gráfico de dispersão.

10.3.4. Experimento (27) realizado a 120bar, 40°C e 3,92g/min.

Non-Linear Least Squares DUD Initialization					Dependent Variable MEXT
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
-5	-0.009448	0.002228	-0.001810	70.000000	0.093422
-4	-0.010393	0.002228	-0.001810	70.000000	0.091526
-3	-0.009448	0.002451	-0.001810	70.000000	0.179070
-2	-0.009448	0.002228	-0.001991	70.000000	0.064687
-1	-0.009448	0.002228	-0.001810	77.000000	0.115148
0	-0.009448	0.002228	-0.001991	70.000000	0.064687
1	-0.000752	0.000525	-0.0000972540	74.671871	0.000649
2	-0.000752	0.000525	-0.0000972540	79.092752	0.000596
3	-0.000752	0.000525	-0.0000972540	156.960992	0.000234
4	-0.000847	0.000528	-0.0000840338	129.165438	0.000218
5	-0.000892	0.000530	-0.0000800205	121.762395	0.000212
6	-0.000844	0.000531	-0.0000915394	128.715788	0.000208
7	-0.000914	0.000538	-0.0000925282	113.977028	0.000191
8	-0.000931	0.000540	-0.0000933566	109.665906	0.000188
9	-0.000987	0.000551	-0.000105	117.934590	0.000169
10	-0.000994	0.000552	-0.000107	110.601461	0.000160
11	-0.000996	0.000552	-0.000107	111.030324	0.000160

12	-0.000995	0.000552	-0.000107	110.002462	0.000159
13	-0.000995	0.000552	-0.000107	110.000280	0.000159
14	-0.001025	0.000558	-0.000113	104.106910	0.000159
15	-0.001020	0.000557	-0.000112	106.887587	0.000157
16	-0.001014	0.000556	-0.000111	110.520749	0.000156
17	-0.001014	0.000556	-0.000111	109.792382	0.000155
18	-0.001013	0.000556	-0.000111	109.865725	0.000155
19	-0.001013	0.000556	-0.000111	109.919011	0.000155
20	-0.001010	0.000556	-0.000111	109.991203	0.000155
21	-0.001035	0.000559	-0.000115	106.400674	0.000155
22	-0.002000	0.000586	-0.000143	94.829017	0.000152
23	-0.002000	0.000586	-0.000143	99.759636	0.000150
24	-0.002000	0.000586	-0.000143	98.064660	0.000150
25	-0.002000	0.000586	-0.000143	98.064660	0.000150

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic		Asymptotic 95 %		
		Std. Error	Confidence Interval			
			Lower	Upper		
B0	-0.00200017	0.001994752	-0.006390605	0.00239027		
B1	0.00058580	0.000000000	0.000585797	0.00058580		
B2	-0.00014297	0.000058567	-0.000271875	-0.00001406		
KNOT1	98.06466013	26.198566207	40.401784476	155.72753579		

OBS	TMIN	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	0	-0.00200	0.0020002
2	10	0.0039	0	0.00386	0.0000422
3	20	0.0101	0	0.00972	0.0003842
4	30	0.0144	0	0.01557	-.0011737
5	40	0.0191	0	0.02143	-.0023317
6	50	0.0268	0	0.02729	-.0004897
7	80	0.0457	10	0.04486	0.0008364
8	110	0.0679	40	0.06073	0.0071689
9	140	0.0763	70	0.07402	0.0022840
10	170	0.0857	100	0.08730	-.0016008
11	200	0.0944	130	0.10059	-.0061857
12	230	0.1141	160	0.11387	0.0002294
13	260	0.1218	190	0.12716	-.0053554
14	290	0.1439	220	0.14044	0.0034597

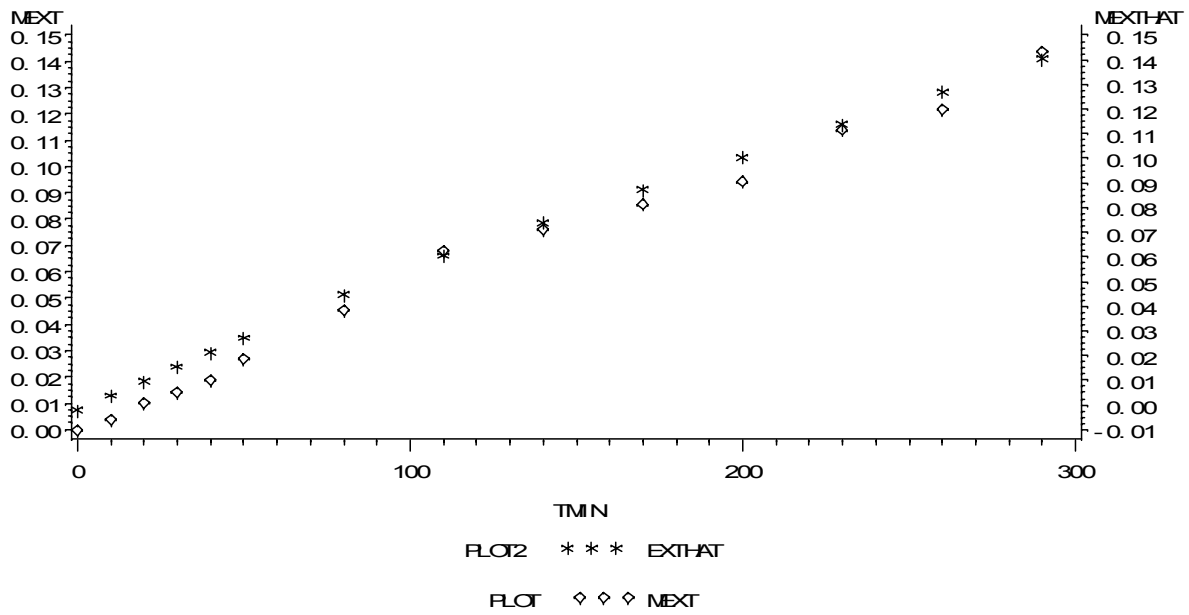


Figura 10.11: Gráfico de ajuste: 120bar, 40°C e 3,92g/min.

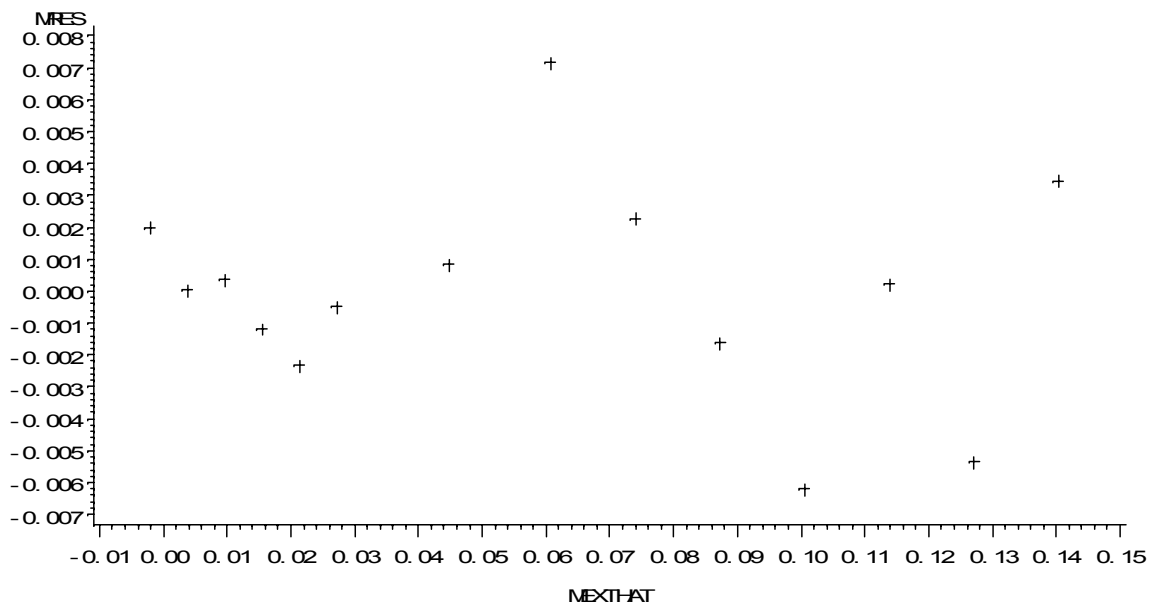


Figura 10.12: Gráfico de dispersão.

10.3.5. Experimento (25) realizado a 150 bar, 30°C e 3,9g/min.

OBS	TMIN	MEXT	AL1	MEXTTHAT	MRES
1	0	0.0000	0	0.00182	-.0018227
2	10	0.0086	0	0.00992	-.0013158
3	20	0.0177	0	0.01801	-.0003089
4	30	0.0243	0	0.02610	-.0018020
5	40	0.0379	0	0.03420	0.0037049
6	50	0.0489	0	0.04229	0.0066118
7	80	0.0615	0	0.06657	-.0050674
8	110	0.0744	18	0.07971	-.0053089
9	140	0.0864	48	0.08879	-.0023872
10	170	0.0992	78	0.09787	0.0013344
11	200	0.1123	108	0.10694	0.0053561
12	230	0.1183	138	0.11602	0.0022778
13	260	0.1293	168	0.12510	0.0041994
14	290	0.1365	198	0.13418	0.0023211
15	320	0.1413	228	0.14326	-.0019572
16	350	0.1465	258	0.15234	-.0058356

Non-Linear Least Squares DUD Initialization					Dependent Variable MEXT
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
-5	-0.009697	0.001313	-0.001021	92.000000	0.012852
-4	-0.010667	0.001313	-0.001021	92.000000	0.012179
-3	-0.009697	0.001445	-0.001021	92.000000	0.042243
-2	-0.009697	0.001313	-0.001123	92.000000	0.006309
-1	-0.009697	0.001313	-0.001021	101.200000	0.019646
0	-0.009697	0.001313	-0.001123	92.000000	0.006309
1	0.001823	0.000809	-0.000507	90.023693	0.000231
2	0.001823	0.000809	-0.000507	89.028450	0.000224
3	0.001823	0.000809	-0.000507	88.018821	0.000222
4	0.001823	0.000809	-0.000507	88.018821	0.000222

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic		Asymptotic 95 %		
		Std. Error	Confidence Interval		Lower	Upper
			Lower	Upper		
B0	0.00182270	0.0013256491	-0.001041192	0.00468659	0.00468659	
B1	0.00080931	0.0000000000	0.000809309	0.00080931	0.00080931	
B2	-0.00050670	0.0000621918	-0.000641055	-0.00037234	-0.00037234	
KNOT1	88.01882097	6.4855482842	74.007654126	102.02998781	102.02998781	

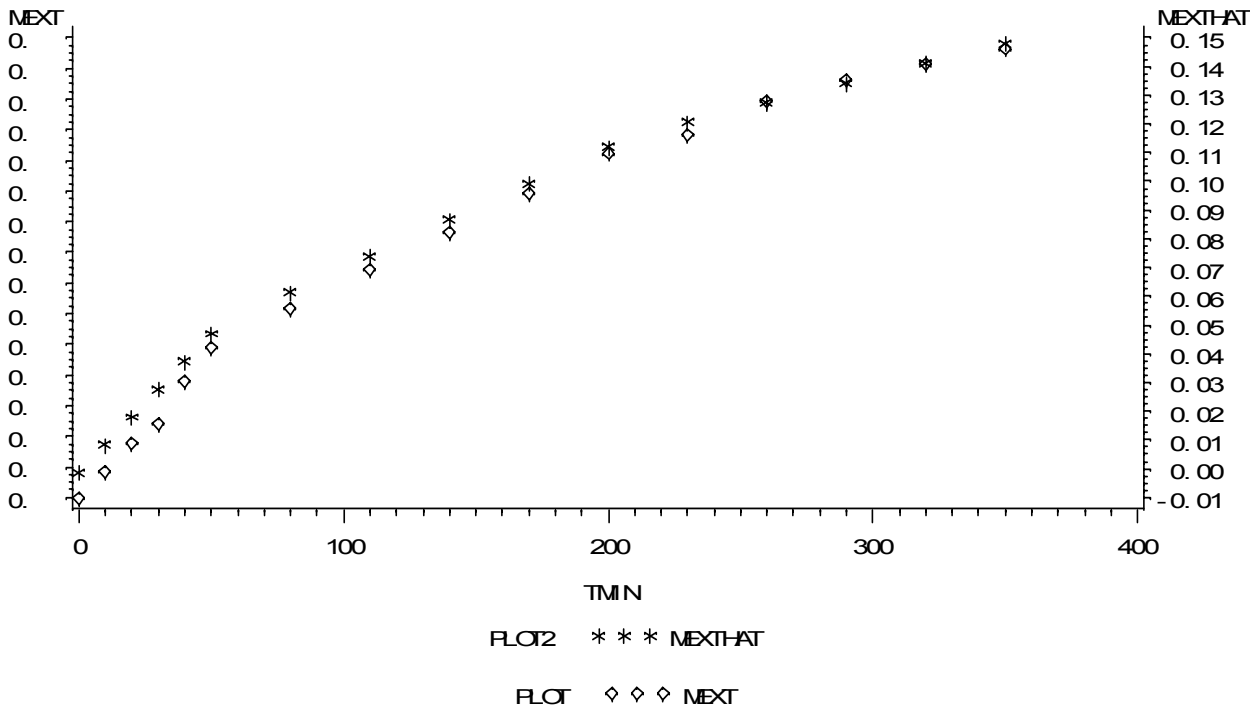


Figura 10.13: Gráfico de ajuste: 150bar, 30°C e 3,9g/min.

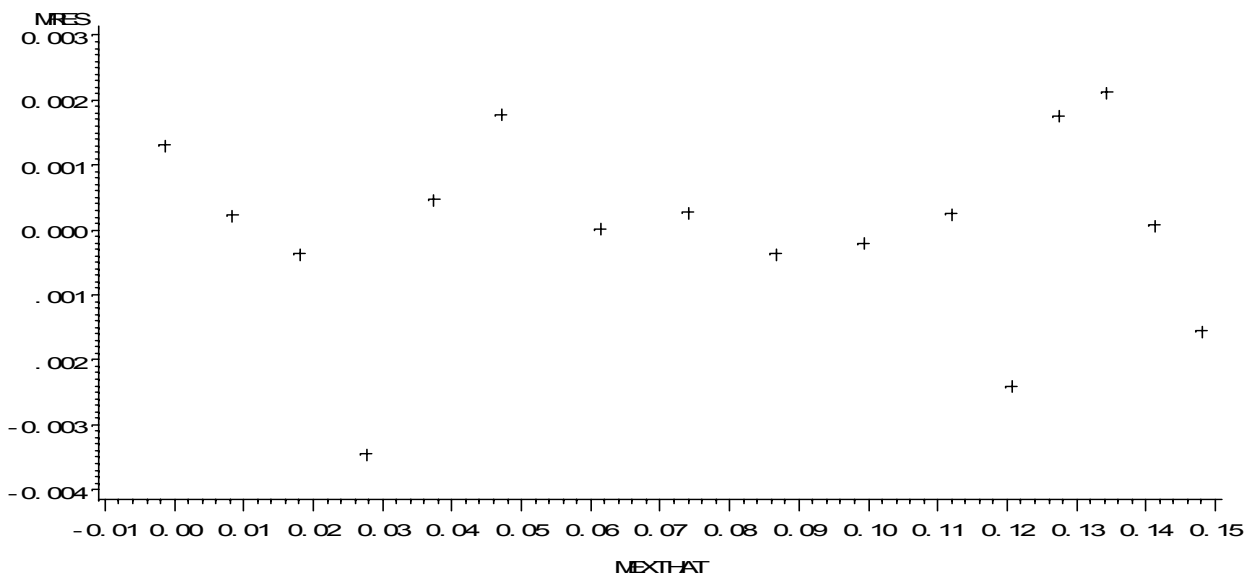


Figura 10.14: Gráfico de dispersão.

10.4. DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO.

Tabela 10.1- Dados experimentais das curvas de extração realizadas a 200bar.

Temperatura (°C)	40	30	30	40	40°C	
Vazão de CO ₂ (g/min)	4,11	3,59	3,71	1,11	2,84 g/min	
t(min)	massa oleoresina obtida (g)				t(min)	massa oleoresina obtida (g)
0	0	0	0	0	0	0
10	0,0197	0,0022	0,0086	0,0026	20	0,0214
20	0,0367	0,0109	0,0149	0,0068	35	0,0383
30	0,0529	0,0184	0,0195	0,0112	50	0,0522
40	0,0666	0,0268	0,0582	0,0189	65	0,0704
50	0,0972	0,0572	0,0725	0,0214	95	0,0866
80	0,1584	0,0940	0,1087	0,0238	125	0,1263
110	0,1801	0,1200	0,1345	0,0290	155	0,1624
140	0,1953	0,1321	0,1500	0,0406	185	0,1890
170	0,2104	0,1376	0,1520	0,0624	215	0,2240
200	0,2281	0,1440	0,1617		245	0,2487
230	0,2366	0,1517	0,1673	0,1103	275	0,2547
260	0,2459	0,1556	0,1733		305	0,2802
290	0,2529	0,1633	0,1864	0,1407	335	0,2851
350		0,1693		0,1730	365	0,2884
410				0,2086	395	0,3049
470				0,2405	425	0,3071
530				0,2594	455	0,3086
550				0,2679	500	0,3121
650				0,2837	545	0,3154
720				0,2954	590	0,3251
					635	0,3346
					680	0,3365
					740	0,3369
					800	0,3465
					860	0,3592
					920	0,3663
					980	0,3833
					1040	0,3936

Tabela 10.2- Dados experimentais das curvas de extração realizadas a 120bar.

Temperatura (°C)	40	30	30	40
Vazão de CO ₂ (g/min)	3,92	4,74	4,59	3,36
t (min)	massa de oleoresina obtida (g)			
0	0	0	0	0
10	0,0039	0,0099	0,0019	0,0075
20	0,0101	0,0161	0,0078	0,0110
30	0,0144	0,0185	0,0213	0,0133
40	0,0191	0,0210	0,0412	0,0183
50	0,0268	0,0233	0,0543	0,0239
80	0,0457	0,0325	0,0761	0,0293
110	0,0679	0,0409	0,0853	0,0363
140	0,0763	0,0492	0,096	0,0456
170	0,0857	0,0587	0,1048	0,0497
200	0,0944	0,0667	0,1118	0,0567
230	0,1141	0,0769	0,1185	0,0628
260	0,1218	0,0799	0,1277	0,0701
290	0,1439	0,0841	0,1330	0,0782
320		0,0921	0,1489	0,0854

Tabela 10.3- Dados experimentais das curvas de extração realizadas a 150bar.

Temperatura (°C)	30	40	40	30
Vazão de CO ₂ (g/min)	4,27	3,71	4,53	3,90
t (min)	massa de oleoresina obtida (g)			
0	0	0	0	0
10	0,0039	0,007	0,0017	0,0086
20	0,0095	0,0129	0,0107	0,0177
30	0,0231	0,0167	0,0221	0,0243
40	0,0513	0,0262	0,033	0,0379
50	0,0602	0,0342	0,0717	0,0489
80	0,0675	0,0556	0,095	0,0615
110	0,0728	0,0679	0,1124	0,0744
140	0,0886	0,0718	0,128	0,0864
170	0,0932	0,0882	0,1363	0,0992
200	0,0993	0,0997	0,1453	0,1123
230	0,1067	0,1047	0,1521	0,1183
260	0,1123	0,1129	0,1576	0,1293
290	0,1187	0,1213	0,1611	0,1365
320	0,1234			0,1413
350	0,1279			0,1465