

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

**LEANDRO DANIELSKI**

**SOLUBILIDADE DAS OLEORESINAS DE CALÊNDULA (*Calendula  
officinalis* L.) E CAVALINHA (*Equisetum arvense*) EM CO<sub>2</sub>  
SUPERCRÍTICO**



03435851

**Florianópolis – SC**  
**Fevereiro de 2002**

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

**SOLUBILIDADE DAS OLEORESINAS DE CALÊNDULA (*Calendula officinalis* L.) E CAVALINHA (*Equisetum arvense*) EM CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO**

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

**LEANDRO DANIELSKI**

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Sandra Regina Salvador Ferreira

Florianópolis, Fevereiro de 2002

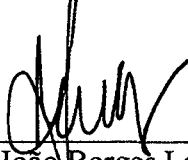
**Solubilidade das Oleoresinas de Calêndula (*Calendula officinalis*) e Cavalinha (*Equisentum arvense*) em CO<sub>2</sub> Supercrítico**

**Leandro Danielski**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.




Prof. Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira  
Orientadora



Prof. Dr. João Borges Laurindo  
Coordenador do Curso de Pós-Graduação  
em Engenharia de Alimentos

**Banca Examinadora:**



Prof. Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho



Prof. Dr. Ariovales Bolzan

**Florianópolis, 27 de Fevereiro de 2002**

Aos meus pais e irmãos e à Juliane  
Fiamoncini (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

À Deus.

À família, base de tudo.

À Prof<sup>a</sup> Sandra Regina Salvador Ferreira pelo apoio e pela dinâmica orientação.

Ao Prof. Haiko Hense pela habitual presteza.

Aos membros da banca examinadora pelas sugestões e comentários.

Ao Departamento de Química da UFSC, nas pessoas do Prof. Rosendo A. Yunes e de Louisiane Faccio Verani Bresciani pela realização das análises de CG-EM.

Aos amigos do LATESC, Luanda, Cleonice, Eliane, Elizeu, Tatiana, Alexandre, Aziza, Diogo e Abelaine, pelo companheirismo e pelas experiências trocadas.

Aos demais colegas do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UFSC.

Aos amigos sempre presentes, em especial à Fábio Rita, Davi da Silva e Luiz Gonzaga Verdi pela convivência nos últimos dois anos.

À Daniel Borges de Matos, secretário do CPGEA, e aos demais servidores pelo auxílio sempre que necessário.

Ao CPGEA pelo apoio.

À CAPES pela concessão da bolsa.

**"A arte da vida consiste em fazer da vida uma obra de arte."**

**Mahatma Gandhi (1869-1948).**

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>iv</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>v</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>viii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
3.1. FLUIDOS SUPERCRÍTICO (FSC).....	6
3.2. SOLUBILIDADE EM FSC.....	9
3.2.1. Métodos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases.....	11
3.2.1.1. Método dinâmico.....	11
3.2.1.2. Método estático.....	13
3.2.2. Métodos para a modelagem do equilíbrio de fases.....	14
3.2.2.1. Modelo de Chrastil (1982) .....	16
3.2.2.2. Métodos de Contribuição de Grupos (MCG) .....	18
3.3. FITOTERAPIA.....	20
3.3.1. Calêndula ( <i>Calendula officinalis</i> L.) .....	21
3.3.2. Cavalinha ( <i>Equisetum arvense</i> ) .....	22
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
4.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
4.1.1. Unidade de extração.....	25
4.1.2. Preparo da amostra.....	27
4.2. TESTES PRELIMINARES.....	28
4.2.1. Metodologia operacional.....	28
4.3. DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DOS EXTRATOS.....	29
4.4. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULAS.....	30
4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
4.5. PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO.....	31
4.5.1. Determinação da densidade do solvente.....	31
4.5.2. Propriedades termodinâmicas.....	31

4.5.3. Determinação experimental da solubilidade.....	32
4.5.4. Determinação do equilíbrio de fases através do programa EDEFLASH.....	33
4.5.5. Determinação do equilíbrio de fases através da aplicação do modelo de Chrastil (1982) .....	34
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>35</b>
5.1. TESTES PRELIMINARES.....	35
5.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	37
5.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS OLEORESINAS DE CAVALINHA ( <i>Equisetum arvense</i> ) E CALÊNDULA ( <i>Calendula officinalis</i> L.).....	39
5.3.1. Oleoresina de calêndula.....	39
5.3.2. Oleoresina de cavalinha.....	45
5.4. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE (Y*) DAS OLEORESINAS DE CAVALINHA E CALÊNDULA.....	47
5.4.1. Determinação das faixas de vazão de solvente.....	47
5.4.2. Determinação da solubilidade (Y*) da oleoresina de cavalinha.....	50
5.4.2.1. Determinação experimental de Y*.....	50
5.4.2.2. Modelo de Chrastil.....	54
5.4.3. Determinação da solubilidade (Y*) da oleoresina de calêndula.....	56
5.4.3.1. Determinação experimental de Y*.....	57
5.4.3.2. Modelo de Chrastil.....	62
5.4.3.3. Programa EDEFLASH.....	64
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>66</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>67</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>68</b>
<b>9. APÊNDICES.....</b>	<b>80</b>
9.1. PROGRAMA SAS.....	80
9.1.1. Regressão linear.....	80
9.1.2. Regressão não linear.....	81
9.2. RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA OBTIDOS PARA O SISTEMA OLEORESINA DE CAVALINHA/CO <sub>2</sub> .....	82
9.2.1. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 1,1 gCO <sub>2</sub> /min.....	82
9.2.2. Condições experimentais: 120 bar; 40 °C; 1,42 gCO <sub>2</sub> /min.....	83
9.2.3. Condições experimentais: 120 bar; 40 °C; 0,93 gCO <sub>2</sub> /min.....	85



9.2.4. Condições experimentais: 150 bar; 30 °C; 1,03 gCO <sub>2</sub> /min.....	87
9.2.5. Condições experimentais: 150 bar; 30 °C; 1,28 gCO <sub>2</sub> /min.....	88
9.2.6. Condições experimentais: 200 bar, 40 °C; 2,84 gCO <sub>2</sub> /min.....	90
9.2.7. Condições experimentais: 150 bar; 30 °C; 0,79 gCO <sub>2</sub> /min.....	92
9.2.8. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 4,15 gCO <sub>2</sub> /min.....	93
9.2.9. Condições experimentais: 120 bar; 20 °C; 0,90 gCO <sub>2</sub> /min.....	95
9.2.10. Condições experimentais: 120 bar; 20 °C; 1,2 gCO <sub>2</sub> /min.....	97
9.2.11. Condições experimentais: 150 bar; 40 °C; 0,94 gCO <sub>2</sub> /min.....	98
9.2.12. Condições experimentais: 150 bar; 40 °C; 1,30 gCO <sub>2</sub> /min.....	100
9.2.13. Condições experimentais: 200 bar; 20 °C; 1,10 gCO <sub>2</sub> /min.....	101
9.2.14. Condições experimentais: 200 bar; 20 °C; 0,88 gCO <sub>2</sub> /min.....	103
9.2.15. Condições experimentais: 200 bar; 30 °C; 1,20 gCO <sub>2</sub> /min.....	104
9.2.16. Condições experimentais: 200 bar; 30 °C; 0,90 gCO <sub>2</sub> /min.....	106
9.2.17. Condições experimentais: 120 bar; 30 °C; 0,90 gCO <sub>2</sub> /min.....	107
9.2.18. Condições experimentais: 150 bar; 20 °C; 0,94 gCO <sub>2</sub> /min.....	109
9.3. RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA OBTIDOS PARA O SISTEMA OLEORESINA DE CALÊNDULA/CO <sub>2</sub> .....	110
9.3.1. Condições experimentais: 120 bar; 26 °C; 1,10 gCO <sub>2</sub> /min.....	110
9.3.2. Condições experimentais: 120 bar; 30 °C; 1,10 gCO <sub>2</sub> /min.....	112
9.3.3. Condições experimentais: 120 bar; 40 °C; 1,10 gCO <sub>2</sub> /min.....	114
9.3.4. Condições experimentais: 150 bar; 26°C; 1,10 gCO <sub>2</sub> /min.....	115
9.3.5. Condições experimentais: 150 bar; 30 °C; 1,10 gCO <sub>2</sub> /min.....	117
9.3.6. Condições experimentais: 150 bar; 30 °C; 1,30 gCO <sub>2</sub> /min.....	118
9.3.7. Condições experimentais: 150 bar; 40 °C; 1,21 gCO <sub>2</sub> /min.....	120
9.3.8. Condições experimentais: 150 bar; 40 °C; 1,67 gCO <sub>2</sub> /min.....	123
9.3.9. Condições experimentais: 200 bar; 30 °C; 1,10 gCO <sub>2</sub> /min.....	124
9.3.10. Condições experimentais: 200 bar; 30 °C; 0,90 gCO <sub>2</sub> /min.....	126
9.3.11. Condições experimentais: 200 bar; 26 °C; 0,90 gCO <sub>2</sub> /min.....	128
9.3.12. Condições experimentais: 200 bar; 26 °C; 1,08 gCO <sub>2</sub> /min.....	129
9.3.13. Condições experimentais: 200 bar; 26 °C; 1,34gCO <sub>2</sub> /min.....	131
9.3.14. Condições experimentais: 200 bar; 26 °C; 2,98 gCO <sub>2</sub> /min.....	132
9.3.15. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 0,79 gCO <sub>2</sub> /min.....	134

9.3.16. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 0,94 gCO <sub>2</sub> /min.....	136
9.3.17. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 1,10 gCO <sub>2</sub> /min.....	137
9.3.18. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 1,33 gCO <sub>2</sub> /min.....	138
9.3.19. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 1,57 gCO <sub>2</sub> /min .....	140
9.4. COMPONENTES IDENTIFICADOS NAS OLEORESINAS DE CAVALINHA E CALÊNDULA.....	142
9.4.1. Componentes da oleoresina de cavalinha.....	142
9.4.2. Componentes da oleoresina de calêndula.....	143

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> Diagrama de fases para o CO <sub>2</sub> puro (SANDERS, 1993).....	7
<b>Figura 3.2.</b> Flores de calêndula (www.css.msu.edu) .....	21
<b>Figura 3.3.</b> Cavalinha (www.css.msu.edu) .....	23
<b>Figura 4.1.</b> Diagrama esquemático da unidade de ESC (LATESC).....	26
<b>Figura 4.2.</b> Vista geral da unidade de ESC (LATESC).....	27
<b>Figura 4.3.</b> Curva experimental preliminar (oleoresina de cavalinha) obtida à 200 bar, 40 °C e vazão de 2,84 g CO <sub>2</sub> /min.....	33
<b>Figura 5.1.</b> Curva de extração obtida para a oleoresina de calêndula (200 bar, 26 °C).....	36
<b>Figura 5.2.</b> Influência do TE nas curvas de extração da oleoresina de cavalinha (MICHIELIN, 2002).....	37
<b>Figura 5.3.</b> Partículas de calêndula: fotografia da amostra com aumento de 30 vezes (a) e com aumento de 20 vezes (b).....	38
<b>Figura 5.4.</b> Partículas de cavalinha: fotografia da amostra com aumento de 30 vezes (a) e com aumento de 20 vezes (b).....	38
<b>Figura 5.5.</b> Cromatograma do extrato de calêndula obtido em 120 minutos de extração.....	40
<b>Figura 5.6.</b> Cromatograma do extrato de calêndula obtido em 240 minutos de extração.....	40
<b>Figura 5.7.</b> Cromatograma obtido por Jochmann (2000) na análise de CG – EM.....	41
<b>Figura 5.8.</b> Cromatograma obtido na análise de CG – EM (188 bar, 20 °C).....	42
<b>Figura 5.9.</b> Cromatograma obtido na análise de CG – EM (primeira fração).....	45
<b>Figura 5.10.</b> Cromatograma obtido na análise de CG – EM (segunda fração).....	46
<b>Figura 5.11.</b> Efeito da vazão de solvente na ESC de oleoresina de cavalinha.....	48
<b>Figura 5.12.</b> Efeito da vazão de solvente na ESC de oleoresina de calêndula.....	49
<b>Figura 5.13.</b> Curvas de extração de cavalinha obtidas à 20 °C e pressões de 120 e 200 bar...52	52
<b>Figura 5.14.</b> Influência da temperatura de operação na determinação de Y* .....	53
<b>Figura 5.15.</b> Isotermas de solubilidade da oleoresina de cavalinha.....	54
<b>Figura 5.16.</b> Isotermas de solubilidade obtidas para a oleoresina de cavalinha.....	55
<b>Figura 5.17.</b> Comparação entre dados experimentais e modelados.....	56
<b>Figura 5.18.</b> Curva de extração obtida nas condições de 200 bar, 40 °C e 0,79 g/min.....	57
<b>Figura 5.19.</b> Influência da pressão de operação (40 °C e pressões de 120 e 200 bar).....	59
<b>Figura 5.20.</b> Influência da temperatura em diferentes níveis (26 e 40 °C).....	60

<b>Figura 5.21.</b> Isotermas de solubilidade para a oleoresina de calêndula.....	61
<b>Figura 5.22.</b> Curva de extração nas condições de 150 bar, 40 °C e vazão de 1,21 g/min.....	61
<b>Figura 5.23.</b> Isotermas de solubilidade para a oleoresina de calêndula.....	62
<b>Figura 5.24.</b> Comparação entre dados experimentais e modelados.....	63
<b>Figura 5.25.</b> Comparação entre dados experimentais e preditos.....	65
<b>Figura 9.1.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 1,1 g/min).....	83
<b>Figura 9.2.</b> Gráfico de ajuste (120 bar; 40 °C; 1,42 g/min).....	85
<b>Figura 9.3.</b> Gráfico de ajuste (120 bar; 40°C; 0,93 g/min). .....	86
<b>Figura 9.4.</b> Gráfico de ajuste (150 bar; 30 °C; 0,93 g/min). .....	88
<b>Figura 9.5.</b> Gráfico de ajuste (150 bar; 30 °C; 1,28 g/min). .....	90
<b>Figura 9.6.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 2,98 g/min). .....	91
<b>Figura 9.7.</b> Gráfico de ajuste (150 bar; 30 °C; 0,79 g/min). .....	93
<b>Figura 9.8.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 4,15 g/min). .....	95
<b>Figura 9.9.</b> Gráfico de ajuste (120 bar; 20 °C; 0,90 g/min). .....	96
<b>Figura 9.10.</b> Gráfico de ajuste (120 bar; 20 °C; 1,20 g/min). .....	98
<b>Figura 9.11.</b> Gráfico de ajuste (150 bar; 40 °C; 0,94 g/min). .....	99
<b>Figura 9.12.</b> Gráfico de ajuste (150 bar; 40 °C; 1,30 g/min). .....	101
<b>Figura 9.13.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 20 °C; 1,10 g/min). .....	102
<b>Figura 9.14.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 20 °C; 0,88 g/min). .....	104
<b>Figura 9.15.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 30 °C; 1,20 g/min). .....	105
<b>Figura 9.16.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 30 °C; 0,90 g/min). .....	107
<b>Figura 9.17.</b> Gráfico de ajuste (120 bar; 30 °C; 0,9 g/min). .....	108
<b>Figura 9.18.</b> Gráfico de ajuste (150 bar; 20 °C; 0,94 g/min). .....	110
<b>Figura 9.19.</b> Gráfico de ajuste (120 bar; 26 °C; 1,10 g/min). .....	112
<b>Figura 9.20.</b> Gráfico de ajuste (120 bar; 30 °C; 1,10 g/min). .....	113
<b>Figura 9.21.</b> Gráfico de ajuste (120 bar; 40 °C; 1,10 g/min). .....	115
<b>Figura 9.22.</b> Gráfico de ajuste (150 bar; 26 °C; 1,10 g/min). .....	116
<b>Figura 9.23.</b> Gráfico de ajuste (150 bar; 30 °C; 1,10 g/min). .....	118
<b>Figura 9.24.</b> Gráfico de ajuste (150 bar; 30 °C; 1,30 g/min). .....	120
<b>Figura 9.25.</b> Gráfico de ajuste (150 bar; 40 °C; 1,21 g/min). .....	122
<b>Figura 9.26.</b> Gráfico de ajuste (150 bar; 40 °C; 1,67 g/min). .....	124
<b>Figura 9.27.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 30 °C; 1,10 g/min). .....	126

<b>Figura 9.28.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 30 °C; 0,9 g/min). .....	127
<b>Figura 9.29.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 26 °C; 0,90 g/min). .....	129
<b>Figura 9.30.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 26 °C; 1,08 g/min). .....	130
<b>Figura 9.31.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 26 °C; 1,34 g/min). .....	132
<b>Figura 9.32.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 26 °C; 2,98 g/min). .....	133
<b>Figura 9.33.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 0,79 g/min). .....	135
<b>Figura 9.34.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 0,94 g/min). .....	137
<b>Figura 9.35.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 1,10 g/min). .....	138
<b>Figura 9.36.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 1,33 g/min). .....	140
<b>Figura 9.37.</b> Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 1,57 g/min). .....	141

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 5.1.</b> Resultados da caracterização dos leitos de partículas.....	38
<b>Tabela 5.2.</b> Componentes identificados por Jochmann (2000). .....	42
<b>Tabela 5.3.</b> Componentes identificados presentes na oleoresina de calêndula. ....	43
<b>Tabela 5.4.</b> Classes de compostos não identificados e compostos representativos.....	43
<b>Tabela 5.5.</b> Comparação entre os extratos de calêndula.....	44
<b>Tabela 5.6.</b> Componentes da oleoresina de cavalinha (P = 200 bar, T = 40 °C).....	46
<b>Tabela 5.7.</b> Condições experimentais e resultados obtidos para a oleoresina de cavalinha.....	51
<b>Tabela 5.8.</b> Condições experimentais e resultados obtidos para a oleoresina de calêndula.....	58
<b>Tabela 5.9.</b> Propriedades dos componentes puros... ..	64
<b>Tabela 5.10.</b> Dados estimados para o equilíbrio de fases através do programa EDEFLASH.....	65

## NOMENCLATURA

$a$  – constante do modelo de Chrastil (Eq. 3.10–3.12)

$A_E$  – área da seção transversal da esfera,  $\text{mm}^2$

$A_P$  – área da seção transversal do paralelepípedo,  $\text{mm}^2$

$a(T)$  – parâmetro de atração intermolecular da EDE de Peng–Robinson,  $\text{bar}\cdot\text{cm}^6/\text{gmol}^2$

$a(T_C)$  – parâmetro de atração intermolecular da EDE de Peng–Robinson corrigido na  $T_C$ ,  $\text{bar}\cdot\text{cm}^6/\text{gmol}^2$

$b$  – parâmetro que representa o volume molecular na EDE de Peng–Robinson,  $\text{cm}^3/\text{gmol}$

$b$  – constante do modelo de Chrastil (Eq. 3.10–3.12)

$C$  – solubilidade de um dado composto no solvente,  $\text{g/l}$

$d_p$  – diâmetro da partícula,  $\text{mm}$

$f_i^L$  – fugacidade do componente  $i$  na fase líquida

$f_i^V$  – fugacidade do componente  $i$  na fase vapor

$I_1$  e  $I_2$  – coeficientes lineares das isotermas de Chrastil (Eq. 3.11 e 3.12)

$k$  – constante do modelo de Chrastil (Eq. 3.10–3.12)

$k_{12}$  – parâmetro de interação binária da EDE de Peng–Robinson

$l_{12}$  – parâmetro de interação binária da EDE de Peng–Robinson

$km$  – constante específica de cada componente, função de  $\omega$  (Eq. 3.9)

$P$  – pressão do sistema,  $\text{bar}$

$P_C$  – pressão crítica,  $\text{bar}$

$R$  – constante universal dos gases

$T$  – temperatura do sistema,  $\text{K}$  ou  $^\circ\text{C}$

$T_b$  – temperatura normal de ebulição,  $\text{K}$

$T_C$  – temperatura crítica,  $\text{K}$

$T_r$  – temperatura reduzida do sistema

$V$  – volume molar,  $\text{cm}^3/\text{mol}$

$x_i$  – fração molar do componente  $i$  na fase líquida

$Y^*$  – solubilidade do soluto no solvente,  $\text{g/g}$

$Y_{CTE}$  – razão mássica de soluto na fase fluida na etapa de taxa constante de extração,  $\text{g/g}$

$y_i$  – fração molar do componente  $i$  na fase vapor

**Letras gregas**

$\alpha = \alpha(T_r, \omega)$  – fator de correção do parâmetro  $a(T)$  com a temperatura

$v_2$  – volume parcial molar do soluto

$\phi_i^V$  – coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase vapor

$\phi_i^L$  – coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase líquida

$\rho$  – densidade do solvente,  $\text{kg/m}^3$

$\omega$  – fator acêntrico



## RESUMO

A tecnologia supercrítica vem sendo freqüentemente utilizada na obtenção de extratos de interesse para as indústrias de alimentos e farmacêutica. Atualmente, a extração de compostos com atividade fitoterápica através de processos a altas pressões se encontra em constante desenvolvimento. A extração supercrítica das oleoresinas de calêndula (*Calendula officinalis* L.) e cavalinha (*Equisetum arvense*) justifica-se devido às suas inúmeras propriedades fitoterápicas, destacando-se os princípios anti-inflamatórios encontrados em seus extratos. Para fins de projeto e “scale-up” de unidades de extração supercrítica, dados de solubilidade constituem parâmetros essenciais. A solubilidade pode ser descrita como sendo a máxima concentração de soluto dissolvida em um solvente em dadas condições de temperatura e pressão. Assim sendo, neste trabalho estudou-se a solubilidade das oleoresinas de calêndula e cavalinha em dióxido de carbono supercrítico. Os experimentos foram realizados em 20, 26, 30 e 40 °C e em 120, 150 e 200 bar. A vazão de solvente variou de 0,78 à 4,15 gCO<sub>2</sub>/min. A saturação do solvente com o soluto foi observada em menores vazões de solvente e a solubilidade de ambas as oleoresinas foi determinada. A solubilidade da oleoresina de cavalinha foi determinada através da análise estatística dos dados experimentais obtidos e mediante o ajuste dos dados experimentais utilizando o modelo proposto por Chrastil (1982). Para a determinação da solubilidade da oleoresina de calêndula, além dos métodos aplicados à cavalinha, calculou-se o equilíbrio de fases mediante o emprego da equação de estado de Peng-Robinson, através da utilização do programa EDEFLASH, desenvolvido por Araújo (1997).

## ABSTRACT

The supercritical technology has been widely applied to obtain extracts of interest for food and pharmaceutical industries. Nowadays, the extraction of compounds with phytoterapeutic activity through high pressures processes is in constant development. The supercritical fluid extraction of marigold (*Calendula officinalis* L.) and field horsetail (*Equisetum arvense*) oilresins is justified due to its phytoterapeutic properties, such as anti-inflammatory principles. For project and scale-up purposes of supercritical fluid extraction units, the solubility data are considered as essential parameters. Solubility can be described as the maximum solute concentration dissolved in a solvent. Therefore, in this work the solubility of marigold and field horsetail oilresins in supercritical carbon dioxide was studied. The experiments were carried out at 20, 26, 30 and 40 °C and at 120, 150 and 200 bar. The solvent flow rate varied from 0,78 to 4,15 gCO<sub>2</sub>/min. The saturation of the solvent with the solute was observed at smaller solvent flow rates and the solubility of both oilresins was determined. The solubility of the field horsetail oilresin was determined through the statistical analysis of the experimental data obtained and through the experimental data adjustment using the model proposed by Chrastil (1982). For the determination of marigold oilresin solubility, besides the methods applied to the field horsetail plant, the phase equilibria was evaluated by the Peng-Robinson equation of state, using the program EDEFLASH, developed by Araújo (1997).

## 1. INTRODUÇÃO

A obtenção de novos compostos fitoterápicos de alto valor agregado justifica o número crescente de estudos químicos e farmacológicos envolvendo plantas medicinais.

A avaliação de extratos de plantas medicinais com uso farmacológico comprovado indica uma variação da composição e, conseqüentemente, da ação terapêutica, em função da técnica de extração empregada. Dentre os procedimentos existentes para a obtenção de extratos de matrizes vegetais (óleos essenciais e oleoresinas), a extração com dióxido de carbono líquido e supercrítico tornou-se, ao longo das últimas décadas, uma técnica alternativa atraente em relação aos processos convencionais de fracionamento e separação, tais como destilação e extração com solventes orgânicos.

O maior problema relativo à extração com solventes orgânicos caracteriza-se pela dificuldade de remoção total dos resíduos de solvente 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 no aroma do extrato obtido (MAUL, 1999).

Um dos procedimentos utilizados na remoção do solvente é a destilação, que por vezes emprega altas temperaturas de processo. Desta forma, são basicamente dois os problemas associados com a utilização de altas temperaturas de processo: primeiramente citam-se os danos causados aos componentes, altamente sensíveis, de aromas, fragrâncias e princípios ativos farmacêuticos; em segunda instância citam-se as perdas de componentes altamente voláteis, de baixos pesos moleculares, que não podem ser mais recuperados e reincorporados aos extratos, divergindo em muito da sua qualidade original (MAUL, 1999).

Estes problemas não aparecem em operações com solventes pressurizados, que permitem o emprego de baixas temperaturas de processo a altas pressões, proporcionando completa separação da mistura soluto/solvente. Estas operações apresentam ainda a vantagem de extrair seletivamente componentes de uma mistura.

Para o desenvolvimento de produtos obtidos com solventes supercríticos é importante a caracterização dos extratos, assim como a otimização do processo, em termos de taxas de extração e concentração de equilíbrio de soluto na fase solvente. A otimização destes processos exige, como fundamento básico, o conhecimento de aspectos termodinâmicos do processo, como seletividade e solubilidade e aspectos cinéticos, como taxas de transferência de massa (FERREIRA, 1996).

Os aspectos cinéticos referem-se à taxa de transferência do soluto da fase sólida (matriz vegetal) para a fase supercrítica. Um modelo de transferência de massa simples e confiável é necessário para determinação das condições ótimas de operação. Os aspectos termodinâmicos definem, por exemplo, a solubilidade do soluto na fase supercrítica como função das condições de operação e da composição da fase condensada (FERREIRA, 1996).

O conhecimento da solubilidade de compostos desejáveis permite a seleção das faixas de temperatura e pressão adequadas para cada tipo de processo. Esta informação é particularmente relevante no projeto de unidades de extração de aromas e fragrâncias das mais diversas matrizes vegetais (REVERCHON, 1997).

Dados experimentalmente medidos de solubilidade não são facilmente encontrados para a maior parte das misturas de interesse fitoterápico. Os estudos vêm se intensificando constantemente, porém os dados de equilíbrio a altas pressões existentes atualmente encontram-se limitados a uma estreita faixa de concentrações para muitos sistemas.

Estimativas de solubilidade de substâncias puras ou misturas de interesse fitoterápico em fluidos supercríticos constituem uma vasta área de estudo. Muitos modelos empíricos para a determinação do equilíbrio de fases, como os propostos por Chrastil (1982), Adachi & Lu (1983) e del Valle & Aguilera (1988), vêm sendo utilizados por serem facilmente aplicáveis a diversas faixas de condições operacionais.

Formas simples de equações de estado não são efetivas na descrição do comportamento de fluidos a altas pressões. Apesar disso, equações como as de Peng-Robinson e Redlich-Kwong são usadas com sucesso para esta finalidade por incorporarem termos dependentes da temperatura. Para a utilização bem sucedida de equações de estado na descrição do comportamento PVT de misturas, é essencial a seleção de regras de mistura próprias e parâmetros de interação adequados para cada tipo de sistema (MASSON, 1998).

Assim sendo, a determinação experimental da solubilidade das oleoresinas de calêndula (*Calendula officinalis* L.) e cavalinha (*Equisetum arvense*) em dióxido de carbono supercrítico justifica-se devido à necessidade do conhecimento do equilíbrio de fases a altas pressões destes extratos, visando a otimização do processo de extração. Estudos farmacológicos comprovaram a eficácia do extrato de calêndula no combate à hiperplasia benigna de próstata e tratamento de problemas de pele (YUNES et al., 1999; HOFFMANN, 2001a). A cavalinha também vem demonstrando eficácia no tratamento de problemas de próstata, sendo considerada um excelente adstringente para o sistema urinário (HOFFMANN, 2001b).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consiste em determinar experimentalmente a solubilidade das oleoresinas de calêndula (*Calendula officinalis* L.) e cavalinha (*Equisetum arvense*) em CO<sub>2</sub> supercrítico.

Os objetivos específicos, por sua vez, consistem em:

- Verificar o comportamento da solubilidade com a alteração das condições de temperatura e pressão de operação;
- Definir as faixas adequadas de vazão de solvente para a obtenção de dados de equilíbrio;
- Determinar os parâmetros ajustáveis do modelo proposto por Chrastil para as oleoresinas estudadas através da regressão de dados experimentais;
- Estimar o equilíbrio de fases para o sistema oleoresina de calêndula/CO<sub>2</sub> através da utilização da equação de Peng-Robinson (programa EDEFLASH);
- Comparar os dados obtidos experimentalmente com os obtidos através do emprego do modelo de Chrastil.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A extração supercrítica (ESC) utiliza fluidos supercríticos como solventes de extração e seu emprego em processos industriais vem ganhando espaço continuamente, principalmente devido aos fatores ambientais e de qualidade envolvidos. Trata-se de um processo livre de resíduos tóxicos, não provoca a degradação térmica dos extratos e não requer grandes gastos com energia, como ocorre em processos de destilação (McHUGH & KRUKONIS, 1986; JOCHMANN, 2000).

A primeira unidade industrial para extração supercrítica de uma matriz vegetal foi instalada na Alemanha no final da década de 70 para descafeinização de grãos de café utilizando dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como solvente (MAUL, 1999).

Nas últimas décadas muitas pesquisas em níveis industrial e acadêmico vêm sendo realizadas para a investigação de processos que empregam gases pressurizados como solventes de separação/extração. Estes processos constituem uma técnica alternativa que explora o poder de solubilização do solvente quando submetido a temperaturas e pressões próximas ou superiores ao seu ponto crítico, propiciando assim taxas de transferência de massa mais altas devido às propriedades de transporte altamente favoráveis destes fluidos.

A ESC representa ainda uma alternativa para processos convencionais de extração, como extração com solvente orgânico e destilação por arraste de vapor, técnicas usualmente empregadas na indústria, onde pode ocorrer a contaminação do extrato com resíduos de solvente e a degradação térmica de substâncias termolábeis, respectivamente. Operações que empregam gases pressurizados como solvente de extração, além de não apresentarem estes problemas ainda possuem a vantagem de extrair seletivamente componentes de uma mistura (CYGNAROWICZ & SEIDER, 1991).

Reverchon (1997) relata comparações existentes na literatura referentes à qualidade de óleos essenciais obtidos através de destilação por arraste de vapor e ESC. Compostos oxigenados (como monoterpenos) apresentam-se em maiores concentrações em óleos obtidos através da ESC frente à destilação por arraste de vapor. Estes resultados confirmam a degradação térmica destes compostos quando utilizado o processo de destilação por arraste de vapor.

Scalia et al. (1999) compararam a ESC com técnicas convencionais de extração (como destilação por arraste de vapor, extração por Soxhlet e maceração) a fim de isolar os princípios ativos presentes em flores de camomila. Utilizando-se  $\text{CO}_2$  supercrítico, as

extrações foram realizadas em tempos menores e em condições menos drásticas de processo, garantindo um rendimento maior na extração de solutos voláteis e garantindo também uma melhor qualidade do extrato. Como desvantagem, a extração de compostos polares foi prejudicada, mesmo com a adição de metanol (5 %) como co-solvente.

A matriz ideal para a ESC corresponde a partículas sólidas finamente moídas, apresentando boa permeabilidade, permitindo assim maior exposição do soluto ao solvente. Como exemplos típicos citam-se diversas matrizes vegetais moídas, pós e solos. As piores matrizes são aquelas constituídas por tecidos animais vivos, como peixes, os quais são virtualmente impermeáveis, onde outras técnicas de extração são geralmente mais facilmente empregadas (SMITH, 1999).

A ESC de produtos a partir de matrizes sólidas é a aplicação mais desenvolvida e 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 (como laranja e limão) e sementes, dentre tantos outros produtos. O fracionamento de misturas líquidas, baseado na alta seletividade dos fluidos supercríticos, é também bastante utilizado industrialmente, destacando-se o fracionamento de ácidos graxos poliinsaturados e polímeros. Na área química, várias aplicações em larga escala relacionadas à formulação de tintas vêm sendo desenvolvidas, onde a dissolução em CO<sub>2</sub> supercrítico reduz a viscosidade da tinta, permitindo assim uma redução drástica (30 à 60 %) na concentração de solvente orgânico. Precursores cerâmicos também podem ser preparados utilizando-se fluidos supercríticos. 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 de solos (como metais pesados e pesticidas), além da caracterização de drogas e metais pesados através de análises de fios de cabelo e aplicações biológicas (citam-se inativações virais e esterilização de meios de cultura) e a criação de novos meios reacionais, com grande interesse em reações enzimáticas em CO<sub>2</sub>, reações de oxidação em água supercrítica e reações de polimerização em monômeros supercríticos ou em CO<sub>2</sub> puro (PERRUT, 2001).

Frente à supremacia alemã nos processos de extração e fracionamento supercríticos, até agora apenas grandes unidades dedicadas à descafeinização de café e extração de lúpulo foram construídas nos EUA, enquanto que diversas unidades de média capacidade foram construídas na França e Itália, sobretudo para a ESC e fracionamento de insumos alimentícios e princípios ativos para as indústrias farmacêuticas e de cosméticos (PERRUT, 2000).

Perrut (2001), baseado no “know-how” adquirido ao longo de 15 anos de trabalho na área (tendo produzido mais de 80 plantas em escalas piloto e industrial), apresenta uma breve explanação relacionada às aplicações industriais de gases pressurizados, assim como perspectivas futuras, comentários sobre projetos e aspectos econômicos envolvidos (incluindo estimativas de retorno de capital), afirmando que, nas últimas duas décadas, as aplicações industriais têm sido mais direcionadas à extração/fracionamento de produtos naturais, tanto para indústrias alimentícias como farmacêuticas. Com relação à ESC de produtos naturais, estima que o número de unidades industriais em operação atualmente esteja em torno de 100, com um crescimento da ordem de 10% ao ano. Generalizou-se que a tecnologia supercrítica requer investimentos muito altos em comparação aos equipamentos utilizados para os processos de extração convencional a baixas pressões e, mesmo que a ESC esteja principalmente relacionada a produtos de alta qualidade, deve estar restrita a produtos de alto valor agregado. Na verdade, isso não se aplica quando grandes volumes são utilizados, como no processamento de café/chá, produção de tintas e correlatos e tratamentos de resíduos sólidos ou líquidos.

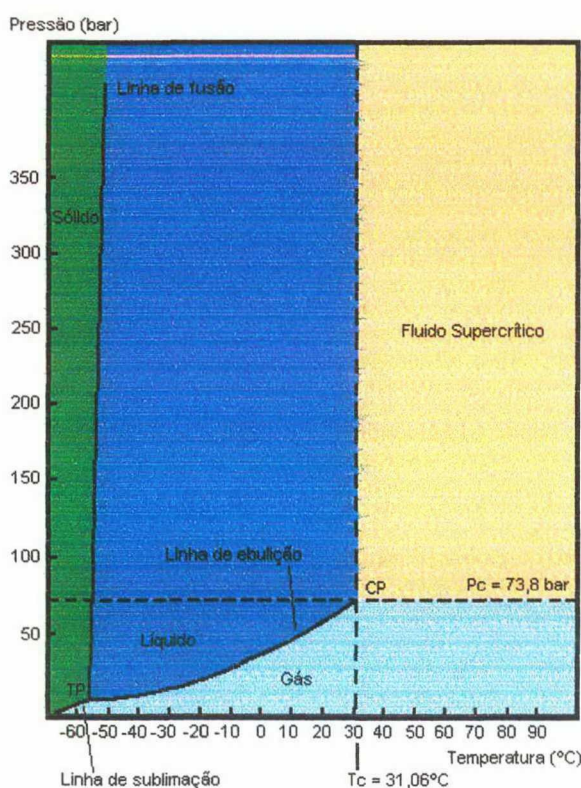
No Brasil existem atualmente inúmeras pesquisas sendo desenvolvidas utilizando fluidos supercríticos, principalmente a ESC de matrizes vegetais com CO<sub>2</sub>, citando-se desde trabalhos de predição de equilíbrio de fases (solubilidade) utilizando-se equações de estado (CABRAL, 1993; ARAÚJO, 1997; MASSON, 1998), a pesquisas relativas à extração de carotenos das fibras resultantes da prensagem na indústria de óleo de palma (FRANÇA, 1999), extração de glicosídeos da estévia (RUIZ, 1999; YODA, 2001), extração de pigmentos do urucum (SILVA, 1999), extração de óleos essenciais e oleoresinas de gengibre (MONTEIRO, 1999) e pimenta-do-reino (FERREIRA, 1996; FERREIRA et al., 1999), extração de oleoresina de calêndula (JOCHMANN, 2000; DANIELSKI et al., 2001b; SILVA et al., 2001) e cavalinha (FERREIRA et al., 2001; MICHIELIN et al., 2001) e extração e fracionamento de óleo de farelo de arroz (SARMENTO et al., 2001a; SARMENTO et al., 2001b), dentre outros.

### **3.1. FLUIDOS SUPERCRTICOS (FSC)**

A grande difusão da tecnologia supercrítica como processo alternativo às operações convencionais se deve, principalmente, às características especiais que os FSCs apresentam.



No estado supercrítico, acima da temperatura crítica ( $T_C$ ) e pressão crítica ( $P_C$ ), a distinção entre fase líquida e gasosa desaparece, o fluido não pode ser liquefeito através do aumento de pressão e gás não pode ser formado com o aumento da temperatura. Assim, as propriedades físico-químicas do fluido, como densidade, difusividade, viscosidade e constante dielétrica podem ser facilmente controladas alterando-se a pressão e/ou a temperatura do sistema, com as variações dessas propriedades sendo bastante acentuadas. Próximo ao ponto crítico (PC), com o solvente na fase líquida, fenômenos semelhantes podem ser observados (BRUNNER, 1994; SIHVONEN et al., 1999). A Figura 3.1 mostra um diagrama de fases, onde as regiões de gás, sólido, líquido e FSC são representadas para o  $\text{CO}_2$  puro.



**Figura 3.1.** Diagrama de fases para o  $\text{CO}_2$  puro (SANDERS, 1993).

O poder de dissolução de um FSC depende da sua densidade, que é altamente dependente das condições de temperatura e pressão. Em regiões próximas ao PC, a densidade do solvente tem seu valor diminuído com o aumento da temperatura sem variar sensivelmente com a pressão do sistema. Especialmente acima do PC, um pequeno aumento na pressão do sistema aumenta consideravelmente a densidade do fluido, diminuindo com o aumento da temperatura. FSCs apresentam difusividades maiores do que solventes líquidos, penetrando mais facilmente em matrizes porosas sólidas, assim como também apresentam viscosidades e

tensões superficiais menores (comparáveis aos gases), o que resulta em uma maior taxa de transferência de massa em relação aos solventes líquidos, valorizando assim o seu poder de solvatação (FERREIRA, 1996; SIHVONEN et al., 1999; LANG & WAI, 2001).

As regiões de alta densidade do solvente devem ser utilizadas em processos onde a extração total de um determinado extrato seja desejada, a fim de garantir a solubilização do maior número de componentes da mistura. As condições de alta densidade são alcançadas em altas pressões de operação (RIZVI et al., 1986; JOCHMANN, 2000).

A viscosidade é um parâmetro importante em processos que utilizam FSCs, onde maiores taxas de transferência de massa são obtidas com baixas viscosidades do solvente. Em condições supercríticas a viscosidade diminui com a temperatura (à pressão constante) até um valor mínimo e, então, aumenta com a temperatura. Em temperaturas reduzidas menores que 1 o fluido comporta-se como um líquido (a viscosidade diminui com o aumento da temperatura), enquanto que em temperaturas reduzidas maiores que 1 a viscosidade do fluido aumenta, comportamento semelhante ao de um gás (BRUNNER, 1994; JOCHMANN, 2000).

Há uma vasta gama de compostos que podem ser utilizados como FSCs, como etano, etileno e água, mas o mais utilizado é o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), principalmente porque é um solvente não-tóxico, não-inflamável, facilmente disponível em alta pureza, relativamente barato, facilmente removido do produto, apresentando temperatura e pressão críticas relativamente baixas ( $T_C = 31,1 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P_C = 73,8 \text{ bar}$ ), características estas altamente desejáveis pelas indústrias de alimentos, química e farmacêutica (McHUGH & KRUKONIS, 1986; FERREIRA, 1991; BRUNNER, 1994; SIHVONEN et al., 1999).

O  $\text{CO}_2$  torna-se então o solvente apropriado para a extração de compostos termolábeis e compostos de caráter não-polar ou de baixa polaridade. As baixas solubilidades de compostos de interesse farmacêutico em FSCs podem ser atribuídas ao grande número de grupos funcionais polares presentes nestas moléculas. A solubilidade de compostos polares e a seletividade do processo podem ser melhoradas adicionando-se pequenas quantidades de co-solventes ao FSC original, como o etanol ou metanol. Por co-solvente entende-se um componente adicionado ao FSC em pequenas quantidades (1–5 %), geralmente de volatilidade intermediária, não originando mudanças significativas das propriedades críticas ou de densidade do solvente (BRENNECKE & ECKERT, 1989; JOHNSTON et al., 1989). O uso de co-solventes ou enriquecedores proporciona um decréscimo do tempo de processo, permite o emprego de condições de operação mais amenas e aumenta ainda o rendimento da extração (SIHVONEN et al., 1999). Estudos relacionados à adição de co-solventes em

sistemas binários e multicomponentes vêm se desenvolvendo plenamente, influenciados principalmente por fatores econômicos.

### 3.2. SOLUBILIDADE EM FSC

No equilíbrio termodinâmico, temperatura, pressão e concentrações permanecem constantes nas fases envolvidas. A solubilidade de um soluto no FSC ( $Y^*$ ) pode ser entendida como a máxima concentração de extrato presente na fase solvente, em equilíbrio com a concentração do extrato presente na fase sólida (BRUNNER, 1994) e deve, geralmente, ser obtida experimentalmente (REVERCHON, 1997). Na Seção 3.2.1 são apresentados os métodos utilizados para a determinação experimental da solubilidade em FSCs.

O conhecimento de dados de solubilidade constitui uma informação de fundamental importância para fins de projeto, permitindo a seleção das faixas adequadas de temperatura e pressão de operação (REVERCHON, 1997; LUCIEN & FOSTER, 2000).

A avaliação da condição de equilíbrio químico (igualdade de potenciais químicos) pode ser feita através da igualdade de fugacidades ( $f$ ). Para um sistema mantido à pressão e temperatura constantes, o equilíbrio líquido(L)-vapor(V) do componente  $i$  pode ser definido como (Eq. 3.1):

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (3.1)$$

ou (Eq. 3.2):

$$y_i \cdot \hat{\phi}_i^V = x_i \cdot \hat{\phi}_i^L \quad (3.2)$$

em que  $y_i$  e  $x_i$  representam as frações molares do componente  $i$  nas fases vapor e líquida, respectivamente e  $\phi$  representa o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  nas fases envolvidas, sendo este uma função implícita da composição, pressão e temperatura.

Próximo à região supercrítica, a solubilidade de um soluto em um FSC é alterada significativamente. Esse fenômeno pode ser melhor observado através da relação entre o volume parcial molar do soluto na fase fluida e o coeficiente de fugacidade (Eq. 3.3):

$$\frac{\partial \ln \phi_2}{\partial P} = \frac{v_2}{R \cdot T} - \frac{1}{P} \quad (3.3)$$

onde  $P$  e  $T$  representam a pressão e a temperatura do sistema, respectivamente,  $R$  corresponde à constante universal dos gases,  $\phi_2$  corresponde ao coeficiente de fugacidade do soluto e  $v_2$  corresponde ao volume parcial molar do soluto (SANDLER, 1989; GANI et al., 1997).

O volume parcial molar do soluto na fase fluida aumenta significativamente devido às pequenas mudanças na pressão e/ou temperatura próximo à região crítica porque o valor da derivada do coeficiente de fugacidade é alto nessa condição. Assim, o comportamento do fluido próximo à região supercrítica torna-se complexo e muito sensível a mudanças nas condições de operação do sistema (GANI et al., 1997; TRABELSI et al., 1999).

Com o aumento isobárico da temperatura do sistema ocorre uma diminuição da densidade do solvente. Entretanto, nota-se que, com o aumento de temperatura, ocorre o aumento da pressão de vapor do soluto, sendo este fenômeno conhecido como retrogradação (DEBENEDETTI & KUMAR, 1998; JOCHMANN, 2000). Com o aumento da temperatura do sistema e com o conseqüente aumento da pressão de vapor do soluto, esta pode ou não exercer maior influência na solubilidade global do soluto, compensando ou não o efeito de diminuição da densidade do solvente (JOCHMANN, 2000).

A obtenção de valores apropriados para estas duas propriedades (pressão de vapor do soluto e densidade do solvente) resulta na otimização do processo, determinando-se assim a solubilidade máxima do soluto de interesse no FSC (GERMER, 1989).

Nas últimas décadas, a solubilidade de sólidos e líquidos em FSCs vem sendo extensivamente estudada. Muitos dos trabalhos desenvolvidos atualmente referem-se à solubilidade de sistemas binários, formados por um único soluto em contato com um FSC puro (LUCIEN & FOSTER, 2000).

Para os sistemas do tipo  $\text{CO}_2$ /óleo vegetal, grande parte das informações experimentais disponíveis na literatura são dados de equilíbrio líquido/vapor ou de solubilidade, considerando o sistema como pseudobinário, ou seja, a composição de equilíbrio do soluto (óleo bruto) no solvente (ARAÚJO, 1997). Para sistemas complexos, a não consideração das composições de equilíbrio de cada um dos constituintes do óleo vegetal muitas vezes representa uma visão equivocada do processo, negligenciando as complexas interações intermoleculares que podem ocorrer entre todos os compostos solubilizados na fase solvente (ARAÚJO, 1997; LUCIEN & FOSTER, 2000).

Dados de solubilidade de sistemas multicomponentes têm sido publicados com menor frequência. O estudo destes sistemas é de grande importância porque diversas aplicações potenciais da ESC envolvem a remoção de compostos de alto valor de mercado, principalmente nas áreas de alimentos, química e farmacêutica (LUCIEN & FOSTER, 2000).

Reverchon (1997) relatou e analisou dados de solubilidade de componentes puros presentes em óleos essenciais em CO<sub>2</sub> supercrítico. Em baixos valores de densidade (T= 40-50 °C, P=80-90 bar), os terpenos são mais solúveis que os ácidos graxos e as parafinas, com outros tipos de compostos apresentando solubilidades muito baixas. Já em maiores densidades de solvente (T= 40-50 °C, P=100-200 bar), os terpenos, oxigenados ou não, são completamente miscíveis em CO<sub>2</sub>, com a solubilidade dos demais compostos aumentando consideravelmente. Uma análise criteriosa dos dados de solubilidade apresentados indica que baixas densidades de CO<sub>2</sub> devem ser utilizadas quando desejam-se extrações mais seletivas de compostos voláteis frente a compostos de alto peso molecular.

Fornari et al. (1990) revisaram uma vasta gama de dados de equilíbrio de fases utilizando diversos solventes a altas pressões no período compreendido entre 1978 e 1987. Dohrn & Brunner (1995) classificaram e descreveram métodos experimentais para investigar o equilíbrio de fases em altas pressões, com uma posterior revisão de dados de equilíbrio de fases publicados entre 1988 e 1993.

### **3.2.1. Métodos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases**

O processo de ESC de misturas complexas formadas por compostos de baixas pressões de vapor impõem diversas dificuldades na obtenção de dados experimentais de equilíbrio devido principalmente ao grande número de componentes envolvidos e às diferenças em suas propriedades (BRUNNER, 1994).

Existem dois métodos consagrados pela literatura para a determinação da solubilidade em FSCs, os métodos estático e dinâmico (McHUGH & KRUKONIS, 1986; GRAHAM et al., 1998), apesar de diversos autores mencionarem outros métodos, incluindo técnicas cromatográficas e de espectroscopia (GUIGARD et al., 2001; HIGASHI et al., 2001).

#### **3.2.1.1. Método dinâmico**

O escoamento contínuo de solvente através de um leito de partículas, geralmente sólidos formando um leito fixo (onde o soluto encontra-se presente), caracteriza o método dinâmico (McHUGH & KRUKONIS, 1986; JOCHMANN, 2000). O solvente saturado deixa a célula de equilíbrio (extrator), sendo despressurizado à pressão ambiente através da sua

passagem por uma válvula micrométrica aquecida. À pressão atmosférica o soluto condensa e é coletado e quantificado por gravimetria ou por outra técnica analítica convencional. As perdas na válvula constituem uma das maiores limitações para vários solutos (GUIGARD et al., 2001), principalmente para os de maior peso molecular, como componentes de oleoresinas.

Durante o tempo de residência da fase gasosa na célula, escoando a vazões suficientemente baixas, a concentração de equilíbrio é alcançada em ambas as fases, assumindo-se assim que o equilíbrio é atingido na saída do extrator. Um outro meio para permitir o estabelecimento do equilíbrio consistiria na utilização de um leito de partículas suficientemente longo para permitir a saturação do solvente com o soluto (McHUGH & KRUKONIS, 1986; BRUNNER, 1994).

O método dinâmico é melhor aplicado a sistemas binários. Se aplicado a sistemas multicomponentes as variações dos perfis de composição nas fases devem ser consideradas (BRUNNER, 1994).

McHugh & Krukonis (1986) citam como principais vantagens do método:

- a obtenção de grandes quantidades de dados de solubilidade;
- propicia rapidez da obtenção de dados de forma reprodutível;
- dados de fracionamento podem ser obtidos;
- procedimento de coleta de amostras simples;
- utilização de equipamentos relativamente pouco robustos;
- permite modificações estruturais no equipamento, dependendo do sistema estudado.

Através do método dinâmico pode-se determinar a curva de extração, relacionando a quantidade de produto extraído com o tempo de extração e/ou massa de solvente utilizado. A curva de extração representa o comportamento da extração à medida que o soluto é extraído. Curvas típicas de extração de soluto de matrizes vegetais com FSCs são normalmente representadas por três etapas: a etapa de taxa constante de extração (TCE), a de taxa decrescente e a etapa controlada pela difusão. Na parte inicial da curva, que representa a TCE, o material sólido está recoberto pelo soluto, que é extraído essencialmente por convecção. A quantidade de extrato obtido durante a TCE representa cerca de 50% do rendimento total da extração (BRUNNER, 1994; FERREIRA et al., 1999; JOCHMANN, 2000).

Durante a TCE pode-se determinar a solubilidade, que é um dado de equilíbrio. A solubilidade de um soluto em um FSC pode ser obtida pelo método dinâmico através da

inclinação da curva de extração na TCE. Nesta etapa, garantido suficiente tempo de contato entre as fases, o solvente deixa o extrator saturado com o solvente (BRUNNER, 1994; FERREIRA et al., 1999).

### 3.2.1.2. Método estático

O método estático caracteriza-se pelo carregamento simultâneo do soluto e do FSC na célula de equilíbrio, permanecendo em contato até que o equilíbrio seja estabelecido (GUIGARD et al., 2001).

A mistura presente na célula é preparada previamente, tendo sua composição conhecida. A célula de equilíbrio apresenta janelas para visualização e, para a determinação do equilíbrio, pode-se variar a temperatura mantendo-se a pressão constante (ou vice-versa). A pressão da mistura é elevada até que todo o soluto seja solubilizado visualizando-se a existência de uma única fase. Nesse ponto, as características físicas do fluido e as quantidades de soluto e solvente utilizados são conhecidas, permitindo assim o cálculo da solubilidade do soluto no FSC (McHUGH & KRUKONIS, 1986; BRUNNER, 1994; GRAHAM et al., 1998; JOCHMANN, 2000). Para amostras líquidas o método também permite, visualmente, a determinação dos pontos de bolha e de orvalho da mistura (GRAHAM et al., 1998).

McHugh & Krukoni (1986) e Brunner (1994) citam como vantagens do método:

- determinação visual do equilíbrio de fases;
- as transições e inversões de fases são facilmente determinadas e detectadas;
- as solubilidades de sólidos e líquidos em misturas binárias são obtidas diretamente, sem a necessidade de coleta de amostras;
- quantidades mínimas de solutos e FSCs são utilizadas;
- com misturas multicomponentes, os perfis de concentração no equilíbrio podem ser facilmente determinados.

As principais desvantagens do método consistem em (McHUGH & KRUKONIS, 1986; BRUNNER, 1994):

- maior custo, principalmente relacionado às dimensões da célula de equilíbrio e aos procedimentos de amostragem;
- problemas de resistência mecânica das janelas de visualização em altas pressões de operação.

### 3.2.2. Métodos para a modelagem do equilíbrio de fases

O projeto e otimização de processos de ESC dependem diretamente do conhecimento de dados de solubilidade. Assim sendo, técnicas preditivas e de correlação são necessárias para a modelagem do equilíbrio de fases do processo. Os modelos atualmente utilizados para estudos da solubilidade de um dado soluto em FSCs puros incluem desde a aplicação dos conceitos de parâmetros de solubilidade, predição através de equações de estado (EDEs), simulações computacionais, redes neurais até a utilização de métodos puramente empíricos (GONZÁLEZ et al., 2001).

Os objetivos básicos da modelagem do equilíbrio de fases consistem em correlacionar os dados experimentais existentes e em estimar o equilíbrio de fases em regiões onde dados experimentais não se encontram disponíveis na literatura. As correlações geralmente possuem um grande número de parâmetros obtidos a partir de regressões numéricas e análises estatísticas e em geral apresentam boa precisão no ajuste dos dados experimentais. Os modelos desenvolvidos atualmente com o propósito de predição buscam a minimização do número de parâmetros requeridos para sua aplicação e a adequação destes com os fenômenos físico-químicos envolvidos no processo (BRENNECKE & ECKERT, 1989; JOHNSTON et al., 1989).

A EDE de Peng-Robinson, proposta em 1976, é uma das EDEs mais utilizadas para a predição do equilíbrio de fases. Deriva da teoria de van der Waals, apresentando modificações no termo atrativo, com maior dependência do parâmetro  $a$  em função da temperatura do sistema. A equação é escrita da seguinte forma (Eq. 3.4) (PENG & ROBINSON, 1976):

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V + b) + b \cdot (V - b)} \quad (3.4)$$

onde:

$$a(T_c) = 0,45724 \cdot (R^2 \cdot T_c^2) / P_c \quad (3.5)$$

$$b = 0,07780 \cdot R \cdot T_c / P_c \quad (3.6)$$

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (3.7)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + km \cdot (1 - T_r^{1/2}) \quad (3.8)$$

$$km = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (3.9)$$

e  $T_C$ ,  $P_C$ ,  $\omega$ ,  $T_r$  e  $R$  correspondem, respectivamente, à temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico, temperatura reduzida ( $T_r = T/T_C$ ) e à constante universal dos gases.



Revisões de literatura relacionadas à modelagem do equilíbrio de fases (ANDERKO, 1990; WEI & SADUS, 2000) e estimativas de solubilidade de óleos vegetais (CABRAL, 1993; ARAÚJO, 1997; MASSON, 1998) através da utilização de diversas EDEs cúbicas encontram-se disponíveis atualmente.

Grande parte das EDEs existentes foram originalmente desenvolvidas para a indústria petroquímica. As EDEs cúbicas são, em geral, menos precisas na região de interesse para extrações próximas ao PC e grande parte delas são totalmente inaplicáveis no PC (BRENNECKE & ECKERT, 1989).

Assim sendo, existem quatro grandes desafios na predição do equilíbrio de fases em processos de ESC, particularmente no equilíbrio sólido-fluido (JOHNSTON et al., 1989):

- a pressão de vapor é o mais importante indicador de solubilidade. Entretanto, estes dados são bastante escassos para sólidos relativamente não-voláteis;
- a EDE utilizada deve prever densidades de forma precisa na região crítica, a qual não constitui problemas para sistemas diluídos;
- as soluções formadas são geralmente assimétricas, apresentando grandes diferenças nos tamanhos e energias dos componentes. Por exemplo, as temperaturas críticas do naftaleno e etileno são de 748 e 282 K, respectivamente. Assim sendo, parâmetros de interação binária devem ser obtidos quando utiliza-se a teoria dos estados correspondentes baseada em propriedades críticas;
- as soluções são altamente compressíveis, o que acarreta a condensação do solvente ou aglutinação sobre o soluto até mesmo em sistemas não-polares.

Os dois últimos itens citados constituem os maiores desafios frente à predição do equilíbrio de fases referindo-se a misturas altamente compressíveis e não-ideais (JOHNSTON et al., 1989).

A precisão dos cálculos depende da regra de mistura utilizada e atualmente muitas modificações simples e eficazes têm sido introduzidas com o objetivo de estender sua aplicabilidade, obtendo assim uma boa predição do equilíbrio de fases (MASSON, 1998; MARR & GAMSE, 2000).

Dentre os métodos existentes para a determinação do equilíbrio de fases em gases densos (além do emprego de EDEs), o método empírico de Chrastil (CHRASTIL, 1982) é um dos mais utilizados devido à sua simplicidade de aplicação e concordância com dados experimentais (MARR & GAMSE, 2000; GONZÁLEZ et al., 2001).

Para a aplicação de EDEs na predição do equilíbrio de fases, os parâmetros atrativo e repulsivo destas devem ser determinados e para tal, muitas vezes métodos de contribuição de grupos (MCG) são úteis na descrição de sistemas complexos. Assim, as Seções 3.2.2.1 e 3.2.2.2 apresentam, respectivamente, uma discussão sobre o modelo de Chrastil e sobre os MCG.

### 3.2.2.1. Modelo de Chrastil (1982)

A determinação quantitativa das solubilidades de diferentes solutos em gases densos mostrou que os perfis de solubilidade de sólidos e líquidos em gases supercríticos apresentam mudanças significativas com alterações nas temperaturas e pressões de operação (CHRASTIL, 1982).

Os métodos empregados para a determinação do equilíbrio de fases geralmente não descrevem a solubilidade de diferentes compostos em uma grande faixa de temperaturas e pressões, devido basicamente à dificuldade ou impossibilidade de estimativa das constantes necessárias para sua implementação efetiva (CHRASTIL, 1982).

Assim sendo, uma correlação empírica foi proposta por Chrastil (1982), onde as solubilidades de diversas substâncias, como ácido oléico, tributirina, trioleína,  $\alpha$ -tocoferol e colesterol, entre outras, foram determinadas experimentalmente em CO<sub>2</sub> supercrítico em diferentes condições de temperatura e pressão.

Este modelo assume a formação de um complexo entre as moléculas de solvente supercrítico e soluto no equilíbrio, apresentando uma relação linear entre solubilidade, densidade do CO<sub>2</sub> e temperatura do sistema. O modelo está representado pela Eq. 3.10:

$$\ln C = k \cdot \ln \rho + \frac{a}{T} + b \quad (3.10)$$

onde  $\rho$  representa a densidade do CO<sub>2</sub> (g/l),  $C$  representa a solubilidade do composto (g de soluto/l de solvente),  $T$  corresponde à temperatura do sistema (K) e  $a$ ,  $b$  e  $k$  correspondem às constantes ajustáveis do modelo: a constante  $k$  é um termo associativo que representa o número de moléculas de CO<sub>2</sub> presentes no complexo soluto-solvente, circundando uma molécula de soluto, as constantes  $a$  e  $b$  dependem, respectivamente, das entalpias de vaporização e solvatação do soluto e dos pesos moleculares do soluto e solvente (CHRASTIL, 1982; KIM & HONG, 1999; MURGA et al., 2001).

Para a determinação destas constantes devem-se plotar os valores da densidade de CO<sub>2</sub> em base logarítmica *vs.* os valores da concentração do soluto, também em base logarítmica para duas temperaturas distintas, T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub>. O valor médio das inclinações obtidas a partir destas duas isothermas corresponde ao inverso do valor de *k* (CHRASTIL, 1982), o qual necessariamente não precisa ser um número inteiro (KIM & HONG, 1999). Em muitos casos, complexos formados na solvatação de um dado soluto não se relacionam de forma estequiométrica devido à formação simultânea de diversos destes complexos, sendo eles estáveis ou não (CHRASTIL, 1982).

Para o cálculo das constantes *a* e *b*, deve-se primeiramente obter os pontos de interceptação (I<sub>1</sub> e I<sub>2</sub>) das isothermas utilizadas com o eixo que contém os valores da densidade de CO<sub>2</sub>. Assim sendo, as constantes são determinadas através das Eq. 3.11 e Eq. 3.12 (CHRASTIL, 1982):

$$a = \frac{k \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right)}{T_2 - T_1} \quad (3.11)$$

$$b = -k \cdot \ln(I_1) - \frac{a}{T_1} = -k \cdot \ln(I_2) - \frac{a}{T_2} \quad (3.12)$$

O modelo de Chrastil apresenta validade apenas para solubilidades menores que 100-200 g/l de soluto e para um intervalo de temperaturas bastante restrito (menor que 100 K) (CHRASTIL, 1982; GONZÁLEZ et al., 2001).

Adachi & Lu (1983) estenderam o modelo de Chrastil para um total de 37 sistemas, adicionando duas novas constantes a serem determinadas e apresentando uma maior dependência de *k* com a densidade do solvente.

Del Valle & Aguilera (1988) também propuseram mudanças no modelo desenvolvido por Chrastil para a estimativa da solubilidade de óleos vegetais, com a inclusão de uma nova constante a ser determinada, apresentando também maior dependência da temperatura. Esta equação foi validada através da comparação com dados de literatura para temperaturas entre 293 e 353 K e para pressões entre 150 e 880 atm.

González et al. (2001) ainda apresentam uma versão modificada do método de Chrastil para incluir o efeito da adição de co-solventes. Através da formação de complexos soluto-solvente-co-solvente, a equação prevê um aumento exponencial da solubilidade com a densidade do fluido e/ou concentração de co-solvente.

Inúmeros trabalhos experimentais relacionados à predição do equilíbrio de fases utilizando o método de Chrastil e modificações vêm sendo publicados ao longo dos anos.

Tolic et al. (1996) determinaram as constantes da equação de Chrastil para um sistema composto por flores de camomila e CO<sub>2</sub> supercrítico, com temperaturas variando entre 313 e 353 K e pressões entre 80 e 160 bar.

Dados de solubilidade de produtos farmacêuticos (SUBRA et al., 1997; NALESNIK et al., 1999; MEDINA & BUENO, 2001), esqualeno obtido a partir da extração de óleo de fígado de tubarão (CATCHPOLE & VON KAMP, 1997), compostos fenólicos apresentando grande atividade antioxidante (MURGA et al., 2001; SOVOVÁ, 2001), corantes dispersos (LIN et al., 2001), compostos químicos isômeros (YAMINI et al., 1998), dentre outros, vêm sendo incessantemente correlacionados através do método de Chrastil, apresentando bons resultados para todos os casos citados.

### **3.2.2.2. Métodos de Contribuição de Grupos (MCG)**

Extratos vegetais com aplicações fitoterápicas são formados, em sua grande maioria, por misturas contendo diversas classes de compostos químicos. Um sistema complexo pode ser tratado como um sistema pseudo-binário, com o equilíbrio dos componentes de interesse sendo determinado pela análise da concentração destes nas fases envolvidas (BRUNNER, 1994; JOCHMANN, 2000).

Propriedades de transporte e termodinâmicas de componentes puros constituem dados de extrema importância no projeto de inúmeros processos de engenharia, sendo as propriedades críticas os únicos parâmetros utilizados para sua caracterização termodinâmica (TU, 1995; DANIELSKI et al., 2001a).

Estes dados são muito úteis para cálculos de equilíbrio de fases de misturas, sendo utilizados para a determinação de parâmetros das EDEs utilizadas (REID et al., 1988).

Uma solução de engenharia muito utilizada devido à inexistência de dados experimentais de propriedades críticas de inúmeras substâncias consiste na predição destas propriedades através de MCG. Estes métodos consistem basicamente em dividir as moléculas das substâncias estudadas em grupos funcionais e considerar as somas das contribuições de cada grupo a fim de determinar o valor total de cada propriedade específica (REID et al., 1988; ARAÚJO, 1997; DANIELSKI et al., 2001a).

Os métodos de Ambrose e de Joback & Reid avaliam as propriedades críticas (e também temperatura normal de ebulição, no método de Joback & Reid) como sendo a somatória das contribuições dos grupos de primeira ordem presentes na molécula, apresentando como principal vantagem a rapidez de aplicação com relativa precisão. Com o aumento do peso molecular e da complexidade das moléculas, a precisão destes métodos diminui (REID et al., 1988; DANIELSKI et al., 2001a). Para o método de Joback & Reid isso ocorre provavelmente porque considera a temperatura normal de ebulição ( $T_b$ ) como uma função linear do peso molecular (TSIBANOIANNIS et al., 1995).

Constantinou & Gani (1994) propuseram um MCG que considera a soma das contribuições de grupos funcionais de primeira e segunda ordens, avaliando também o efeito de proximidade entre os grupos funcionais, permitindo assim a distinção entre isômeros. O método pode ser utilizado para a estimativa de diversas propriedades (propriedades críticas, temperaturas de fusão e ebulição, entalpias padrão de formação e de vaporização e energia de Gibbs padrão), apresentando melhores resultados para uma vasta gama de compostos, apesar de sua aplicação exigir maiores cuidados.

Ourique & Telles (1997) também propuseram um método que considera a soma das contribuições de grupos individuais e de pares adjacentes para a determinação das propriedades críticas e de  $T_b$ . O método considerou os dados disponíveis na literatura de 325 diferentes compostos orgânicos.

O MCG de Tu (1995) estima a temperatura crítica para diversos compostos e foi obtido através da utilização de dados experimentais de 532 compostos orgânicos.

Han & Peng (1993) desenvolveram uma equação para a predição do fator acêntrico. Os resultados obtidos apresentaram um desvio médio absoluto de 4,2 % a partir de dados encontrados na literatura.

Melo et al. (1994) testaram e compararam os resultados obtidos por cinco MCG (dentre os quais os métodos de Ambrose e de Joback & Reid) para cerca de 250 compostos orgânicos distribuídos em 14 famílias químicas distintas. Calcularam as propriedades de 26 produtos naturais constituintes de óleos essenciais de frutas cítricas, de óleos vegetais e de óleos de peixes.

Na área de fitoterápicos, Danielski et al. (2001a) determinaram propriedades de 13 componentes encontrados nas partes aéreas de dente-de-leão (*Taraxacum officinale*), cavalinha (*Equisetum arvense*) e flores de calêndula (*Calendula officinalis* L.) através da utilização dos métodos de Fedors, Tu, Joback & Reid e Ourique & Telles.

### 3.3. FITOTERAPIA

A fitoterapia pode ser definida como uma ciência que estuda o emprego de plantas medicinais e seus extratos no tratamento ou prevenção de um determinado estado patológico. Pode também ser considerada como parte dos recursos da medicina natural, apresentando-se também de forma tradicional na medicina popular e nos rituais de cura indígena. A presença de um ou mais princípios ativos define o conceito de planta medicinal, conferindo-lhe ou não atividade terapêutica (BONTEMPO, 1994).

Folhas, flores, raízes e cascas de inúmeras plantas vêm sendo reconhecidas e utilizadas empiricamente pelo homem no tratamento de inúmeros males (patologias) desde os tempos mais remotos: milênios antes de Cristo, os sumérios já conheciam os efeitos terapêuticos de muitas plantas. O mesmo acontecia com os outros povos da antiga Mesopotâmia, além dos egípcios, gregos e romanos. A partir do século XII, viajantes e mercadores difundiram novas plantas nativas da Ásia e África pela Europa ocidental, como a cânfora (*Cinnamomun camphora*). Com a chegada dos europeus às Américas, muitas outras espécies com aplicações específicas foram acrescentadas ao até então pequeno banco de dados existente (CONHECER, 1984).

Considerado uma grande reserva natural, o Brasil apresenta mais de 100 mil espécies vegetais, as quais permanecem, sob o ponto de vista fitoterápico, pouco exploradas até os dias de hoje (BONTEMPO, 1994; DANIELSKI et al., 2001a).

O consumo de plantas medicinais nos últimos dez anos vem crescendo consideravelmente em todo o mundo. Este crescimento vem sendo influenciado principalmente pela crença popular de que as plantas medicinais são naturalmente superiores aos medicamentos sintéticos (CAPASSO et al., 2000), aliado ainda ao baixo custo e à facilidade de obtenção.

Estudos químicos e farmacológicos envolvendo plantas medicinais vêm se desenvolvendo incessantemente nos últimos anos devido principalmente à caracterização de novos compostos com atividade terapêutica (CAPASSO et al., 2000; DANIELSKI et al., 2001a) e aos altos custos envolvidos com a elaboração de medicamentos sintéticos.

A eficiência terapêutica de um extrato aparentemente não é influenciada por um único grupo de compostos químicos. Assim sendo, as análises químicas devem ser realizadas de maneira abrangente, a fim de caracterizar o maior número possível de compostos presentes nos extratos vegetais. As interações químicas entre as diversas classes de componentes

presentes em um dado extrato vegetal lhes confere ações específicas, apresentando caráter benéfico ou tóxico, o que inviabilizaria seu emprego como recurso terapêutico. Sua composição pode variar significativamente, influenciada por fatores genéticos, climáticos, qualidade do solo e inúmeros outros fatores externos (CAPASSO et al., 2000).

### 3.3.1. Calêndula (*Calendula officinalis* L.)

O nome calêndula deriva do latim “*calends*”, cujo significado é “o primeiro dia de todo mês”. A calêndula é originária da costa mediterrânea, sendo cultivada em todo o mundo como planta ornamental ou ainda devido às propriedades fitoterápicas que apresenta (CROMACK & SMITH, 1998). É uma planta anual bastante resistente e produz flores duplas ou simples, de cor amarela ou laranja (ver Figura 3.2), chegando a alcançar 50 cm de altura (BORCHERDING & BORCHERDING, 2001).



**Figura 3.2.** Flores de calêndula (www.css.msu.edu)

As propriedades curativas da calêndula são conhecidas pelo homem há muito tempo. É uma das plantas mais utilizadas para o tratamento de lesões cutâneas. A aplicação tópica de formulações preparadas à base de extrato de calêndula é amplamente utilizada tanto na dermatologia quanto na cosmetologia (ZITTERL-EGLESEER et al., 1997).

O extrato apresenta ainda outras aplicações, estimulando a produção de bile, sendo utilizada no tratamentos de úlceras gástrica e duodenal (DELLA LOGGIA et al., 1994), apresentando também atividade anti-cancerígena (AKIHISA et al., 1996; ZITTERL-EGLESEER et al., 1997). Em muitos casos é utilizado como anti-inflamatório, anti-viral, anti-microbiano, anti-séptico, anti-fúngico e também como regulador menstrual (HOFFMANN, 2001a).

A presença de flavonóides, esteróis e terpenos justifica o grande potencial fitoterápico apresentado pela calêndula, contendo grande concentração de flavonóides solúveis em água e álcool e carotenóides lipossolúveis. Os compostos de maior interesse são os triterpenos, compostos lipofílicos que apresentam os princípios anti-inflamatórios mais importantes (DELLA LOGGIA et al., 1994; JOCHMANN, 2000). O extrato supercrítico de flores de calêndula, apresentando carotenóides como licopeno e rubixantina, também é utilizado na formulação de corantes dispersos (BELTRAME et al., 1998).

Flores de calêndula são uma fonte rica de triterpenos pentacíclicos, possuindo diferente número de grupamentos hidroxila. No grupo dos mono-álcoois foram identificados compostos como taraxasterol,  $\psi$ -taraxasterol e estigmasterol; entre os dióis citam-se o faradiol, eritrodiol e calenduladiol e entre os triterpeno trióis foram identificados heliantriol C, lupenetriol e ursatriol, entre outros (WILKOMIRSKI, 1985; WILKOMIRSKI, 1986).

Testes preliminares realizados com o extrato de calêndula obtido por diferentes métodos de extração (inclusive a ESC) indicaram ainda atividade contra a hiperplasia benigna de próstata (HBP) (YUNES et al., 1999; JOCHMANN, 2000).

A eficácia do complexo *Calendula officinalis* L. e *Symphytum officinale* como recurso terapêutico na Odontologia foi comprovada através de testes *in vivo* com ratos. As análises mostraram bons resultados no processo de reorganização do tecido ósseo (BALDUCCI-ROSLINDO et al., 1999).

O extrato orgânico obtido a partir de flores secas de calêndula apresenta ainda propriedades contra o vírus HIV tipo-1, inibindo sua replicação (KALVATCHEV et al., 1997).

### 3.3.2. Cavalinha (*Equisetum arvense*)

A cavalinha pertence à classe das *Equisetaceae*, plantas estas muito difundidas pelo mundo (sobretudo no hemisfério norte), desde as ilhas britânicas até a Austrália. Esta classe inclui um único gênero, *Equisetum*, sendo este nome derivado das palavras latinas “*equus*” (cavalo) e “*seta*” (pêlo) (GRIEVE, 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).



A cavalinha é uma planta que alcança de 30 à 60 cm de altura, mais frequentemente encontrada na primavera e a sua distribuição geográfica supõe-se estar ligada à existência de lençóis subterrâneos de água. Apresenta caule ereto, frágil e oco, exceto nas junções (nós). Não apresenta folhas, sendo que a sua reprodução se realiza por meio de esporos, contidos em receptáculos de forma cônica (GRIEVE, 2001).

As plantas do gênero *Equisetum* são muito antigas, seus esporos podem ser encontrados em diferentes tipos de carvão. Ácidos dicarboxílicos presentes em outros combustíveis fósseis podem muito provavelmente ter sido originados a partir de esporos destas plantas (REZANKA, 1998). A cavalinha é apresentada na Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Cavalinha (www.css.msu.edu).

A cavalinha é um excelente adstringente para o sistema urinário, com ação diurética comprovada, reduzindo hemorragias e apresentando ação curativa sobre diversos tipos de feridas graças ao alto teor de sílica que possui (DANIELSKI et al., 2001a; HOFFMANN, 2001b).

A planta também tem demonstrado, assim como a calêndula, grande potencial anti-inflamatório, apresentando eficácia no tratamento de casos de hiperplasia benigna de próstata (HOFFMANN, 2001b).

A presença de flavonóides, ésteres de ácido cafeico e estilipironas 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 estilipironas (BECKERT et al., 1997).

Internamente, a cavalinha é geralmente utilizada como fonte de minerais, especialmente sílica e cálcio, em uma forma que pode ser facilmente utilizada pelo corpo humano na produção e cicatrização de tecidos ósseos e epiteliais. As cinzas da planta são consideradas de grande valia para o tratamento de acidez estomacal e dispepsia (GRIEVE, 2001).

Na medicina popular a cavalinha ainda vem sendo utilizada no tratamento de diversos tipos de câncer. Europeus, asiáticos e americanos a utilizam no tratamento de tuberculose, cistite, pedra nos rins, gota, febres e problemas oculares, entre outros. Pesquisas na Europa demonstram que a planta apresenta ainda boa ação antibiótica (GRIEVE, 2001).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados e descritos os materiais e métodos utilizados para a determinação da solubilidade das oleoresinas de calêndula e cavalinha em CO<sub>2</sub> supercrítico.

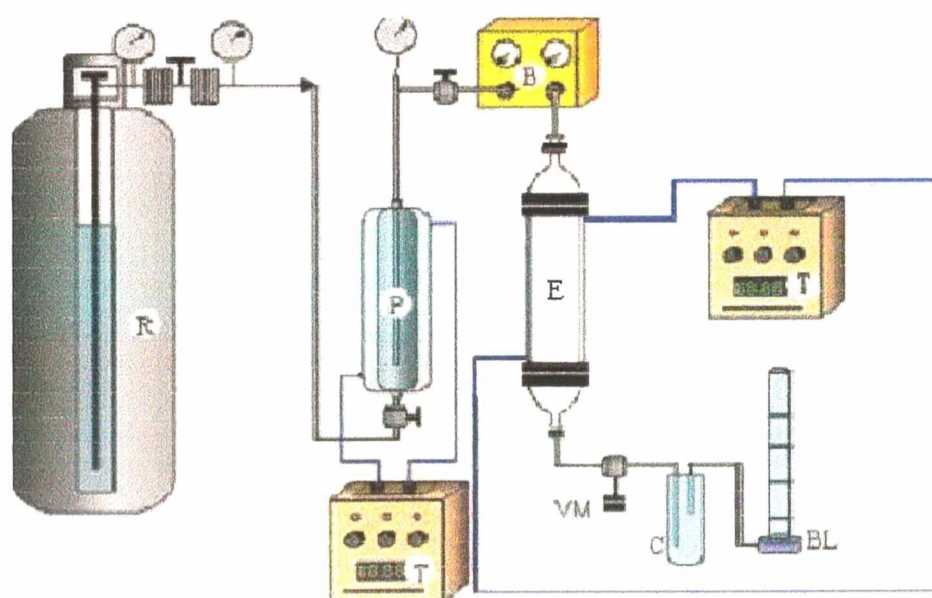
Todos os experimentos de extração foram desenvolvidos no Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC), localizado nas dependências do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### 4.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.1.1. Unidade de extração

O equipamento utilizado nas extrações é apresentado nas Figuras 4.1 e 4.2, constituindo-se de um cilindro de CO<sub>2</sub> com tubo pescador (R) fornecido pela White Martins Ltda., alimentando um tanque pulmão de 200 cm<sup>3</sup> (P) (Suprilab, Campinas, SP) através de uma válvula de três vias (Hoke, modelo 7165G4Y, Cresskill, NJ, EUA). Este tanque é encamisado com um tubo de PVC para manter o solvente resfriado a 1 °C, utilizando-se para isso um banho termostático (T) (Microquímica, modelo MQBTZ99-20, Florianópolis, SC). Este resfriamento garante que o solvente permaneça no estado líquido ao ser bombeado, evitando a cavitação da bomba utilizada (B) (Thermo Separation Products, modelo 3200 P/F, Fremont, CA, EUA). O tanque pulmão ainda possui um manômetro para controle da pressão (IOPE, modelo 01221-40-2, São Paulo, SP). Através de uma válvula esfera (Whitey, modelo SS-43S4, Solon, OH, EUA) o solvente passa à bomba, operando no modo de pressão constante. A tubulação que liga a bomba ao extrator (E) é mantida encamisada por uma mangueira de borracha de maior diâmetro, por onde flui água com temperatura controlada por outro banho termostático (T) (Microquímica, modelo MQBTZ99-20, Florianópolis, SC), mantendo constante a temperatura de operação do sistema. Este banho também é responsável por manter constante a temperatura do extrator. Na entrada do extrator encontra-se acoplado um manômetro (Header, modelo H-11, São Paulo, SP), onde a pressão de extração é monitorada. O extrator (Suprilab, Campinas, SP) constitui-se de um cilindro de aço inoxidável

encamisado de 2,1 cm de diâmetro interno, 40 cm de comprimento e volume de 138,5 ml, possuindo ainda extremidades rosqueadas. Na saída do extrator é conectada uma válvula agulha micrométrica (VM) (Swagelok, modelo SS-31RS4, Solon, OH, EUA) onde é realizada a depressurização do sistema. Para evitar o congelamento da VM devido à depressurização da mistura soluto/solvente (com a conseqüente mudança de estado do  $\text{CO}_2$ ), a VM é aquecida com uma fita de aquecimento (Fisatom, modelo 5, São Paulo, SP), com seu controle de temperatura sendo feito através de um potenciômetro (Quimis Aparelhos Científicos Ltda., modelo Q-323.2, Diadema, SP). Após a VM o extrato obtido é coletado em frascos de vidro âmbar (C) e, após o ponto de coleta, encontra-se conectado um bolhômetro (BL) onde são realizadas as leituras de vazão de solvente (LATESC, UFSC).



**Figura 4.1.** Diagrama esquemático da unidade de ESC (LATESC).



**Figura 4.2.** Vista geral da unidade de ESC (LATESC).

#### **4.1.2. Preparo da amostra**

As amostras utilizadas foram compostas por flores de calêndula inteiras e partes aéreas de cavalinha, secas (a secagem foi realizada pelo fornecedor em secador industrial a gás) e embaladas com filme plástico. Os lotes utilizados consistiram de 5 kg de flores de calêndula e 12 kg de partes aéreas de cavalinha, fornecidos pela Chamel Indústria e Comércio Ltda. (Campo Largo, PR). Estas embalagens foram mantidas sob refrigeração em refrigerador doméstico na temperatura de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  até sua utilização nos ensaios.

Com a finalidade de propiciar maior exposição do soluto ao solvente, as matrizes vegetais utilizadas foram moídas em moedor portátil (Melitta, São Paulo, SP). As partículas foram separadas em diferentes frações de tamanhos de partícula com auxílio de peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda., Caieiras, SP). A preparação da matéria-prima selecionada neste estudo constituiu da separação das frações peneiradas e do emprego da fração intermediária (mesh entre 20 e 32).

## **4.2. TESTES PRELIMINARES**

Os testes preliminares realizados permitiram a adequação das condições a serem utilizadas no processo, considerando as limitações impostas pelo equipamento.

Com a realização destes testes e com os dados disponíveis na literatura (JOCHMANN, 2000) foi possível definir as variáveis de processo, como temperatura e pressão de operação, e também estabelecer a metodologia operacional utilizada durante as extrações.

### **4.2.1. Metodologia operacional**

Visando a padronização dos procedimentos que devem ser seguidos durante um processo de extração à alta pressão (inclusive questões envolvendo segurança), o estabelecimento da metodologia a ser utilizada se faz necessária.

Os procedimentos utilizados nas etapas de preparação do leito de partículas e no período de extração propriamente dito seguem aqueles descritos por Jochmann (2000).

Estudos preliminares desenvolvidos por Jochmann (2000) garantiram que o rendimento obtido na ESC de oleoresina de calêndula é maior para os experimentos realizados com as partículas constituintes da fração intermediária (mesh entre 20 e 32) e que, com a utilização de três horas de tempo estático (período inicial em que a matriz vegetal e o solvente permanecem em contato no extrator sob as condições operacionais, em circuito fechado), há uma maior solubilização do soluto. A extração propriamente dita inicia-se após o término do período de tempo estático com a abertura da VM.

Após a extração, a mistura soluto/solvente é despressurizada, ocorrendo a separação das fases. Entretanto, com a redução de pressão do sistema ocorre também a redução da temperatura, podendo ocasionar o congelamento da VM, provocando o conseqüente entupimento da linha. Assim, uma fita de aquecimento foi acoplada à VM para evitar o congelamento da mesma e propiciar um melhor escoamento do soluto (redução da viscosidade do mesmo) até o ponto de amostragem.

O aquecimento da VM deve permitir um fluxo constante de solvente, desobstruindo as tubulações utilizadas quando necessário, impedindo o acúmulo de oleoresina em pontos

específicos da linha de extração (como em uniões, por exemplo) e evitando ainda o superaquecimento com degradação do extrato.

A coleta do extrato obtido foi realizada em frascos de vidro âmbar, previamente tarados e acoplados à linha de extração após a VM, em intervalos de tempo pré-estabelecidos (10 minutos no início da extração, com aumento gradativo de 10 min até chegar aos 30 min, passando então para 60 min até o término dos ensaios). A quantidade de extrato era então obtida através de diferença de massas, com o solvente sendo quantificado com auxílio do bolhometro acoplado ao frasco coletor. O volume percorrido por uma bolha, formada a partir da passagem do CO<sub>2</sub> em uma solução de detergente, foi fixado em 50 ml e o tempo necessário para que uma bolha percorresse tal volume foi cronometrado.

As curvas de extração foram obtidas através da avaliação da quantidade de soluto extraído em função da quantidade de solvente utilizado para cada procedimento experimental (ensaio) realizado. Para garantir que os ensaios estavam sendo conduzidos na etapa de taxa constante de extração, conforme os dados experimentais eram obtidos, os mesmos eram representados em um gráfico contendo a massa de soluto acumulada vs. massa de solvente consumida. O tempo de extração para cada ensaio variou entre 11 e 14 horas, em média.

Partindo então dos resultados publicados por Jochmann (2000), a primeira etapa para a obtenção dos dados de solubilidade das oleoresinas de calêndula e cavalinha em CO<sub>2</sub> supercrítico consistiu-se da verificação das faixas apropriadas de vazão de solvente, que permitem a saturação do solvente com o soluto.

### **4.3. DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DOS EXTRATOS**

Para a identificação dos compostos presentes nos extratos de cavalinha utilizou-se a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG – EM). As amostras de 1,5 µl foram injetadas em um cromatógrafo a gás acoplado à espectrômetro de massas (Shimadzu, modelo GCMS – QP2000A, Kyoto, Japão). A identificação dos compostos foi baseada na comparação com espectros de massas disponíveis no banco de dados *Standard Reference Data Series* do National Institute of Standard and Technology (NIST).

As condições de operação utilizadas foram as seguintes: temperatura inicial de 40 °C e temperatura final de 305 °C com taxa de aquecimento de 8°C/min, com isoterma final de 10 minutos. As temperaturas do detector e do injetor foram de 320 °C e 280 °C, respectivamente.

Utilizou-se hidrogênio como gás carreador a uma vazão de 1,28 cm<sup>3</sup>/min e razão de split de 1:11,37 cm<sup>3</sup>/min; utilizou-se diclorometano como solvente e uma coluna apolar do tipo LM-1 com diâmetro interno de 0,25 mm e 30 m de comprimento.

Para quantificação dos compostos presentes no extrato de calêndula foram realizadas cromatografias gasosas (Shimadzu, modelo CGS – 14A, Kyoto, Japão) para diferentes amostras de extrato obtidas com CO<sub>2</sub> supercrítico. As condições do cromatógrafo foram as mesmas apresentadas por Jochmann (2000). A identificação dos componentes da calêndula foi baseada no trabalho de Jochmann (2000) pelo fato do cromatograma apresentado no mesmo possuir similaridades com o obtido neste trabalho (ver Seção 5.3.1).

Todas as análises químicas referentes às composições dos extratos obtidos neste estudo foram realizadas no Laboratório de Estrutura e Atividade do Departamento de Química da UFSC, Florianópolis.

#### **4.4. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULAS**

A caracterização do leito de sólidos consiste na determinação das características físicas das partículas e do leito e consiste um item de relevante importância quando da avaliação de parâmetros cinéticos da extração. Neste estudo somente avaliou-se o diâmetro médio das partículas em detrimento à densidade real das partículas e porosidade do leito, justamente porque a análise dos parâmetros cinéticos do processo foge aos objetivos propostos neste trabalho.

##### **4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O diâmetro de partículas da amostra do leito de partículas utilizada na extração supercrítica da oleoresina de calêndula e cavalinha (mesh entre 20 e 32) foi obtido através da utilização de microscópio eletrônico de varredura (MEV). A 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, modelo XL 30).

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 equivalente à área da seção transversal de uma esfera e através da Eq. 4.1 calculou-se o diâmetro médio das partículas:

$$A_P = A_E = \frac{\pi \cdot dp^2}{4} \quad (4.1)$$

em que  $A_P$  e  $A_E$  correspondem às áreas de um paralelepípedo e de uma esfera, respectivamente, e  $dp$  corresponde ao diâmetro médio das partículas.

## 4.5. PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO

### 4.5.1. Determinação da densidade do solvente

A densidade do solvente ( $CO_2$ ) nas condições operacional e ambiental foi determinada através da equação de Angus et al. (1976).

### 4.5.2. Propriedades termodinâmicas

Para a predição do equilíbrio de fases entre o solvente e as oleoresinas de calêndula e cavalinha através de EDEs, é necessário o conhecimento das propriedades dos componentes presentes no soluto. Normalmente, componentes complexos, como os presentes nas oleoresinas de cavalinha e calêndula, não apresentam suas propriedades determinadas experimentalmente. Assim, se faz necessário o emprego de métodos preditivos para a obtenção destes valores. O método utilizado para o cálculo das temperaturas de ebulição e propriedades críticas foi o método de contribuição de grupos proposto por Joback & Reid, através do programa desenvolvido por Müller et al. (1995). Para o cálculo do fator acêntrico utilizou-se a Eq. 4.2 (REID et al., 1988):

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{\frac{T_b}{T_c}}{1 - \frac{T_b}{T_c}} \log P_c - 1 \quad (4.2)$$

onde  $\omega$ ,  $T_b$ ,  $T_c$  e  $P_c$  representam, respectivamente, o fator acêntrico, a temperatura normal de ebulição, a temperatura crítica e a pressão crítica para o componente estudado.

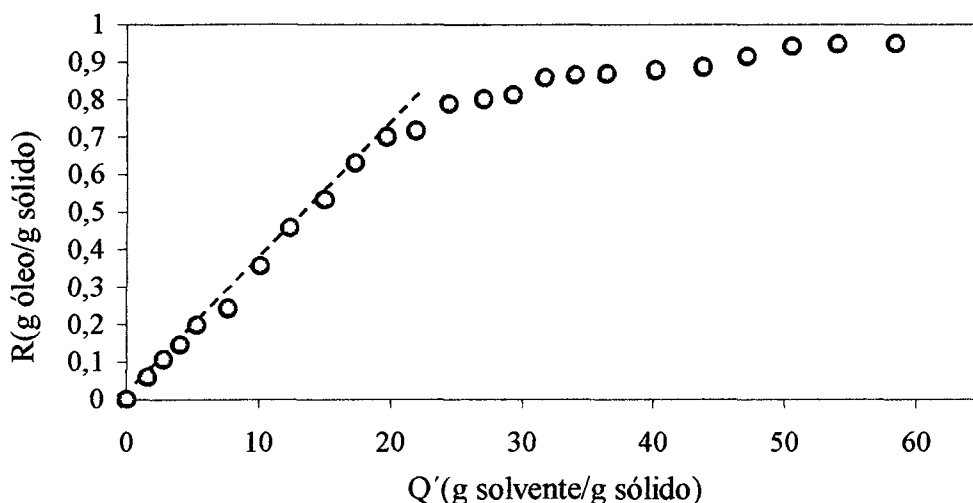
#### 4.5.3. Determinação experimental da solubilidade

Com os dados experimentais obtidos foram construídas as curvas de extração (massa de extrato vs. massa de solvente utilizado). As curvas de extração foram ajustadas linearmente pelo método *spline* 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 (TCE), onde a massa de soluto obtido permaneceu constante. Esta inclinação passa então a corresponder ao valor de  $Y_{CTE}$  (g soluto/g solvente) (ver Seção 5.4.1).

De acordo com Brunner (1994), Rodrigues et al. (2000) e Yoda (2001), a curva típica de extração é caracterizada por três etapas:

- etapa de taxa constante de extração (TCE), onde o predomínio da transferência de massa é devido à convecção na fase fluida;
- etapa de taxa decrescente de extração, onde tanto os efeitos convectivos na fase fluida quanto os difusionais na fase sólida determinam a velocidade da extração;
- etapa de taxa de extração nula, onde ocorre o predomínio do fenômeno difusivo no sólido.

A Figura 4.3 apresenta uma curva de extração típica, onde a reta tracejada corresponde à reta ajustada aos dados experimentais na etapa de TCE.



**Figura 4.3.** Curva experimental preliminar (oleoresina de cavalinha) obtida à 200 bar, 40 °C e vazão de 2,84 g CO<sub>2</sub>/min.

Experimentos preliminares foram realizados para se estabelecer as faixas de vazão de solvente apropriadas para a determinação da solubilidade das oleoresinas de cavalinha e calêndula em CO<sub>2</sub> supercrítico. As vazões de solvente foram testadas nas diversas condições operacionais para ambas as matrizes vegetais e as faixas de vazão apropriadas foram estabelecidas quando, com menores vazões de solvente não foram encontrados maiores valores de  $Y_{CTE}$ , garantindo assim que o solvente deixou o extrator saturado com o soluto (ver Seção 5.4.1).

#### 4.5.4. Determinação do equilíbrio de fases através do programa EDEFLASH

O programa EDEFLASH – versão 1.0 (LASEFI/DEA/FEA/UNICAMP) foi desenvolvido por Araújo (1997) em Delphi 1.0, utilizando a linguagem de programação Pascal orientada a objetos.

Este programa possibilita o cálculo do equilíbrio de fases através da utilização das equações de van der Waals, Redlich–Kwong, Soave e Peng–Robinson, com as regras de mistura de van der Waals e com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária (ARAÚJO, 1997).

O programa apresenta três módulos distintos:

- estimativa de parâmetros para a determinação dos parâmetros de interação binária a partir de dados experimentais de equilíbrio de fase;
- cálculo do equilíbrio de fase de sistemas binários ou de sistemas multicomponentes;
- apresentação gráfica de valores experimentais e de valores preditos pelas EDEs.

Araújo (1997) fornece todas as informações pertinentes relativas ao programa, desde a entrada de dados até a impressão de relatórios, apresentando ainda um completo guia do usuário.

Neste trabalho, a determinação do equilíbrio de fases do sistema oleoresina de calêndula/CO<sub>2</sub> supercrítico foi feita através da equação de Peng–Robinson, utilizando o programa EDEFLASH. O sistema foi considerado pseudo-binário, formado pelo solvente e por um dos componentes deste óleo (ácido caprílico) devido aos poucos dados disponíveis dos demais componentes presentes na oleoresina. Os parâmetros de interação binária  $k_{12}$  e  $l_{12}$  foram gerados através do método da máximaverossimilhança, descrito por Cardozo-Filho (1999). Com estes parâmetros estimados, calculou-se então o equilíbrio de fases através do programa EDEFLASH.

#### **4.5.5. Determinação do equilíbrio de fases através da aplicação do modelo de Chrastil (1982)**

O modelo de Chrastil (1982) assume a formação de um complexo entre as moléculas de solvente supercrítico e soluto no equilíbrio, relacionando linearmente a solubilidade, a densidade do CO<sub>2</sub> e a temperatura do sistema. Para ambas as oleoresinas estudadas, a determinação das constantes  $a$ ,  $b$  e  $k$  (Eq. 3.10) foram feitas através da regressão linear dos dados experimentais (Seção 3.2.2.1). O valor de  $k$  foi obtido a partir da inclinação das retas (isotermas) ajustadas (Eq. 3.10) através da plotagem do logaritmo neperiano de  $Y^*$  (g/l) vs. o logaritmo neperiano da densidade do solvente (kg/m<sup>3</sup>). O coeficiente linear das isotermas estudadas ( $T_1$  e  $T_2$ ), obtido através da regressão dos dados experimentais, foi igualado ao termo  $a/T + b$ , conforme apresenta a Eq. 3.10. Assim, a determinação das constantes  $a$  e  $b$  foi feita através da resolução de um sistema de equações linear para as isotermas estudadas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. TESTES PRELIMINARES

Com a realização dos testes preliminares definiram-se as metodologias operacionais adequadas às limitações da unidade de ESC utilizada, conforme descrito por Jochmann (2000): as pressões utilizadas permaneceram em uma faixa entre 120 e 200 bar e temperaturas entre 20 e 40 °C.

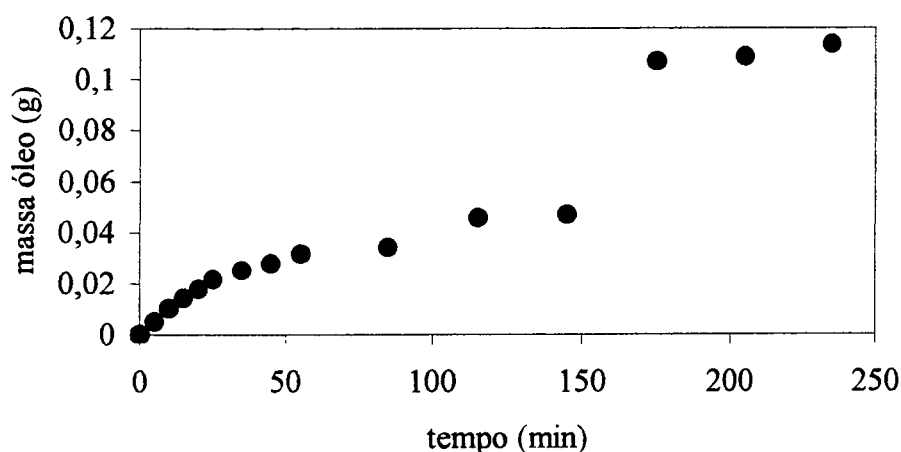
Em relação ao diâmetro das partículas de calêndula, resultados obtidos por Jochmann (2000) demonstraram que, com a utilização de uma granulometria entre 20 e 32 mesh, obtiveram-se maiores rendimentos na extração. Analogamente, utilizou-se a mesma fração intermediária (entre 20 e 32 mesh) para a formação do leito de partículas de cavalinha. Assim sendo, estabeleceu-se que a fração utilizada para a formação dos leitos de partículas em todos os experimentos corresponde à fração compreendida entre 20 e 32 mesh.

A quantidade de matriz vegetal moída necessária para formar o leito de sólidos foi de 40 gramas, conforme estipulado por Jochmann (2000). Não se verificou a variação do comprimento do leito de partículas (compactação) devido à pressurização do extrator.

As oleoresinas obtidas neste trabalho apresentam alta viscosidade, sendo classificadas como ceras, já que à temperatura ambiente apresentam-se no estado sólido. As ceras, compostos parafínicos de alto peso molecular, encontram-se dispostas principalmente na superfície de folhas e demais estruturas vegetais, exercendo um papel importante na transpiração. Compostos de interesse (como óleos essenciais e princípios ativos) são preferencialmente encontrados nos vacúolos vegetais, o que proporciona uma maior resistência à transferência de massa (REVERCHON, 1997).

A oleoresina de calêndula apresentou coloração amarelada, conforme descrito por Jochmann (2000) e a oleoresina de cavalinha apresentou uma coloração esverdeada. Ambas as oleoresinas estudadas são formadas por componentes de alto peso molecular, apresentando temperaturas de fusão elevadas (HANDBOOK, 1972; JOCHMANN, 2000). Assim, na etapa de despressurização do sistema (conforme descrito na Seção 4.2.1), utilizou-se uma fita de aquecimento acoplada a um potenciômetro, para que a temperatura alcançada ficasse em torno de 180 °C, garantindo a integridade físico-química do extrato obtido. A definição desta temperatura consistiu uma etapa preliminar baseada na composição dos extratos e na

determinação das temperaturas de fusão dos componentes presentes nas oleoresinas de calêndula e cavalinha através de MCG, dados estes disponíveis na literatura (JOCHMANN, 2000; DANIELSKI et al., 2001a). A Figura 5.1 apresenta uma curva de extração obtida para a oleoresina de calêndula nas condições de 200 bar e 26 °C. Observa-se o comportamento atípico da mesma (comparando com a Figura 4.3) devido ao fato da temperatura de separação não ter sido adequada às condições operacionais empregadas, tendo ocasionado provavelmente o entupimento da linha da extração e posterior eliminação do extrato retido (entre 150 e 200 minutos de extração), o que gerou a quebra da curva e inviabilizou a sua utilização para a determinação de  $Y^*$ . O mesmo também foi observado em cerca de 5 experimentos preliminares com a oleoresina de cavalinha.

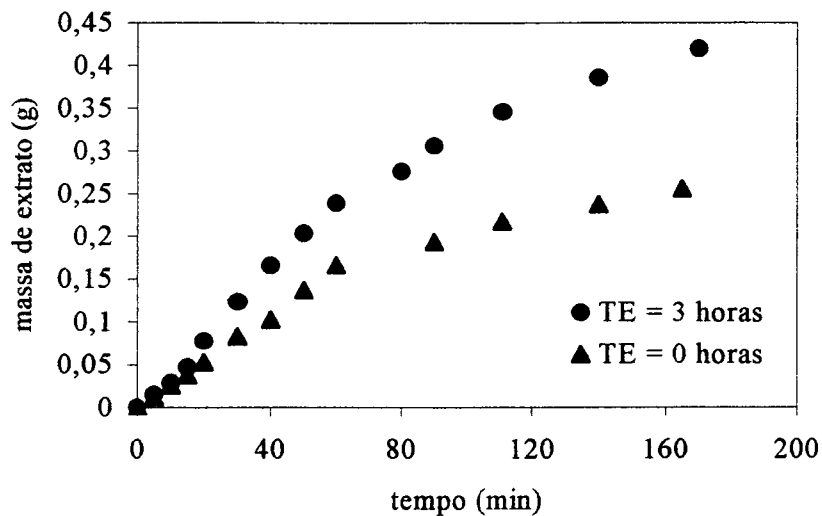


**Figura 5.1.** Curva de extração obtida para a oleoresina de calêndula (200 bar, 26 °C).

A influência do tempo estático (TE) na ESC de oleoresina de calêndula foi avaliada por Jochmann (2000), realizando experimentos sem TE e com 3 e 6 horas de TE. Observou-se que a utilização de um TE de 3 horas foi suficiente para permitir a solubilização do soluto no solvente supercrítico.

Conclusão semelhante pôde ser tirada com relação à cavalinha (Figura 5.2), em que são comparados os experimentos com 3 horas de TE e sem TE em 200 bar e 40 °C. A utilização de 3 horas de TE garantiu um maior rendimento de extração (maior solubilização do soluto) (MICHIELIN, 2002). Para ambas as plantas, o aumento na solubilização não é proporcionalmente maior ao serem empregadas 6 horas de TE.

Assim sendo, as demais curvas de extração apresentadas neste trabalho utilizaram um TE de 3 horas para ambas as plantas estudadas.



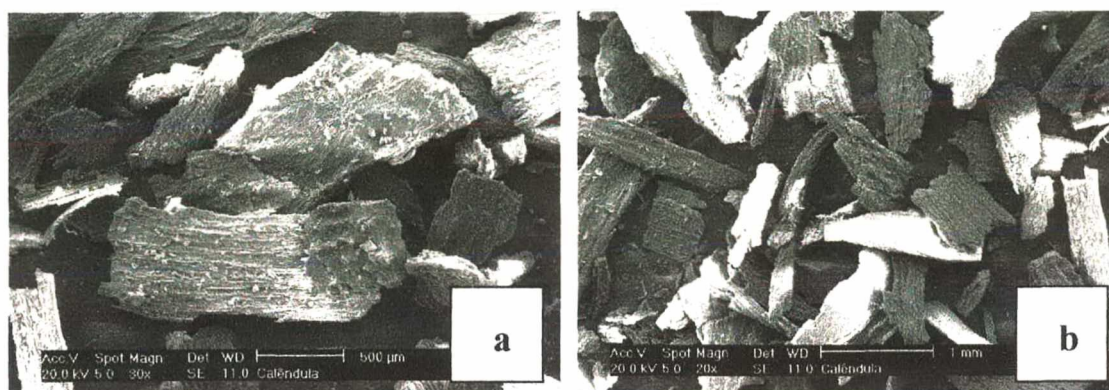
**Figura 5.2.** Influência do TE nas curvas de extração da oleoresina de cavalinha (MICHIELIN, 2002).

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

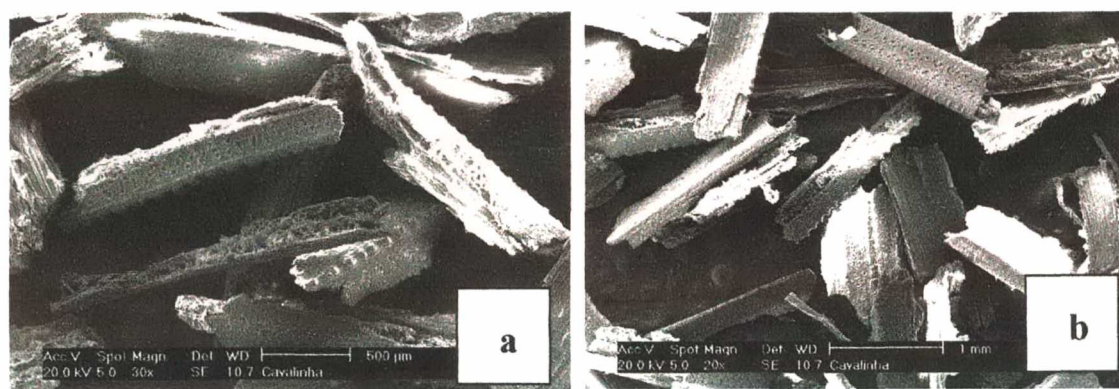
A caracterização da matéria-prima constitui a base para estudos cinéticos, onde a avaliação das taxas de transferência de massa representa um parâmetro indispensável ao projeto de extratores em leito fixo.

Conforme citado anteriormente (Seção 4.4.1), as amostras das flores de calêndula e partes aéreas de cavalinha moídas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar o diâmetro médio das partículas. As fotografias apresentadas nas Figuras 5.3 e 5.4 correspondem às amostras utilizadas neste trabalho, com aumento de 30 e 20 vezes, respectivamente.

Percebe-se através da análise das Figuras 5.2.1 e 5.2.2 que as partículas de calêndula e cavalinha não apresentam forma esférica. Assim, obteve-se o diâmetro de uma esfera equivalente a fim de caracterizar os leitos de sólidos utilizados nos experimentos, conforme descrito na Seção 4.4.1.



**Figura 5.3.** Partículas de calêndula: fotografia da amostra com aumento de 30 vezes (a) e com aumento de 20 vezes (b).



**Figura 5.4.** Partículas de cavalinha: fotografia da amostra com aumento de 30 vezes (a) e com aumento de 20 vezes (b).

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores obtidos na caracterização dos leitos utilizados (diâmetros de partícula médios).

**Tabela 5.1.** Resultados da caracterização dos leitos de partículas.

<b>Matriz vegetal</b>	<b>Diâmetro médio (mm)</b>
Calêndula	0,689
Cavalinha	0,920



### 5.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS OLEORESINAS DE CAVALINHA (*Equisetum arvense*) E CALÊNDULA (*Calendula officinalis* L.)

A determinação das composições das oleoresinas de cavalinha e calêndula representa um requisito importante para a definição das características do sistema estudado. Conforme citado anteriormente, neste trabalho consideraram-se os sistemas como pseudo-binários, sendo estes formados por CO<sub>2</sub> e pelas oleoresinas de calêndula e cavalinha.

Com a caracterização dos sistemas oleoresina/CO<sub>2</sub> é possível a utilização de modelos para a predição de dados de equilíbrio, buscando, conseqüentemente, a otimização do processo. Além do fato da caracterização dos componentes ser de extrema importância para fins de projeto, a eficácia terapêutica ou a toxicidade de cada componente presente no extrato obtido somente pode ser comprovada mediante a sua identificação.

Para a quantificação e identificação dos compostos químicos presentes nos extratos de cavalinha e calêndula empregaram-se técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, de cromatografia gasosa e resultados de literatura, de acordo com os procedimentos apresentados na Seção 4.3.

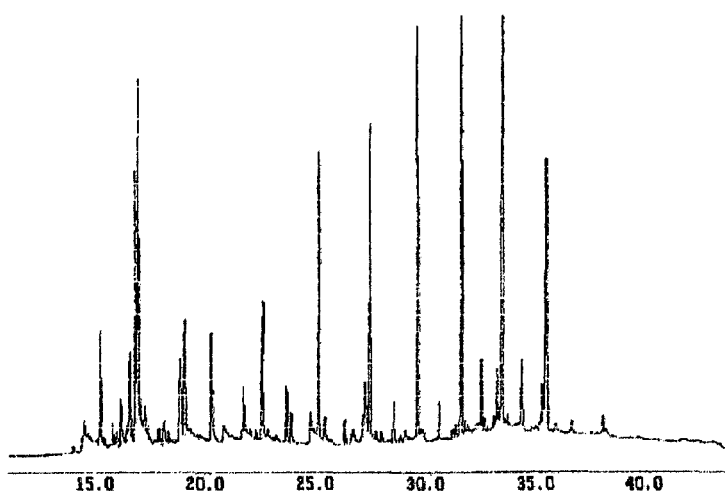
#### 5.3.1. Oleoresina de calêndula

Jochmann (2000) apresentou uma completa avaliação da influência da densidade do solvente (função da temperatura e pressão de operação) e do tempo de extração no perfil de composição do extrato supercrítico de calêndula. Para diferentes temperaturas de operação (20 e 40 °C), mantendo-se a pressão constante (120 bar), o extrato obtido por Jochmann (2000) na condição de maior densidade de solvente (20 °C) apresentou maior número de compostos solubilizados. Com o aumento isotérmico (20 °C) da pressão de extração (de 120 à 150 bar), obteve um aumento da extração de compostos de maior peso molecular, compostos estes que apresentaram maior tempo de retenção.

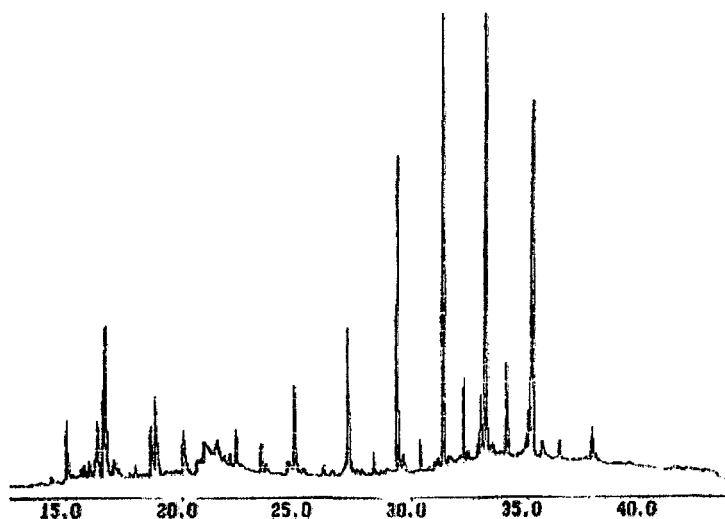
Ao longo da extração, a composição do extrato pode sofrer variações, ocorrendo ou não o esgotamento de componentes da mistura com o decorrer do processo. Para avaliar a influência do tempo de extração, Jochmann (2000) analisou duas amostras de um mesmo extrato de oleoresina de calêndula obtido na mesma condição de processo (20 °C, 200 bar,

vazão de CO<sub>2</sub> de 3,00 g/min) e em diferentes tempos de processo. A primeira fração foi coletada em um tempo menor de extração (100 minutos), correspondendo ao extrato representativo da TCE, enquanto que a segunda fração (360 minutos) correspondeu à etapa de taxa decrescente de extração.

Comportamento similar pôde ser observado neste trabalho através da análise de extratos de oleoresina de calêndula obtidos na condição de 40 °C, 150 bar e alta vazão de solvente (aproximadamente 3,00 g/min). A primeira fração (Figura 5.5) foi coletada quando decorridos 120 minutos de extração, enquanto que a segunda fração (Figura 5.6) foi coletada na seqüência, correspondendo ao período entre 120 e 240 minutos de extração.



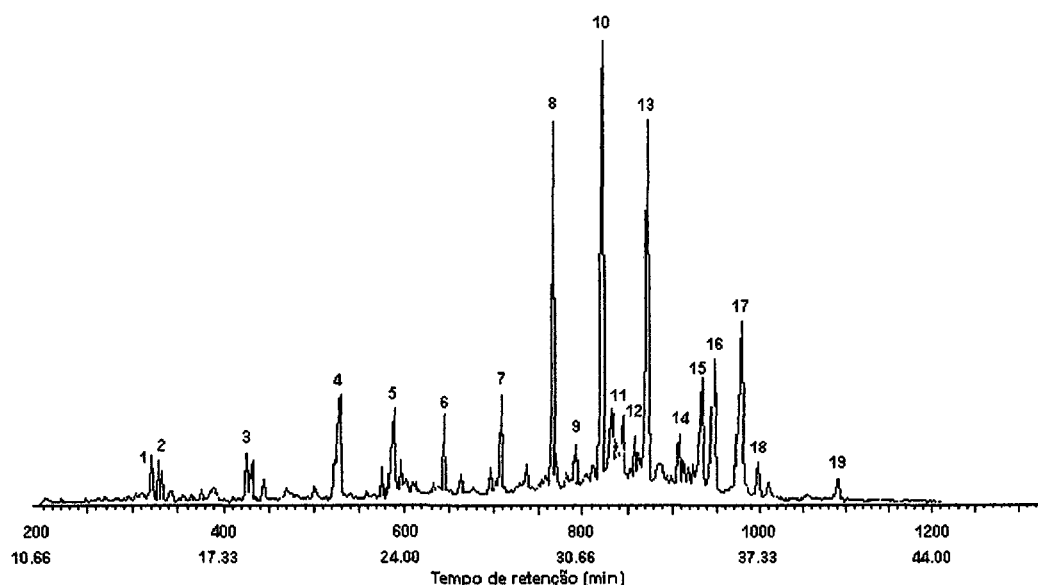
**Figura 5.5.** Cromatograma do extrato de calêndula obtido em 120 minutos de extração.



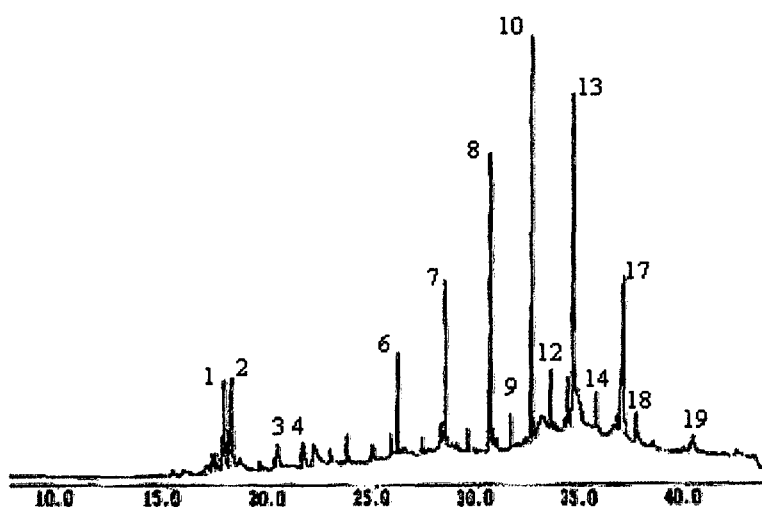
**Figura 5.6.** Cromatograma do extrato de calêndula obtido em 240 minutos de extração.

Com a análise dos cromatogramas apresentados acima, observou-se que os compostos apresentaram-se em maior número na primeira fração (Figura 5.5), com uma maior solubilização do soluto devido à utilização do TE de 3 horas. Em relação à segunda fração (Figura 5.6), o tempo de contato entre soluto e solvente foi bem menor, solubilizando assim um menor número de componentes. Para efeito de caracterização da oleoresina, consideraram-se as frações iniciais, pois estas correspondem à etapa de taxa constante de extração, de onde são obtidos os dados de solubilidade.

Comparando-se o cromatograma obtido na análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG – EM) apresentado por Jochmann (2000) com os cromatogramas obtidos neste trabalho, percebeu-se uma similaridade entre os mesmos, onde os componentes mais representativos em ambos os cromatogramas apresentaram um tempo de retenção que variou entre 30 e 40 minutos. Na Figura 5.7 é apresentado o cromatograma obtido por Jochmann (2000) através de CG – EM para a oleoresina de calêndula extraída em condições de 188 bar e 20 °C e alta vazão de solvente. Na Figura 5.8 é apresentado o cromatograma obtido (CG – EM) neste trabalho para as mesmas condições de extração.



**Figura 5.7.** Cromatograma obtido por Jochmann (2000) na análise de CG – EM.



**Figura 5.8.** Cromatograma obtido na análise de CG – EM (188 bar, 20 °C).

Os componentes identificados por Jochmann (2000) através da análise da Figura 5.7 e da comparação com banco de dados encontram-se apresentados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2.** Componentes identificados por Jochmann (2000).

Picos	Componentes	Fórmula estrutural	Mol (g/gmol)
4	Ácido caprílico	$C_8H_{16}O_2$	144
8	Docosano-2,21-dimetil	$C_{24}H_{50}$	338
9	Docosano-11-butil	$C_{26}H_{54}$	366
10	Heneicosano-11-pentil	$C_{26}H_{54}$	366
13	1-heptacosanol	$C_{27}H_{56}O$	396
14	Estigmasterol	$C_{29}H_{48}O$	412
15	Eritrodiol	$C_{30}H_{50}O_2$	442
16	Taraxasterol	$C_{30}H_{50}O$	426

De acordo com o cromatograma obtido na análise de CG – EM (Figura 5.8), os componentes identificados neste trabalho para a oleoresina de calêndula encontram-se apresentados na Tabela 5.3, onde  $z_i$  corresponde à fração molar dos componentes do óleo. A estrutura química destes componentes é apresentada na Seção 9.4.2.

**Tabela 5.3.** Componentes identificados presentes na oleoresina de calêndula.

Pico	Componente	Tempo de retenção (min)	% Área	$z_i$
4	Ácido caprílico	21,448	2,322	0,0445
8	Docosano-2,21-dimetil	30,530	12,359	0,1012
9	Docosano-11-butil	31,500	0,987	0,0075
10	Heneicosano-11-pentil	32,540	18,175	0,1374
13	1-heptacosanol	34,537	15,548	0,1087
14	Estigmasterol	35,598	1,414	0,0091

Como vários componentes da oleoresina de calêndula não foram identificados, o procedimento de caracterização do extrato adotado por Jochmann (2000) foi seguido neste trabalho. Este procedimento consistiu em agrupar os compostos não identificados em 4 diferentes classes de acordo com o seu tempo de retenção na coluna cromatográfica. Para cada classe selecionou-se um composto (identificado) representativo, a fim de considerar a área dos picos não identificados no perfil de composição do extrato.

A Tabela 5.4 apresenta a caracterização das classes de compostos não identificados, baseada no trabalho de Jochmann (2000).

**Tabela 5.4.** Classes de compostos não identificados e compostos representativos.

Classes	Tempo de retenção	Composto representativo
1	Menor que 23 minutos	Ácido caprílico
2	Entre 23 e 31 minutos	Docosano-2,21-dimetil
3	Entre 31 e 35 minutos	1-heptacosanol
4	Maior que 35 minutos	Estigmasterol

Após o agrupamento dos componentes não identificados em classes, Jochmann (2000) obteve o perfil de composição do extrato supercrítico de calêndula para o cromatograma apresentado na Figura 5.7.

Apesar da matéria-prima utilizada em ambos os trabalhos não ser proveniente do mesmo lote, a análise do cromatograma apresentado na Figura 5.8 confirmou a similaridade existente entre os extratos obtidos neste trabalho e no desenvolvido por Jochmann (2000), o que fica comprovado através da comparação entre os perfis de composição dos extratos de calêndula, conforme os dados apresentados na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5.** Comparação entre os extratos de calêndula.

Componente	$z_i$	
	Jochmann (2000)	Este trabalho
Ácido caprílico	0,2337	0,0445
Docosano-2,21-dimetil	0,0709	0,1012
Docosano-11-butil	0,0040	0,0075
Heneicosano-11-pentil	0,0052	0,1374
1-heptacosanol	0,0193	0,1087
Estigmasterol	0,0159	0,0091
Eritrodiol	0,0442	Não identificado
Taraxasterol	0,0316	Não identificado
Classe 1	0,1173	0,3721
Classe 2	0,2361	0,1051
Classe 3	0,1455	0,0124
Classe 4	0,0761	0,1020

O perfil de composição apresentado na Tabela 5.5 para este trabalho foi considerado como o padrão por corresponder aos compostos obtidos nas primeiras 4 horas de extração (durante a etapa de TCE), onde considerou-se que a composição do extrato não variou, permitindo assim a determinação da solubilidade da oleoresina de calêndula, já que a solubilidade também é função da composição do soluto.

### 5.3.2. Oleoresina de cavalinha

Para o perfil de composição da oleoresina de cavalinha foram considerados os dados obtidos por Michielin et al. (2001) em estudos preliminares. Esta consideração é justificada por se tratar da mesma matriz vegetal, proveniente dos mesmos lote e fornecedor, com o extrato sendo obtido através da mesma metodologia operacional utilizada neste trabalho.

Assim sendo, obtiveram-se os resultados das análises cromatográficas acopladas à espectrometria de massas (conforme descrito na Seção 4.3) para o extrato coletado no período de 0 à 2 horas de extração (primeira fração, Figura 5.9) e no período de 2 à 4 horas de extração (segunda fração, Figura 5.10) em condições de 200 bar e 40 °C, com alta vazão de solvente (3,00 g/min).

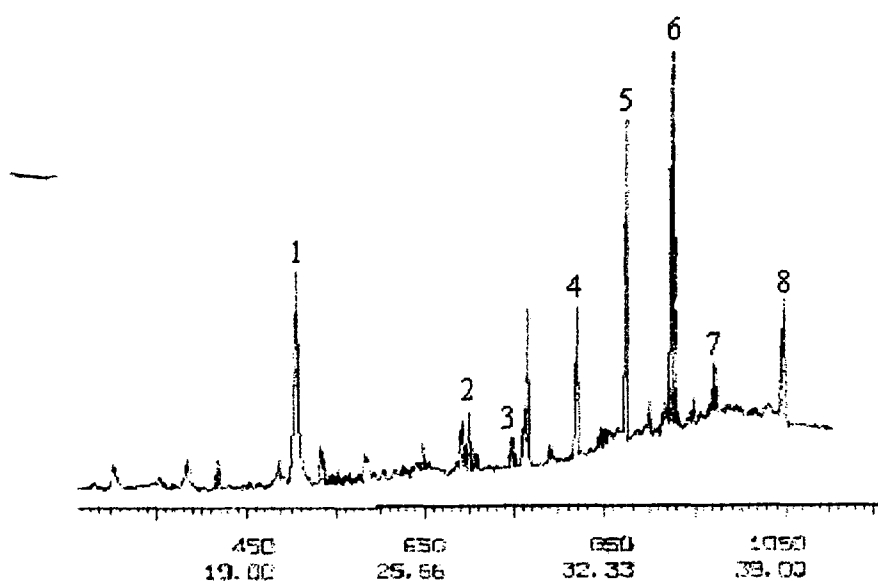


Figura 5.9. Cromatograma obtido na análise de CG – EM (primeira fração).

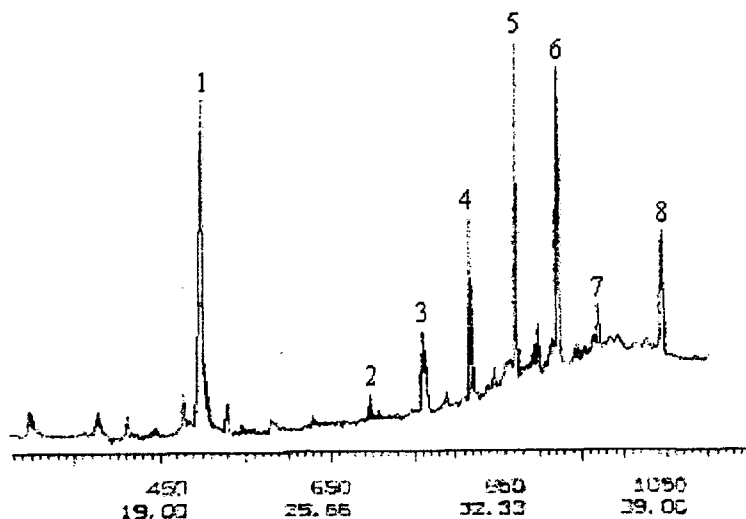


Figura 5.10. Cromatograma obtido na análise de CG – EM (segunda fração).

Através da análise dos cromatogramas apresentados para a cavalinha selecionaram-se 8 componentes como sendo os mais representativos do extrato, com o espectro de massas individual de cada pico sendo comparado com um banco de dados, conforme descrito na Seção 4.3.

Analisando-se as Figuras 5.9 e 5.10, os componentes presentes na oleoresina de cavalinha foram identificados, com os resultados sendo apresentados na Tabela 5.6, onde  $z_i$  corresponde à fração molar de cada componente. A estrutura química destes componentes é apresentada na Seção 9.4.1.

Tabela 5.6. Componentes da oleoresina de cavalinha (P = 200 bar, T = 40 °C).

Pico	Componentes	Primeira fração		Segunda fração	
		% Área	$z_i$	% Área	$z_i$
1	Difenil carbonato (C13)	51,540	0,241	53,43	0,249
2	Heneicosano-11-decil (C31)	1,138	0,003	0,81	0,002
3	C33 - Não identificado	2,602	–	3,77	–
4	Eicosano-10-heptil-10-octil (C35)	6,341	0,001	7,67	0,002
5	C37 - Não identificado	15,610	–	15,21	–
6	17,21-Dimetilheptatriacontano (C39)	19,350	0,035	15,88	0,029
7	C41 - Não identificado	0,976	–	0,94	–
8	C43 - Não identificado	2,439	–	2,29	–



A comparação feita entre os espectros de massas existentes no banco de dados e os obtidos para cada pico pode tornar-se difícil. Através da utilização de um banco de dados com milhares de componentes pôde-se encontrar diversos compostos com espectros de massas semelhantes. Esta dificuldade foi encontrada na identificação de diversos picos (picos de número 3, 5, 7 e 8), onde apenas considerou-se a quantidade de átomos de carbono presentes nas moléculas.

O perfil de composição apresentado na Tabela 5.6 para a primeira fração foi considerado como o padrão para este trabalho por corresponder ao extrato obtido durante a etapa de taxa constante de extração, onde considerou-se que a composição do extrato obtido não variou, permitindo assim a determinação da solubilidade da oleoresina de cavalinha em CO<sub>2</sub> supercrítico.

#### **5.4. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE (Y\*) DAS OLEORESINAS DE CAVALINHA E CALÊNDULA**

De acordo com Lee et al. (apud FERREIRA, 1996, p. 77), a parte inicial das curvas de extração é representada por uma linha reta, indicando a etapa de TCE, onde as partículas sólidas que formam o leito fixo encontram-se cobertas por uma camada superficial de óleo.

Para colunas de extração suficientemente longas ou para vazões de solvente suficientemente baixas, a concentração de óleo dissolvido na fase solvente corresponde à solubilidade do óleo na saída do extrator, na condição de temperatura e pressão de operação (McHUGH & KRUKONIS, 1986; FERREIRA, 1991). Isto implica em taxas de escoamento de solvente suficientemente baixas, garantindo que o tempo de contato entre as fases venha a permitir a total solubilização do soluto até a saturação do solvente.

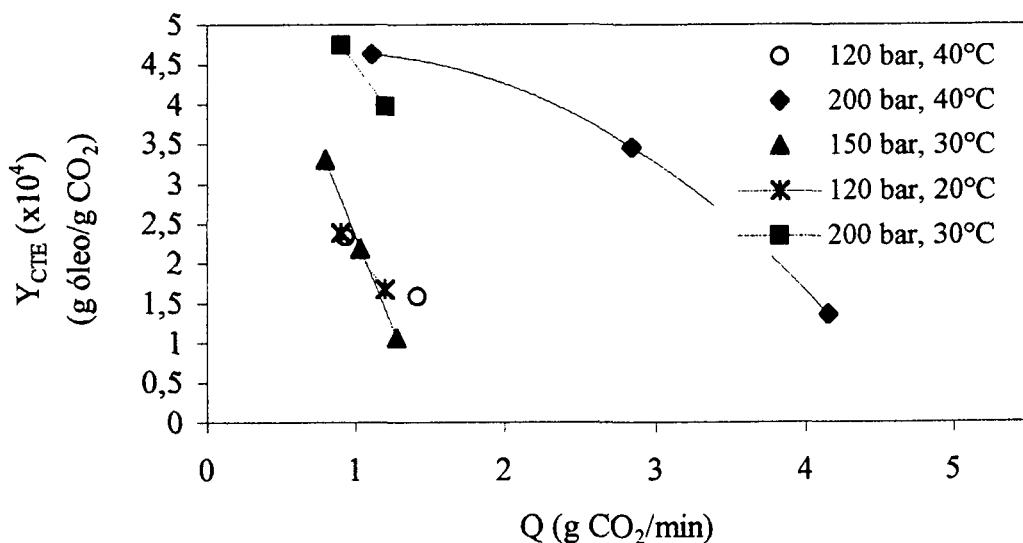
##### **5.4.1. Determinação das faixas de vazão de solvente**

Conforme descrito anteriormente, a primeira etapa visando a determinação da solubilidade (Y\*) das oleoresinas de cavalinha e calêndula em CO<sub>2</sub> supercrítico através do método dinâmico consistiu na determinação da faixa de solvente apropriada para cada um dos sistemas estudados, permitindo assim a saturação do solvente com o soluto na saída do extrator.

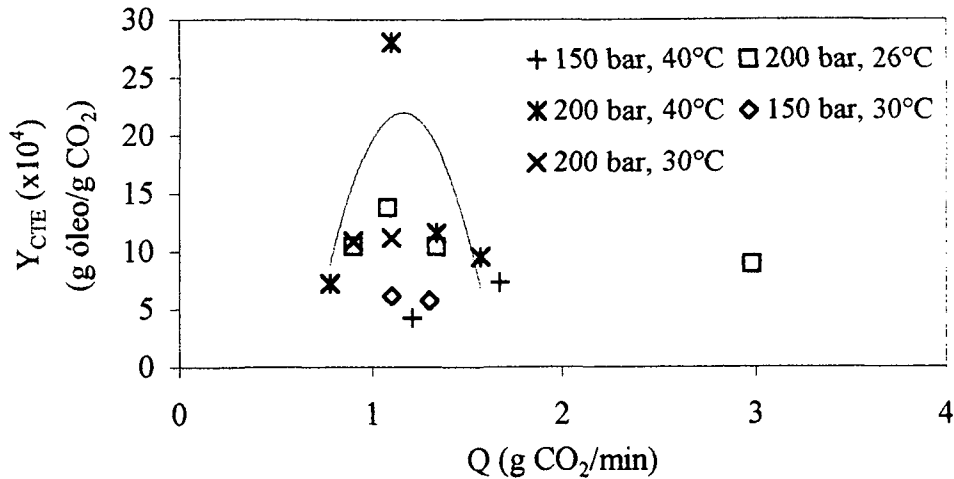
A fim de se determinar as vazões de solvente apropriadas para a obtenção dos dados de solubilidade para a cavalinha (levando-se em consideração as limitações do equipamento utilizado), uma série de experimentos com vazões de solvente variando de 0,79 à 4,15 gCO<sub>2</sub>/min foi realizada. Para a calêndula, a faixa de vazões de solvente utilizadas para esta determinação variou de 0,78 à 2,98 gCO<sub>2</sub>/min.

Graficando-se os valores obtidos para  $Y_{CTE}$  vs. as respectivas vazões de solvente utilizadas, obtém-se o valor da vazão em que  $Y_{CTE}$  é máximo, sendo a primeira identificada como a vazão mínima de solvente ( $Q_{solv,min}$ ) e  $Y_{CTE}$  como a solubilidade ( $Y^*$ ), garantindo assim o equilíbrio entre as fases. Para vazões de solvente maiores que  $Q_{solv,min}$ , o solvente deixa o extrator não saturado, enquanto que para vazões menores que  $Q_{solv,min}$  a difusão intraparticular pode sobrepujar os efeitos convectivos (RODRIGUES et al., 2000). Se a resistência provocada pela difusão intraparticular exercer maior influência no processo, a taxa de extração será função da quantidade de solvente utilizado e quanto maior a vazão, menor será a inclinação da reta correspondente à TCE (TONTHUBTHIMTHONG et al., 2001). As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam os valores de  $Y_{CTE}$  para todas as vazões de solvente avaliadas na ESC das oleoresinas de cavalinha e calêndula, respectivamente.

Para processos industriais, a utilização de vazões mais baixas que  $Q_{solv,min}$  é aplicada para algumas matrizes vegetais, as quais apresentam o soluto pouco acessível ao solvente. O excesso de solvente deve ser mantido o menor possível a fim de evitar o aumento dos custos operacionais referentes à recompressão do solvente (RODRIGUES et al., 2000).



**Figura 5.11.** Efeito da vazão de solvente na ESC de oleoresina de cavalinha.



**Figura 5.12.** Efeito da vazão de solvente na ESC de óleoresina de calêndula.

Analisando-se a Figura 5.11, determinou-se que a faixa de vazão de solvente a ser avaliada na ESC de óleoresina de cavalinha corresponde ao intervalo compreendido entre 0,70 e 1,10 gCO<sub>2</sub>/min. Para a calêndula (Figura 5.12), a faixa de vazão de solvente apropriada ficou estipulada entre 0,90 e 1,40 gCO<sub>2</sub>/min. Estas faixas foram determinadas observando-se a tendência de obtenção dos maiores valores de Y<sub>CTE</sub> para cada condição experimental.

A faixa de vazão adequada para a obtenção da solubilidade da óleoresina de calêndula em CO<sub>2</sub> supercrítico estabelecida por Jochmann (2000) variou entre 0,81 e 1,72 gCO<sub>2</sub>/min. Esta diferença explica-se pelo fato de que, como discutido anteriormente, a matriz vegetal (flores de calêndula) utilizada por Jochmann (2000) foi de lote diferente do utilizado neste trabalho.

De acordo com Rodrigues e Monteiro (apud YODA, 2001, p. 55-56), a vazão adequada para a obtenção de Y\* para os sistemas óleo de cravo/CO<sub>2</sub> e óleo de gengibre/CO<sub>2</sub> foi determinada como sendo de  $1,67 \times 10^{-5}$  kgCO<sub>2</sub>/s (o equivalente a 1,0 gCO<sub>2</sub>/min). Assim, Yoda (2001) utilizou este valor na determinação de Y\* para os sistemas compostos por folhas de estêvia/CO<sub>2</sub> puro e folhas de estêvia/CO<sub>2</sub> utilizando água como co-solvente.

Segundo Kurnik & Reid e Debenedetti (apud FERREIRA, 1996, p. 79), os valores típicos de vazão de solvente para a obtenção das condições de equilíbrio de diversos sistemas são de 0,8 l/min, medidos em DTM (“dry test meter”: gasômetro). Nas condições normais de temperatura e pressão e considerando o CO<sub>2</sub> como solvente, este valor corresponde a 1,4 g/min (FERREIRA, 1996). A variação entre este valor e os determinados neste trabalho deve-se provavelmente à diferença nas condições de temperatura e pressão, se comparadas com as condições DTM.

## **5.4.2. Determinação da solubilidade ( $Y^*$ ) da oleoresina de cavalinha**

Conforme descrito anteriormente, o valor de  $Y^*$  para a oleoresina de cavalinha foi determinado experimentalmente (ver Seção 5.4.2.1) e através do ajuste dos dados experimentais ao modelo empírico proposto por Chrastil (ver Seção 5.4.2.2).

### **5.4.2.1. Determinação experimental de $Y^*$**

Após a determinação das faixas de vazão apropriadas, partiu-se para a análise estatística das curvas de extração obtidas, conforme descrito na Seção 4.5.3.

Neste trabalho, além dos ensaios preliminares, foram realizados 18 experimentos a fim de se determinar os valores de  $Y^*$  para o sistema oleoresina de cavalinha/ $\text{CO}_2$ . Os experimentos foram realizados empregando-se temperaturas de 20, 30 e 40 °C, pressões de 120, 150 e 200 bar e a faixa de vazão de solvente determinada na Seção 5.4.1, onde o tempo de extração variou entre 8 e 24 horas. Para a determinação do valor de  $Y_{\text{CTE}}$  nas diversas condições de operação utilizadas, as extrações somente foram interrompidas quando atingida a etapa de taxa decrescente de extração. Esta observação foi feita através da plotagem simultânea dos dados experimentais durante a realização dos experimentos e a sua posterior análise estatística, conforme descrito na Seção 4.5.3.

Devido às limitações do equipamento e problemas operacionais, não se pôde realizar experimentos em pressões de 250 bar para quaisquer faixas de vazão e em vazões menores que 0,79 g  $\text{CO}_2$ /min em qualquer pressão de operação devido ao difícil controle da vazão.

Os resultados obtidos constam na Tabela 5.7, onde o maior valor de  $Y_{\text{CTE}}$ , destacado em negrito, corresponde ao valor da solubilidade ( $Y^*$ ) para cada condição de operação (temperatura e pressão) utilizada. Os resultados das análises estatísticas para a determinação da solubilidade, juntamente com os dados experimentais, as curvas de extração obtidas e os gráficos de ajuste para cada experimento realizado encontram-se disponíveis nos Apêndices (Seção 9.2).

**Tabela 5.7.** Condições experimentais e resultados obtidos para a oleoresina de cavalinha.

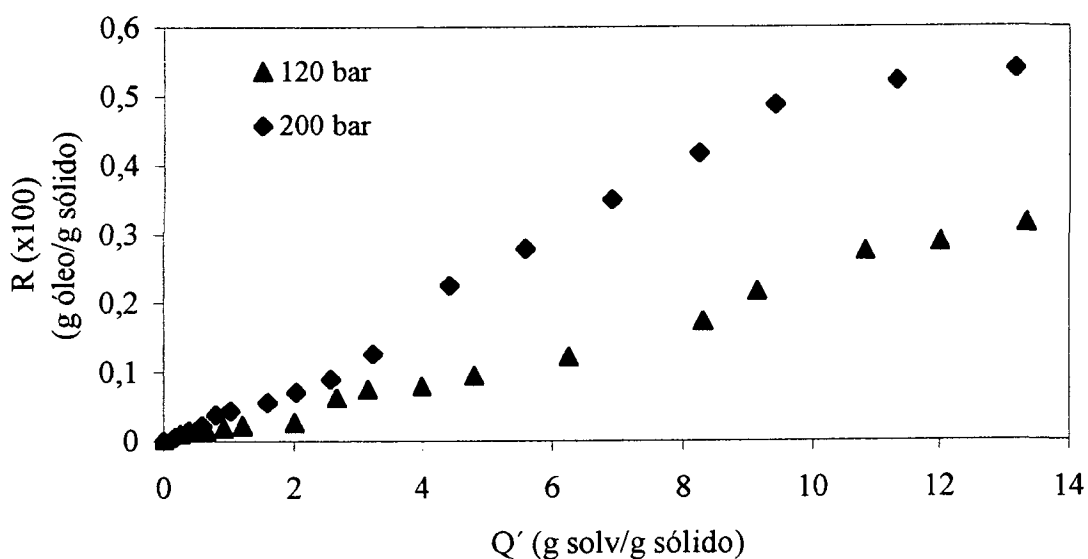
T (°C)	P (bar)	$\rho_{\text{solvente}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$Q_{\text{solvente}}$ (g CO <sub>2</sub> /min)	$Y_{\text{CTE}} (x10^4)$ (g oleoresina/g CO <sub>2</sub> )
20	120	878,60	0,90	<b>2,39</b>
			1,20	1,68
	150	904,42	0,94	<b>3,01</b>
			0,88	<b>5,23</b>
	200	937,56	1,10	3,71
			0,91	<b>2,93</b>
30	120	809,73	0,79	<b>3,31</b>
			1,03	2,18
	150	847,79	1,28	1,07
			0,90	<b>4,75</b>
	200	890,87	1,20	3,98
			0,93	<b>2,33</b>
40	120	719,10	1,42	1,59
			0,94	<b>2,79</b>
	150	781,27	1,30	1,84
			1,11	<b>4,63</b>
	200	841,47	2,84	3,46
			4,15	1,36

Através da análise da Tabela 5.7, concluiu-se que o maior valor de  $Y^*$  encontrado foi o obtido nas condições de 200 bar, 20 °C e vazão média de 0,88 g CO<sub>2</sub>/min, correspondendo à  $5,23 \times 10^{-4}$  g oleoresina/g CO<sub>2</sub>.

A solubilidade da oleoresina de cavalinha à 20 °C aumentou de  $2,39 \times 10^{-4}$  g oleoresina/g CO<sub>2</sub> para  $5,23 \times 10^{-4}$  g oleoresina/g CO<sub>2</sub> com o aumento da pressão (de 120 para 200 bar) para valores próximos de vazão de solvente, o que pode também ser visualizado na Figura 5.13. Na condição de 200 bar, alcançou-se a maior densidade de solvente (937,56 kg/m<sup>3</sup>), o que acarretou no aumento do poder de solvatação do CO<sub>2</sub>. Conforme apresentado na Seção 5.3.2, os compostos presentes na oleoresina de cavalinha apresentam alto peso molecular, fazendo-se necessária a utilização de altos valores de densidade de solvente para uma maior solubilização dos mesmos.

As análises de CG-EM apresentadas na Seção 5.3.2 confirmaram que muitos dos compostos químicos presentes na oleoresina de cavalinha podem ser caracterizados como ceras. Segundo Reverchon (apud CARLSON et al., 2001, p. 33), ceras são alcanos de longa cadeia localizadas na superfície de folhas e flores e são facilmente extraídos face à pequena resistência à transferência de massa. A solubilidade do *n*-octacosano, um componente característico das ceras, em CO<sub>2</sub> supercrítico a 100 bar e 40 °C é de 0,44 mg/g CO<sub>2</sub>.

Analisando-se os demais dados apresentados na Tabela 5.7, observou-se que o aumento isotérmico da pressão do sistema, em vazões de solvente similares, proporcionou uma maior solubilização do soluto, aumentando assim o valor de  $Y_{CTE}$ .

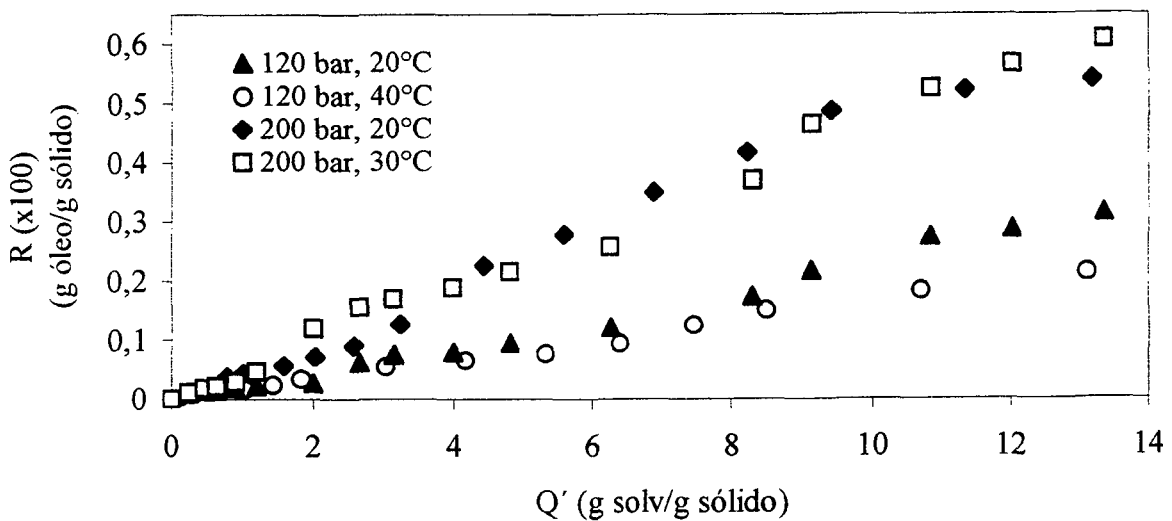


**Figura 5.13.** Curvas de extração de cavalinha obtidas à 20 °C e pressões de 120 e 200 bar.

Comportamento similar foi observado por Jochmann (2000) na ESC de oleoresina de calêndula, que, para a mesma faixa de pressão e temperatura de 40 °C, observou que a inclinação da reta correspondente à etapa de TCE foi maior para o ensaio realizado em pressão mais elevada (200 bar). Ferreira (1996) também observou o aumento da solubilidade do óleo de pimenta-do-reino em CO<sub>2</sub> supercrítico com o aumento isotérmico da pressão do sistema, com a densidade do CO<sub>2</sub> variando entre 656 e 975 kg/m<sup>3</sup>.

Conforme descrito na Seção 3.2, com o aumento da temperatura do sistema ocorre uma diminuição da densidade do solvente. Entretanto, com o aumento da temperatura, ocorre também o aumento da pressão de vapor do soluto. Estes dois efeitos são contrários e a influência da temperatura no comportamento da curva de extração é ditada pelo efeito dominante sobre o poder de solvatação do solvente (JOCHMANN, 2000).

A influência da temperatura de operação na determinação de  $Y^*$  na ESC de oleoresina de cavalinha também pôde ser avaliada através da análise da Tabela 5.7 e da Figura 5.14. O valor de  $Y^*$ , mantendo-se a pressão constante, decresceu com o aumento da temperatura do sistema para os experimentos realizados a 200 bar em vazões de solvente similares ou próximas. Para os experimentos realizados em 120 e 150 bar o valor de  $Y^*$  obtido foi maior na temperatura de 30°C (valores de densidade intermediários). O maior rendimento obtido na ESC da oleoresina de cavalinha foi de 1,10 % no ensaio conduzido nas condições de 200 bar, 40 °C e vazão de 2,84 gCO<sub>2</sub>/min, ao longo de 17 horas de extração.

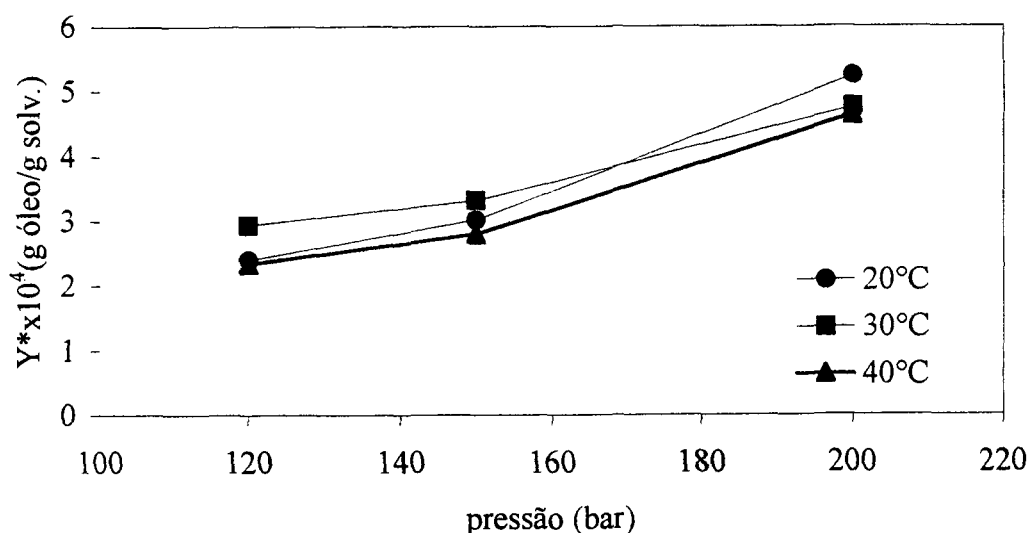


**Figura 5.14.** Influência da temperatura de operação na determinação de  $Y^*$ .

Ferreira (1996) observou comportamento semelhante na determinação da solubilidade do óleo de pimenta-do-reino em CO<sub>2</sub> supercrítico na pressão de 150 bar. Na temperatura de 40 °C (densidade do CO<sub>2</sub> de 748 kg/m<sup>3</sup>), obteve os maiores valores de  $Y^*$  para ambos os tipos de pimenta estudados, sendo que, nesta condição, a densidade do solvente foi menor que em 30 °C, que é de 830 kg/m<sup>3</sup>.

A Figura 5.15 apresenta as isotermas de solubilidade da oleoresina de cavalinha em CO<sub>2</sub> supercrítico, em função da pressão. O comportamento apresentado pelas isotermas de solubilidade obtidas sugeriu que, aproximadamente na faixa de pressão de 170 bar, ocorre o ponto de inversão das isotermas de solubilidade, constituindo a região de retrogradação para as temperaturas de 20 e 30 °C. Entretanto, este comportamento não foi confirmado pelos resultados de solubilidade para as isotermas obtidas à 40 °C. Resultado semelhante foi obtido

por Ferreira (1996), onde a inversão das isotermas de solubilidade do óleo de pimenta-do-reino (30 e 40 °C) também ocorreu aproximadamente em 170 bar.



**Figura 5.15.** Isotermas de solubilidade da oleoresina de cavalinha.

Jochmann (2000) observou uma maior inclinação da reta correspondente à etapa de TCE para o ensaio realizado em temperatura mais elevada (40 °C) na ESC de oleoresina de calêndula. Justificou este comportamento argumentando que o aumento da pressão de vapor do soluto (componentes da oleoresina) foi mais influente na sua solubilização.

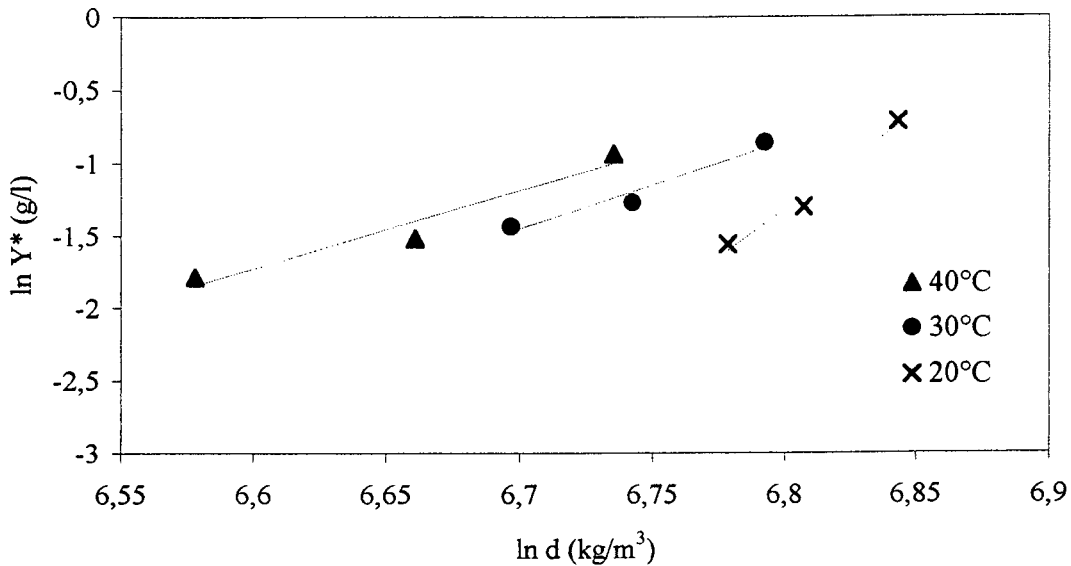
Para o sistema óleo de cravo/CO<sub>2</sub>, Rodrigues et al. (2000) observaram que, na pressão de 100 bar, a solubilidade diminuiu de 0,277 g/g CO<sub>2</sub> para 0,230 g/g CO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura do sistema. Concluiu-se que este comportamento pode ser uma indicação de proximidade da região de retrogradação, uma região muito difícil de ser caracterizada para misturas complexas como óleos essenciais e oleoresinas (RODRIGUES et al., 2000).

#### 5.4.2.2. Modelo de Chrastil

Conforme descrito na Seção 3.2.2.1, os métodos empregados usualmente para a determinação da solubilidade de diversos compostos não são aplicáveis para grandes faixas de temperatura e pressão de operação.

Para a determinação das constantes do modelo devem-se plotar os valores da concentração do soluto em base logarítmica vs. os valores da densidade de CO<sub>2</sub>, também em base logarítmica para as temperaturas avaliadas (Figura 5.16).





**Figura 5.16.** Isotermas de solubilidade obtidas para a oleoresina de cavalinha.

Analisando-se a Figura 5.16, percebeu-se que as inclinações das isotermas obtidas (linhas tracejadas) em 30 e 40 °C foram diferentes (6,0885 e 5,3404, respectivamente). Na ausência de outros dados experimentais para estas isotermas devido às limitações do equipamento, o valor da inclinação foi considerado como a média entre os valores acima citados. A isoterma de 20 °C apresentou uma inclinação bem maior, igual a 13,88, o que deve ser creditado aos possíveis erros experimentais envolvidos na determinação de  $Y^*$ . Dessa forma, para a determinação das constantes  $a$ ,  $b$  e  $k$  da Eq. 3.10 utilizaram-se as isotermas de 30 e 40 °C.

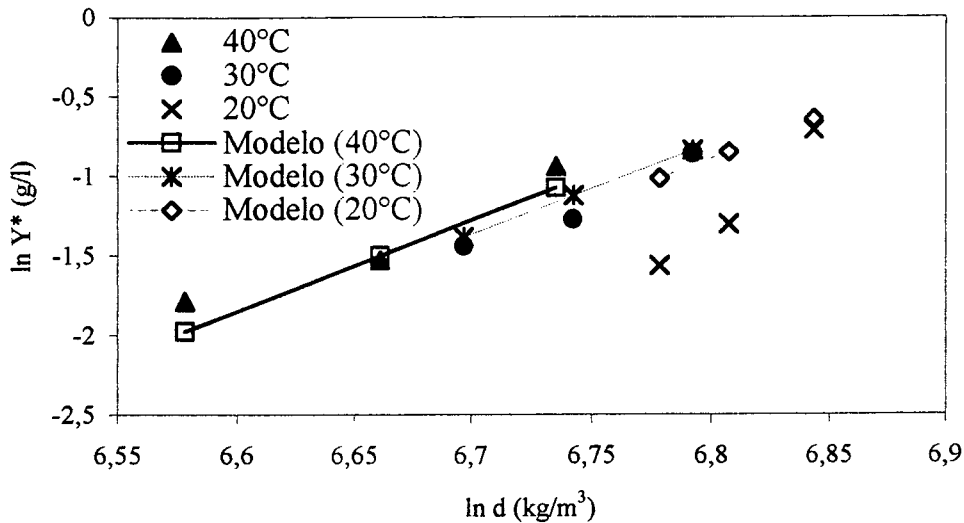
As constantes foram determinadas através de regressão linear utilizando a técnica dos mínimos quadrados. Como utilizou-se um valor médio de  $k$ , na determinação das constantes  $a$  e  $b$  os coeficientes lineares obtidos para as isotermas de 30 e 40 °C (-42,250 e -36,973, respectivamente) foram ajustados ao valor de  $k_{\text{médio}}$  de forma proporcional, multiplicando-os pela razão entre o valor de  $k_{\text{médio}}$  e o valor da inclinação de cada isoterma. Assim, o valor das constantes foi estimado como sendo  $k_{\text{médio}} = 5,71$ ;  $a = -870,85$  e  $b = -36,78$ .

Com a substituição das constantes  $a$ ,  $b$  e  $k$  na Eq. 3.10, a equação obtida para o sistema oleoresina de cavalinha/ $\text{CO}_2$  é (Eq. 5.1):

$$\ln Y^* = 5,71 \cdot \ln p - \frac{870,85}{T} - 36,78 \quad (5.1)$$

onde  $Y^*$  corresponde à solubilidade da oleoresina de cavalinha (g/l),  $\rho$  corresponde à densidade do  $\text{CO}_2$  ( $\text{kg/m}^3$ ) e  $T$  à temperatura do sistema (K).

Assim sendo, concluiu-se que o modelo foi bastante útil para a modelagem da solubilidade de oleoresina de cavalinha, o que pode ser observado na Figura 5.17, onde são comparados os dados experimentais com os modelados pelo modelo.



**Figura 5.17.** Comparação entre dados experimentais e modelados.

Observou-se, através da análise da Figura 5.17, que o modelo de Chrastil ajustou consideravelmente bem os dados de solubilidade da oleoresina de cavalinha, exceto na condição de 20 °C. A realização de novos experimentos na condição de 20 °C seria útil, pelo fato deste ser um modelo empírico baseado na regressão de dados, onde a quantidade de pontos experimentais está diretamente relacionada à precisão na regressão numérica.

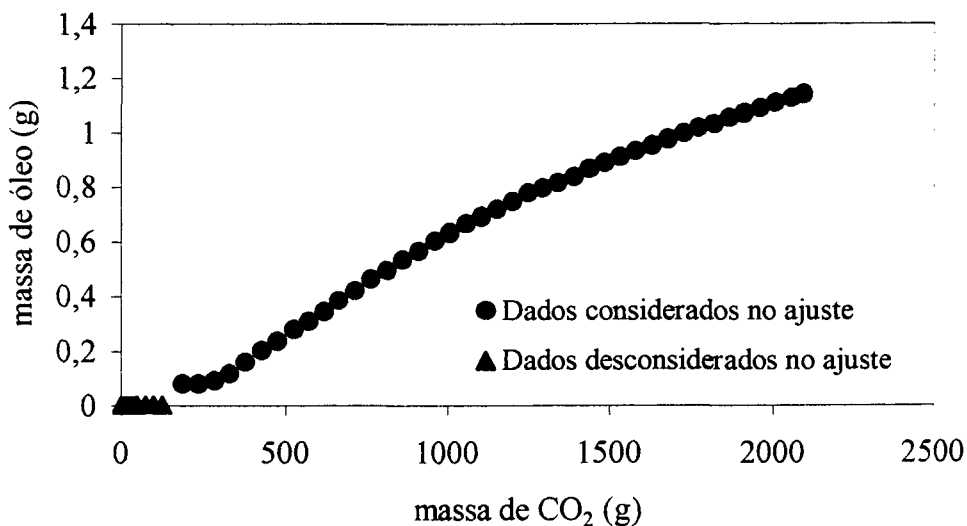
#### 5.4.3. Determinação da solubilidade ( $Y^*$ ) da oleoresina de calêndula

O valor de  $Y^*$  para a oleoresina de calêndula foi determinado experimentalmente (ver Seção 5.4.3.1) e através do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Chrastil (ver Seção 5.4.3.2). O equilíbrio de fases para o sistema oleoresina de calêndula/ $\text{CO}_2$  também foi avaliado através do programa EDEFLASH (ver Seção 5.4.3.3), conforme descrito na Seção 4.5.4.

### 5.4.3.1. Determinação experimental de $Y^*$

Para a determinação de  $Y^*$  da oleoresina de calêndula em  $\text{CO}_2$  supercrítico foram realizados 19 experimentos, além dos ensaios preliminares. Os experimentos foram realizados empregando-se temperaturas de 26, 30 e 40 °C, pressões de 120, 150 e 200 bar e a faixa de vazão de solvente determinada na Seção 5.4.1, considerando as limitações impostas pelo equipamento utilizado, onde o tempo de extração variou entre 7 e 64 horas. Assim como na determinação de  $Y^*$  para a oleoresina de cavalinha, as extrações somente foram interrompidas quando atingida a etapa de taxa decrescente de extração, constatada através da análise estatística.

Para alguns experimentos realizados, a etapa inicial da curva de extração foi desconsiderada por se tratar de um período de ajuste do processo, o que viria a interferir na determinação da inclinação da reta correspondente à etapa de TCE ( $Y^*$ ). A curva de extração obtida nas condições de 200 bar, 40 °C e vazão de 0,79 g/min exemplifica esta consideração, a qual pode ser observada na Figura 5.18.



**Figura 5.18.** Curva de extração obtida nas condições de 200 bar, 40 °C e 0,79 g/min.

Assim sendo, os resultados obtidos constam na Tabela 5.8, onde o maior valor de  $Y_{\text{CTE}}$ , destacado em negrito, corresponde ao valor da solubilidade ( $Y^*$ ) para cada condição de operação (temperatura e pressão) utilizada. Os resultados das análises estatísticas para a determinação da solubilidade da oleoresina de calêndula, juntamente com os dados

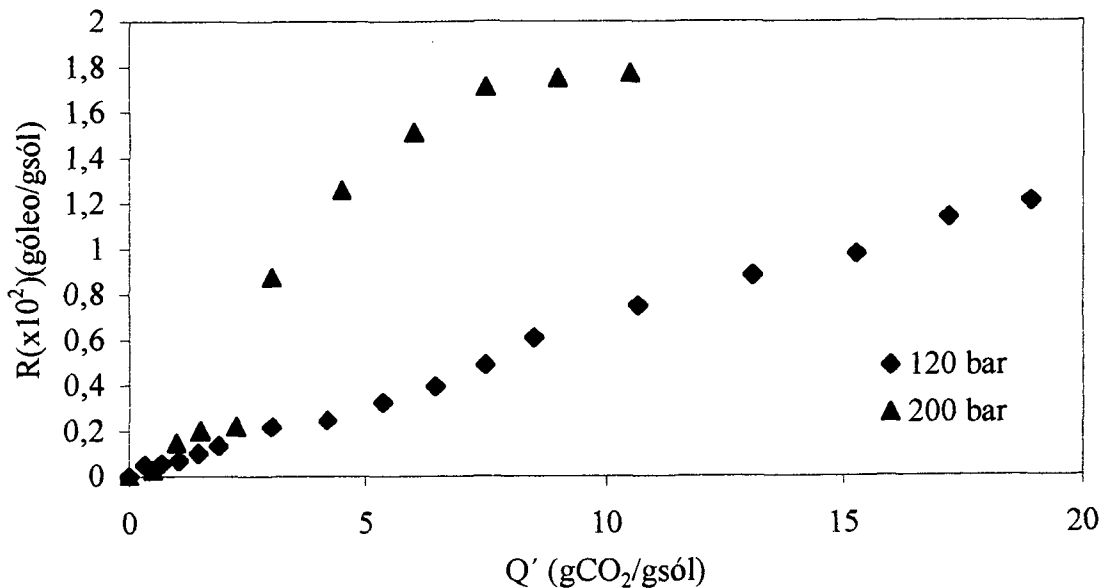
experimentais, as curvas de extração obtidas e os gráficos de ajuste para cada experimento realizado encontram-se disponíveis nos Apêndices (Seção 9.3).

Analisando-se a Tabela 5.8, concluiu-se que o maior valor de  $Y^*$  encontrado foi o obtido nas condições de 200 bar, 40 °C e vazão média de 1,10 g CO<sub>2</sub>/min, correspondendo à  $28,04 \times 10^{-4}$  g oleoresina/g CO<sub>2</sub>. Jochmann (2000) determinou, em ensaios preliminares, o valor de  $Y^*$  para a oleoresina de calêndula como sendo de 0,0079 g oleoresina/g solvente, determinado na condição de 120 bar, 20 °C e vazão de 1,72 gCO<sub>2</sub>/min. Entretanto, deve-se lembrar que os lotes de calêndula utilizados por Jochmann (2000) e neste trabalho foram diferentes, apesar das similaridade existentes entre os extratos obtidos, conforme apresentado na Seção 5.3.1.

**Tabela 5.8.** Condições experimentais e resultados obtidos para a oleoresina de calêndula.

<b>T</b> (°C)	<b>P</b> (bar)	$\rho_{\text{solvente}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$Q_{\text{solvente}}$ (g CO <sub>2</sub> /min)	$Y_{\text{CTE}} (x10^4)$ (g oleoresina/g CO <sub>2</sub> )	
26	120	839,07	1,10	<b>11,75</b>	
	150	871,47	1,10	<b>11,44</b>	
	200	910,22	0,90	1,08	10,45
			1,34	1,34	<b>13,77</b>
			2,98	1,34	10,42
			2,98	2,98	8,86
30	120	809,73	1,10	<b>9,93</b>	
	150	847,79	1,10	<b>6,15</b>	
			1,30	1,30	5,75
	200	890,87	0,90	0,90	10,90
			1,10	1,10	<b>11,17</b>
	40	120	719,10	1,10	<b>6,57</b>
150		781,27	1,21	4,74	
			1,67	1,67	<b>6,98</b>
200		841,47	0,79	0,79	7,22
			0,94	0,94	11,15
			1,10	1,10	<b>28,04</b>
	1,33		1,33	11,91	
			1,57	11,54	

A solubilidade da oleoresina de calêndula na condição de 40 °C aumentou de  $6,57 \times 10^{-4}$  g oleoresina/g CO<sub>2</sub> para  $28,04 \times 10^{-4}$  g oleoresina/g CO<sub>2</sub> com o aumento da pressão (de 120 para 200 bar) para a mesma vazão de solvente, o que pode ser visualizado na Figura 5.19.



**Figura 5.19.** Influência da pressão de operação (40 °C e pressões de 120 e 200 bar).

O mesmo também pôde ser concluído quando comparando-se os valores de  $Y^*$  nas isotermas de 30 e 40 °C (pressões de 120 e 200 bar). Contudo, com o aumento da pressão de 120 para 150 bar percebeu-se um decréscimo do valor de  $Y^*$  para as isotermas de 26 e 30 °C, sendo que para a isoterma de 40 °C tal análise não pôde ser feita devido à diferença entre as vazões de solvente empregadas (limitação experimental).

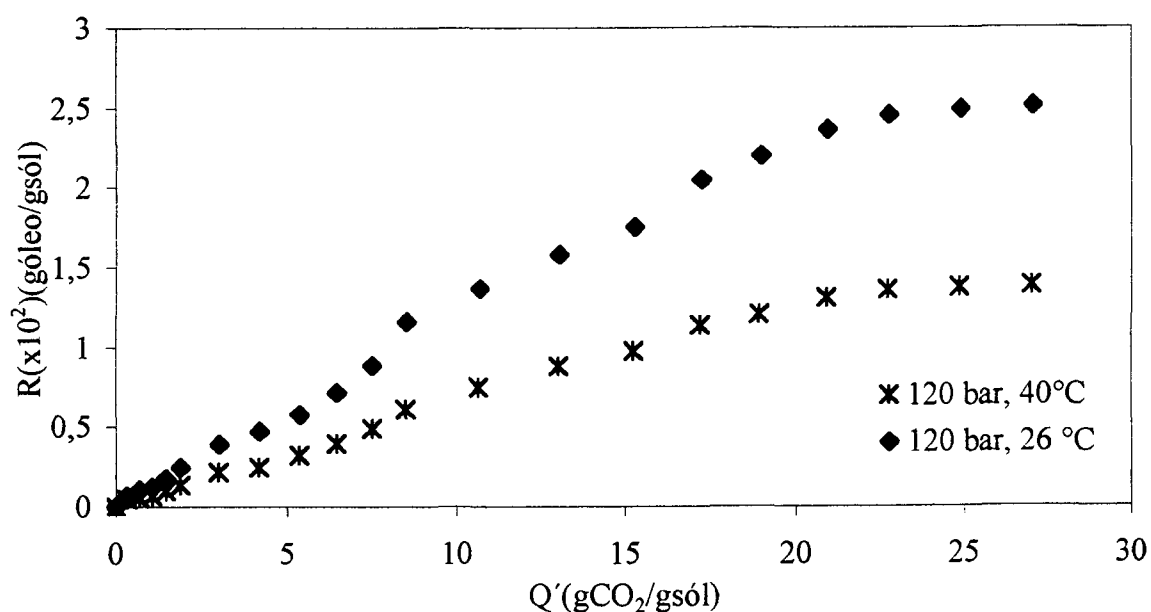
A maior densidade de solvente ( $910,22 \text{ kg/m}^3$ ) foi alcançada na condição de 200 bar, aumentando assim o poder de solvatação do CO<sub>2</sub>, favorecendo uma maior solubilização dos componentes presentes na oleoresina de calêndula.

O aumento da inclinação da reta correspondente à etapa de TCE com o aumento da pressão do sistema também foi observado por Jochmann (2000) na ESC de oleoresina de calêndula, quando comparando curvas de extração obtidas nas condições de 40 °C e pressões de 120 e 200 bar.

A influência da vazão de solvente na determinação de  $Y^*$  já foi discutida na Seção 5.4.1 e pode-se afirmar que, para a calêndula, a vazão de solvente adequada é de 1,10 gCO<sub>2</sub>/min, permitindo assim a saturação do solvente com o soluto, o que também pode ser

observado na Tabela 5.8. Para as condições de 120 bar nas isothermas estudadas e em 150 bar e 26 °C, partiu-se diretamente para os experimentos utilizando a vazão de 1,10 g/min.

Na Figura 5.20 observa-se a influência da temperatura na solubilidade da oleoresina de calêndula em CO<sub>2</sub> supercrítico. Com a diminuição da temperatura (de 40 para 26 °C) houve um aumento visível na inclinação da reta correspondente à etapa de TCE, influenciado principalmente pelo aumento da densidade do solvente (de 719,10 para 839,07 kg/m<sup>3</sup>). O mesmo comportamento também pôde ser observado na condição de 150 bar, nas mesmas vazões de solvente.



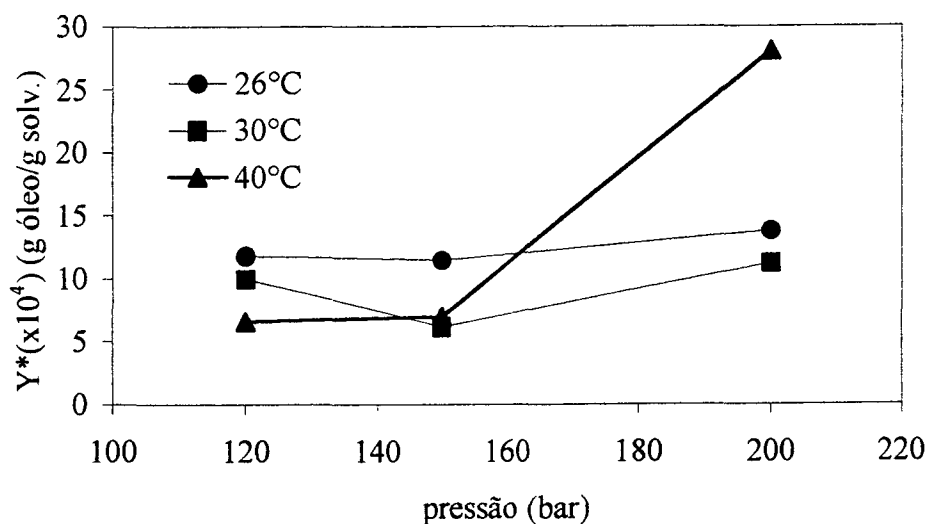
**Figura 5.20.** Influência da temperatura em diferentes níveis (26 e 40 °C).

Porém, o mesmo não se observou nas extrações realizadas na condição de 200 bar e mesmas vazões de solvente. Tal qual o observado por Jochmann (2000), na condição de 200 bar e 40 °C obteve-se a maior inclinação da curva de extração, justificada provavelmente pelo aumento da pressão de vapor do soluto com o aumento da temperatura e a conseqüente maior solubilização da oleoresina.

Este comportamento também foi observado por Subra et al. (apud JOCHMANN, 2000, p.49) com a utilização de óxido nitroso na extração de β-caroteno (37 e 57 °C e 250 bar).

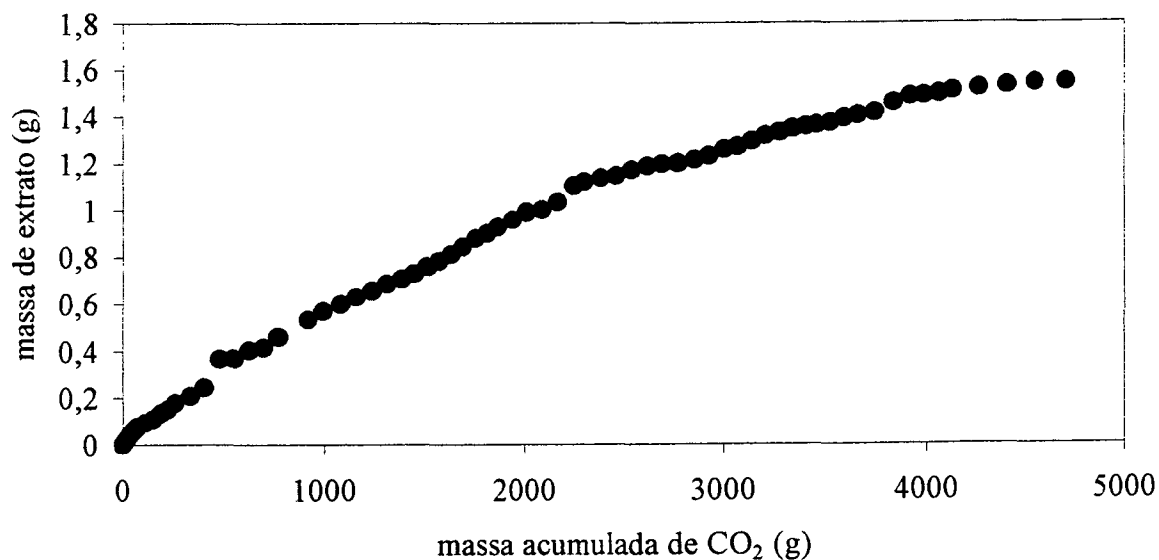
O comportamento atípico apresentado pelas isothermas de solubilidade em função da pressão do sistema (Figura 5.21) sugeriu que, aproximadamente na faixa de pressão entre 145

e 170 bar, ocorreu a inversão das isotermas de solubilidade (retrogradação) para a oleoresina de calêndula.



**Figura 5.21.** Isotermas de solubilidade para a oleoresina de calêndula.

A Figura 5.22 apresenta uma curva de extração para um experimento realizado nas condições de 150 bar, 40 °C e vazão de 1,21 gCO<sub>2</sub>/min ao longo de 64 horas. Neste experimento obteve-se o maior rendimento para a oleoresina de calêndula, que foi de 3,87%. Dados de literatura apresentam rendimentos de até 3,31% na ESC de oleoresina de calêndula nas condições de 200 bar e 20 °C (JOCHMANN, 2000).



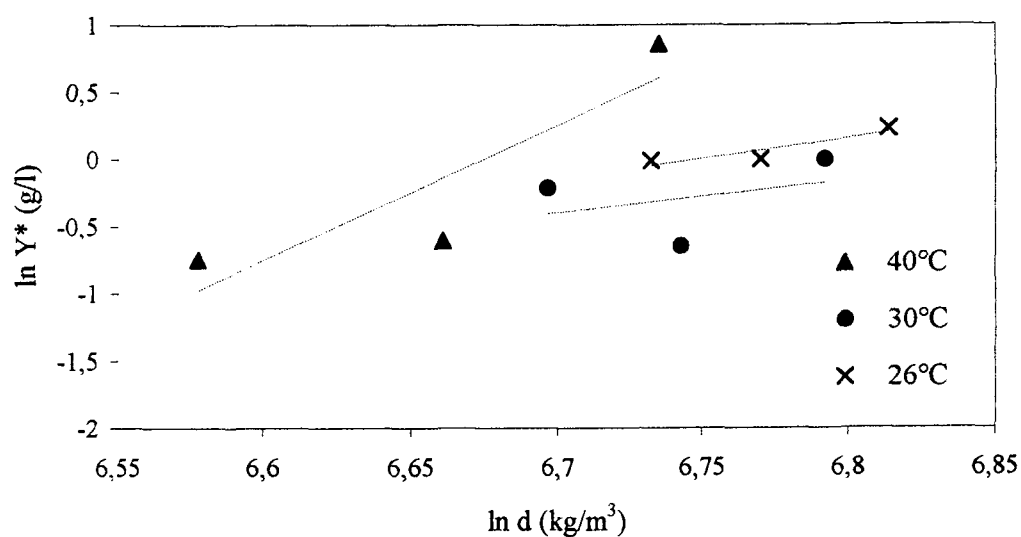
**Figura 5.22.** Curva de extração nas condições de 150 bar, 40 °C e vazão de 1,21 g/min.

### 5.4.3.2. Modelo de Chrastil

Conforme descrito anteriormente nas Seções 3.2.2.1 e 5.4.2.2, o modelo de Chrastil (1982) constitui um dos métodos mais aplicados para a estimativa da solubilidade de sólidos e líquidos em solventes supercríticos.

Através da plotagem dos dados experimentais obtidos (conforme descrito anteriormente), obteve-se as isotermas apresentadas na Figura 5.23 para o sistema oleoresina de calêndula/ $\text{CO}_2$ .

Analisando-se a Figura 5.23, percebe-se que as inclinações das isotermas obtidas (linhas tracejadas) em 30 e 26 °C foram diferentes (2,3744 e 3,0060, respectivamente). Na ausência de outros dados experimentais para estas isotermas devido às limitações do equipamento, o valor da inclinação foi considerado como a média entre os valores acima citados. A isoterma de 40 °C apresentou uma inclinação bem maior (10,069), o que deve ser creditado à provável proximidade da região de inversão das isotermas. Dessa forma, para a determinação das constantes  $a$ ,  $b$  e  $k$  (Eq. 3.10) utilizaram-se as isotermas de 30 e 26 °C.



**Figura 5.23.** Isotermas de solubilidade para a oleoresina de calêndula.

Assim como no caso da cavalinha (Seção 5.4.2.2), as constantes foram determinadas através de regressão linear utilizando a técnica dos mínimos quadrados. Como utilizou-se um valor médio de  $k$ , na determinação das constantes  $a$  e  $b$  os coeficientes lineares obtidos para as isotermas de 26 e 30 °C (-20,286 e -16,304, respectivamente) foram ajustados ao valor de  $k_{\text{médio}}$  de forma proporcional, multiplicando-os pela razão entre o valor de  $k_{\text{médio}}$  e o valor da



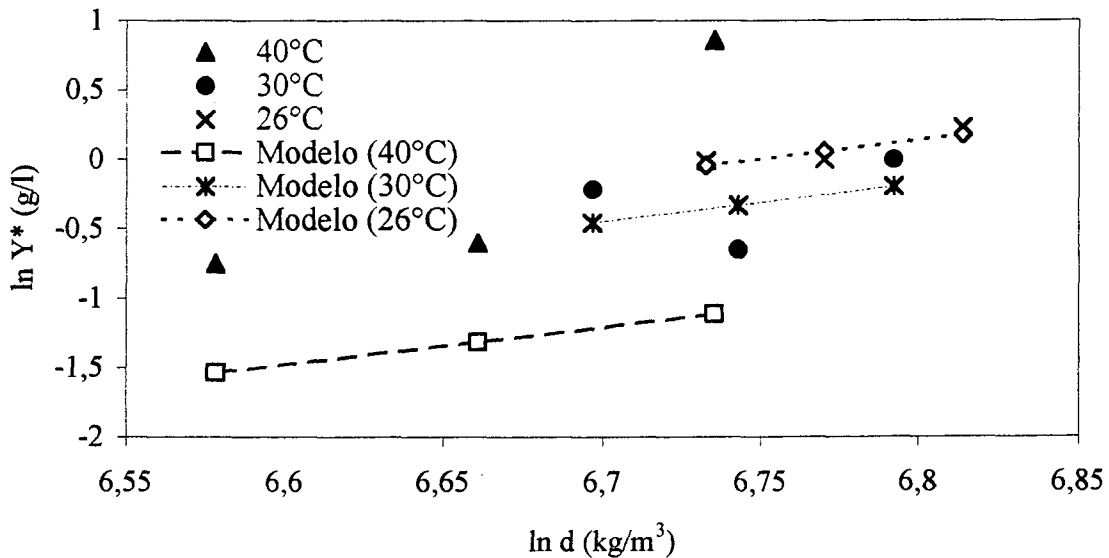
inclinação de cada isoterma. Assim, o valor das constantes foi estimado como sendo  $k_{\text{médio}} = 2,69$ ;  $a = 7204,08$  e  $b = -42,24$ .

Com a substituição das constantes  $a$ ,  $b$  e  $k$  na Eq. 3.10, a equação obtida para o sistema oleoresina de calêndula/ $\text{CO}_2$  é (Eq. 5.2):

$$\ln Y^* = 2,69 \cdot \ln \rho + \frac{7204,08}{T} - 42,24 \quad (5.2)$$

onde  $Y^*$  corresponde à solubilidade da oleoresina de calêndula (g/l),  $\rho$  corresponde à densidade do  $\text{CO}_2$  ( $\text{kg/m}^3$ ) e  $T$  à temperatura do sistema (K).

Na Figura 5.24 são apresentados os dados obtidos experimentalmente e as retas obtidas pelo modelo de Chrastil para o sistema oleoresina de calêndula/ $\text{CO}_2$ .



**Figura 5.24.** Comparação entre dados experimentais e modelados.

Observou-se, através da análise da Figura 5.24, que o modelo de Chrastil ajustou bem os dados de solubilidade da oleoresina de calêndula para a isoterma de 26 °C. Contudo, com o aumento da temperatura de processo observou-se uma maior disparidade entre os dados experimentais e os descritos pelo modelo, o que pode ser justificado pela provável aproximação da região de inversão das isotermas de solubilidade.

Conforme descrito na Seção 5.4.2.2, a utilização do modelo de Chrastil para a predição da solubilidade da oleoresina de cavalinha em  $\text{CO}_2$  supercrítico apresentou bons resultados, assim como os apresentados por Tolic et al. (1996) na ESC de flores de camomila.

A utilização dos modelos de del Valle & Aguilera (1988) e Adachi & Lu (1983), derivados do modelo de Chrastil, poderiam apresentar um melhor ajuste dos dados experimentais obtidos para a oleoresina de calêndula por apresentarem maior dependência de  $k$  com a densidade do solvente e das demais constantes com a temperatura do sistema.

#### 5.4.3.3. Programa EDEFLASH

Para o estudo do equilíbrio de fases da oleoresina de calêndula em CO<sub>2</sub> supercrítico utilizou-se a EDE de Peng-Robinson implementada no programa EDEFLASH, desenvolvido por Araújo (1997). Considerou-se o sistema como pseudo-binário, formado pelo CO<sub>2</sub> e pelo ácido caprílico. A escolha deste componente justificou-se por ser o único dos componentes identificados a apresentar dados de pressão de vapor disponíveis na literatura (PERRY & CHILTON, 1980). Assim sendo, neste trabalho o programa EDEFLASH foi utilizado a fim de verificar a sua aplicabilidade a oleoresinas que apresentam propriedades fitoterápicas, proporcionando a obtenção de resultados preliminares visando a criação de um banco de dados para fitoterápicos.

As propriedades termodinâmicas necessárias para a determinação dos parâmetros de interação binária são apresentadas na Tabela 5.9.

**Tabela 5.9.** Propriedades dos componentes puros.

Componente	T <sub>C</sub> (K)	P <sub>C</sub> (bar)	T <sub>b</sub> (K)	$\omega$
CO <sub>2</sub>	304,20*	73,80*	196,40*	0,225*
Ácido caprílico	712,95 <sup>a</sup>	27,79 <sup>a</sup>	528,07 <sup>a</sup>	0,767 <sup>b</sup>

\* dados obtidos de Reid et al. (1988).

<sup>a</sup> dados obtidos através do MCG de Joback & Reid (MÜLLER et al., 1995).

<sup>b</sup> dado obtido através da Eq. 4.2.

Os valores de  $k_{12}$  e  $l_{12}$  para o sistema CO<sub>2</sub>/ácido caprílico foram determinados como sendo de 0,4461 e -0,001265, respectivamente. Muitos valores de parâmetros de interação binária encontram-se disponíveis na literatura, especialmente para óleos essenciais (CABRAL, 1993; MASSON, 1998).

Assim, calculou-se o equilíbrio líquido-vapor do sistema ácido caprílico/CO<sub>2</sub> em diversas condições experimentais e os valores encontram-se listados na Tabela 5.11, onde  $y_1$  e  $y_2$  correspondem às frações molares do ácido caprílico e CO<sub>2</sub> no equilíbrio, respectivamente.

Tabela 5.10. Dados estimados para o equilíbrio de fases através do programa EDEFLASH.

P (bar)	T = 26 °C		T = 30 °C		T = 40 °C	
	$y_1 (x10^6)$	$y_2$	$y_1 (x10^6)$	$y_2$	$y_1 (x10^6)$	$y_2$
120	1,3268	0,9999986732	2,0622	0,9999979378	5,7129	0,9999942871
150	1,0707	0,9999989293	1,6478	0,9999983522	4,4901	0,9999955099
200	0,8040	0,9999991960	1,2266	0,999987734	3,2884	0,9999967116

A Figura 5.25 apresenta as isotermas preditas de solubilidade, obtidas com os parâmetros  $k_{12}$  e  $l_{12}$  para o sistema ácido caprílico/ $\text{CO}_2$ . Os dados experimentais, por sua vez, são referentes aos determinados na Seção 5.4.3.1 para a oleoresina de calêndula, incluindo todos os componentes presentes no extrato.

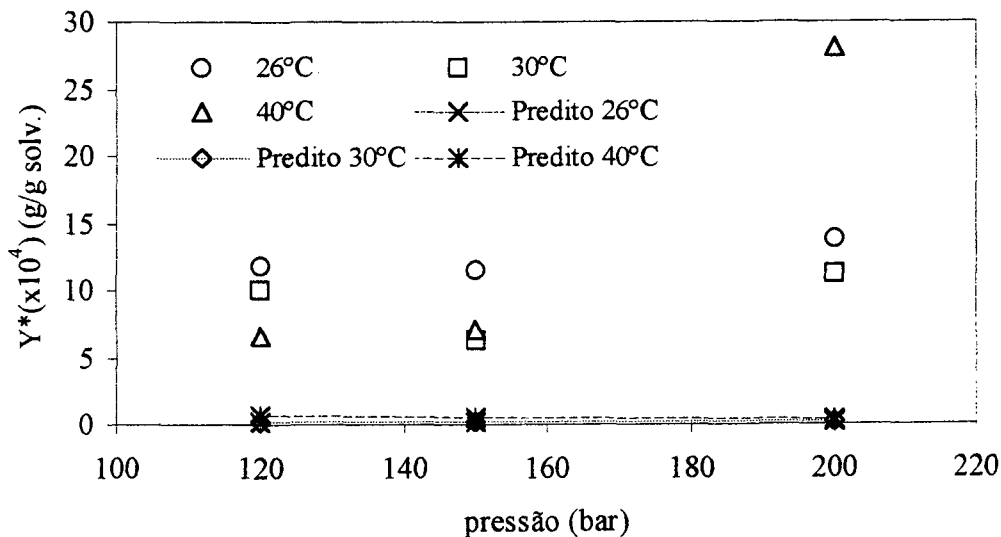


Figura 5.25. Comparação entre dados experimentais e preditos.

Da Figura 5.25 observou-se uma grande diferença entre os valores experimentais e os estimados pela equação de estado de Peng-Robinson. Uma possível justificativa para este desvio veio da simplificação do sistema para ácido caprílico/ $\text{CO}_2$ . Assim, supôs-se que as interações existentes entre os componentes presentes na oleoresina, provavelmente entre os componentes de elevado peso molecular, sejam as responsáveis pela menor solubilidade experimental do extrato bruto em relação à solubilidade predita pelo programa EDEFLASH para o sistema binário (ácido caprílico/ $\text{CO}_2$ ).

## 6. CONCLUSÕES

Após o estudo da determinação da solubilidade das oleoresinas de cavalinha e calêndula em CO<sub>2</sub> supercrítico em diferentes condições de operação, foi possível concluir que:

- A metodologia utilizada mostrou-se apropriada para a determinação de Y\* através do método dinâmico, apesar das limitações impostas pelo equipamento utilizado;
- A utilização do tempo estático favoreceu a solubilização dos compostos presentes nas oleoresinas de cavalinha e calêndula;
- As faixas adequadas de vazão de solvente para a obtenção de Y\* foram determinadas entre 0,70 e 1,10 gCO<sub>2</sub>/min para a oleoresina de cavalinha e entre 0,90 e 1,40 gCO<sub>2</sub>/min para a oleoresina de calêndula, valores estes próximos aos apresentados na literatura, garantindo a saturação do solvente com o soluto;
- Através da análise estatística dos dados experimentais obteve-se a solubilidade das oleoresinas de cavalinha e calêndula em CO<sub>2</sub> supercrítico, que variou entre 2,39 x 10<sup>-4</sup> e 5,23 x 10<sup>-4</sup> goleoresina/gCO<sub>2</sub> para a cavalinha e entre 6,15 x 10<sup>-4</sup> e 28,04 x 10<sup>-4</sup> goleoresina/gCO<sub>2</sub> para a calêndula;
- Nas maiores densidades de solvente e pressões de operação obtiveram-se os maiores valores de Y\* para ambas oleoresinas;
- A influência da temperatura na determinação de Y\* foi diferenciada, provavelmente devido à proximidade da região de inversão das isotermas para ambas oleoresinas;
- A aplicação do modelo proposto por Chrastil apresentou bons resultados para a oleoresina de cavalinha, não apresentando bons resultados na modelagem para a oleoresina de calêndula;
- A utilização do programa EDEFASH ficou restrito ao sistema ácido caprílico/CO<sub>2</sub> devido à falta de informações referentes aos demais componentes da oleoresina de calêndula, constituindo um estudo preliminar.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da influência da adição de co-solventes em diversas condições de operação (temperatura e pressão) a fim de se obter maiores valores de  $Y^*$  e uma conseqüente diminuição do tempo de processo, avaliando também os perfis de composição dos extratos e o rendimento da extração para ambas as oleoresinas;
- Determinação dos parâmetros cinéticos em diversas condições de operação (temperatura e pressão) e modelagem matemática do sistema oleoresina de cavalinha/ $\text{CO}_2$ ;
- Predição do equilíbrio de fases através de diversas equações de estado para os sistemas oleoresina de cavalinha/ $\text{CO}_2$  e oleoresina de calêndula/ $\text{CO}_2$ .

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHI, Y.; LU, C.Y. Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. **Fluid Phase Equilibria**, v. 14, p. 147-156, 1983.
- AKIHISA, T.; YASUKAWA, K.; OINUMA, H.; KASAHARA, Y.; YAMANOUCHI, S.; TAKIDO, M.; KUMAKI, K.; TAMURA, T. Triterpene alcohols from the flowers of *Compositae* and their anti-inflammatory effect. **Phytochemistry**, v. 43, n. 6, p. 1255-1260, 1996.
- ANDERKO, A. Equation-of-state methods for the modelling of phase equilibria. **Fluid Phase Equilibria**, v. 61, p. 145-225, 1990.
- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; DE REUCK, K.M. **International thermodynamic tables of the fluid state: Carbon dioxide**. Vol. 3, Pergamon Press, 1976.
- ARAÚJO, M.E. **Estudo do equilíbrio de fases para sistemas óleo vegetal/dióxido de carbono empregando a equação de Peng-Robinson**. Campinas, 1997. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1997.
- BALDUCCI-ROSLINDO, E.; SILVÉRIO, K.G.; MALAGOLI, D.M. Processo de reparo em feridas de extração dentária em camundongos tratados com o complexo *Symphytum officinale* e *Calendula officinalis*. **Revista de Odontologia da Universidade de São Paulo**, v. 13, n. 2, 13 p., 1999.
- 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.
- BELTRAME, P.L.; CASTELLI, A.; SELLI, E.; MOSSA, A.; TESTA, G.; BONFATTI, A.M.; SEVES, A. Dyeing of cotton in supercritical carbon dioxide. **Dyes and Pigments**, v. 39, n. 4, p. 335-340, 1998.

- BONTEMPO, M. **Medicina natural**. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Nova Cultural, 1994.
- BORCHERDING, M.; BORCHERDING, M. 2001. Disponível na Internet: <<http://www.healthy.net/asp/templates/book.asp?PageType=Book&ID=601>>.
- BRENNECKE, J. F.; ECKERT, C.A. Phase equilibria for supercritical fluid process design. **AIChE Journal**, v. 35, n. 9, p. 1409-1426, 1989.
- BRUNNER, G. **Gas extraction - an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes**. 1<sup>a</sup> ed. Nova Iorque: Steinkopff Darmstadt Soringer, 1994.
- CABRAL, F.A. **Uso de equações de estado cúbicas para estimativas de solubilidade de óleos essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono**. Campinas, 1993. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1993.
- CAPASSO, R.; IZZO, A. A.; PINTO, L.; BIFULCO, T.; VITOBELLO, C.; MASCOLO, N. Phytotherapy and quality of herbal medicines. **Fitoterapia**, v.71, S58-S65, 2000.
- CARDOZO-FILHO, L. **Modelagem da extração supercrítica de óleos essenciais**. Campinas, 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1999.
- CARLSON, L.H.; MACHADO, R.A.F.M.; SPRICIGO, C.B.; PEREIRA, L.K.; BOLZAN, A. Extraction of lemongrass essential oil with dense carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 21, p. 33-39, 2001.
- CATCHPOLE, O.J.; VON KAMP, J.C. Phase equilibrium for the extraction of squalene from shark liver oil using supercritical carbon dioxide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 3762-3768, 1997.

- CHRASTIL, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. **J. Phys. Chem.**, v. 86, p. 3016-3021, 1982.
- CONHECER UNIVERSAL. **Plantas Mediciniais**. 2<sup>a</sup> ed., São Paulo: Nova Cultural, v. 8, p. 1474-1477, 1984.
- CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **AIChE Journal**, v. 40, n. 10, p. 1697-1710, 1994.
- CROMACK, H.T.H.; SMITH, J.M. *Calendula officinalis* - production potential and crop agronomy in southern England. **Industrial Crops and Products**, v. 7, p. 223-229, 1998.
- CYGNAROWICZ, M.L.; SEIDER, W.D. Design and control of supercritical extraction processes: a review. In: BRUNO, T.J.; ELY, J.F. *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*. 1<sup>a</sup> ed., Boca Ratón, Flórida: CRC Press Inc., cap. 11, p. 383-403, 1991.
- DANIELSKI, L.; SILVA, L.M.A.; FERREIRA, S.R.S. (a) Group contribution methods applied to determination of phytoterapic component' properties. In: *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Meeting on High Pressure Chemical Engineering*. Hamburgo, 14 p., CD-ROM, 2001.
- DANIELSKI, L.; SILVA, L. M. A.; HENSE, H.; FERREIRA, S. R. S. (b) **Solubility of marigold oilresin (*Calendula officinalis*) in high pressure CO<sub>2</sub>**. IV Encontro Brasileiro sobre Fluidos Supercrítico – IV EBFS 2001. Salvador, CD-ROM, Vol 1: 393-398, 2001.
- DEBENEDETTI, P.G.; KUMAR, S.K. The molecular basis of temperature effects in supercritical extraction. **AIChE Journal**, v. 34, n. 4, p. 645-657, 1998.
- DEL VALLE, J.M.; AGUILERA, J.M. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub>. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, p. 1551-1553, 1988.



- DELLA LOGGIA, R.; TUBARO, A.; SOSA, A.; BECKER, H.; SAAR, S.T.; ISAAC, O. The role of triterpenoids in the anti-inflammatory activity of *Calendula officinalis* flowers. **Planta Medica**, v. 60, p. 516-520, 1994.
- DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, v. 106, n. 1-2, p. 213-282, 1995.
- FERREIRA, S.R.S. **Extração com dióxido de carbono líquido subcrítico de óleo essencial de pimenta-do-reino**. Campinas, 1991. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1991.
- FERREIRA, S.R.S. **Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino**. Campinas, 1996. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 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. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, n. 3, p. 235-245, 1999.
- FERREIRA, S.R.S.; DANIELSKI, L.; MICHIELIN, E. Z. **Determination of field horsetail oilresin (*Equisetum arvense*) solubility in supercritical carbon dioxide**. Proceedings of the Third Mercosul Congress on Process Systems Engineering - 3<sup>rd</sup> ENPROMER - Santa Fé, Argentina, CD-ROM, Vol 1, 6 p., 565-570, 2001.
- FORNARI, R.E.; ALESÌ, P.; KIKIC, I. High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987). **Fluid Phase Equilibria**, v. 57, n. 1-2, p. 1-33, 1990.
- FRANÇA, L.F. **Estudo do aproveitamento dos carotenos das fibras resultantes da prensagem na indústria de óleo de palma, pela extração com CO<sub>2</sub> supercrítico**. Campinas, 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1999.

- GANI, R.; HYTOFT, G.; JAKSLAND, C. Design and analysis of supercritical extraction processes. **Applied Thermal Engineering**, v. 17, n. 8-10, p. 889-899, 1997.
- GERMER, S. P. M. **Extração de óleo essencial de cravo-da-índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico**. Campinas, 1989. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1989.
- GONZÁLEZ, J.C.; VIEYTES, M.R.; BOTANA, A.M.; VIEITES, J.M.; BOTANA, L.M. Modified mass action law-based model to correlate the solubility of solids and liquids in entrained supercritical carbon dioxide. **Journal of Chromatography A**, v. 910, p. 119-125, 2001.
- GRAHAM, B.F.; LAGALANTE, A.F.; BRUNO, T.J.; HARROWFIELD, J.M.; TRENGOVE, R.D. Solubility of *p-t*-butylcalixarenes in supercritical carbon dioxide: a comparison of static and dynamic measurement techniques. **Fluid Phase Equilibria**, v. 150-151, p. 829-838, 1998.
- GRIEVE, M. 2001. Disponível na Internet: <<http://www.botanical.com/botanical/mgmh/h/hortai39.html>>.
- GUIGARD, S.E.; HAYWARD, G.L.; ZYTNER, R.G.; STIVER, W.H. Measurement of solubilities in supercritical fluids using a piezoelectric quartz crystal. **Fluid Phase Equilibria**, v. 187-188, p. 233-246, 2001.
- HAN, B.; PENG, D. A group-contribution for predicting the acentric factors of organic compounds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 71, p. 332-334, 1993.
- HANDBOOK OF NATURALLY OCCURRING COMPOUNDS. 2 v. Londres: Academic Press Ltda. 1972.

- HIGASHI, H.; IWAY, Y.; ARAI, Y. Solubilities and diffusion coefficients of high boiling compounds in supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 3027-3044, 2001.
- HOFFMANN, D.L. (a) 2001. Herbal Materia Medica. Disponível na Internet: <<http://www.healthy.net/asp/templates/article.asp?PageType=article&ID=1631>>.
- HOFFMANN, D. L. (b) 2001. Herbal Materia Medica. Disponível na Internet: <<http://www.healthy.net/asp/templates/book.asp?PageType=Book&ID=601>>.
- JOCHMANN, A. **Extração supercrítica de oleoresina de calêndula (*Calendula officinalis*)**. Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, UFSC, 2000.
- JOHNSTON, K.P.; PECK, D.G.; KIM, S. Modeling supercritical mixtures: how predictive is it? **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 28, p. 1115-1125, 1989.
- KALVATCHEV, Z.; WALDER, R.; GARZARO, D. Anti-HIV activity of extracts from *Calendula officinalis* flowers. **Biomed. & Pharmacother.**, v. 51, p. 176-180, 1997.
- KIM, K.H.; HONG, J. Equilibrium solubilities of spearmint oil components in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 164, p. 107-115, 1999.
- LANG, Q.; WAI, C.M. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies - a practical review. **Talanta**, v. 53, p. 771-782, 2001.
- LIN, H.M.; LIU, C.Y.; CHENG, C.H.; CHEN, Y.T.; LEE, M.J. Solubilities of disperse dyes of blue 79, red 153, and yellow 119 in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.21, p. 1-9, 2001.
- LUCIEN, F.P.; FOSTER, N.R. Solubilities of solid mixtures in supercritical carbon dioxide: a review. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.17, p. 111-134, 2000.

- MARR, R.; GAMSE, T. Use of supercritical fluids for different processes including new developments - a review. **Chemical Engineering and Processing**, v. 39, p. 19-28, 2000.
- MASSON, M.L. **Estudo da predição da solubilidade dos óleos essenciais de laranja e limão e aroma de maçã em dióxido de carbono supercrítico**. Campinas, 1998. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1998.
- MAUL, A. A. Fluidos supercríticos: Situação atual e futuro da extração supercrítica. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, ano II, n.11, p. 42-46, 1999.
- McHUGH, M.; KRUKONIS, V. **Supercritical fluid extraction - Principles and practice**. 1<sup>a</sup> ed. Boston: Butterworth Publishers, 1986.
- MEDINA, I.; BUENO, J.L. Solubilities of zopiclone and nimodipine in supercritical carbon dioxide. **J. Chem. Eng. Data**, v. 46, p. 1211-1214, 2001.
- MELO, S.A.V.B.; MENDES, M.F.; PESSOA, F.L.P. Cálculo de propriedades físicas de produtos naturais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol. 14 (supl.), p. 132-144, 1994.
- MICHIELIN, E. M. Z.; DANIELSKI, L.; FERREIRA, S. R. S.; HENSE, H. **Avaliação das variáveis de processo no extrato supercrítico de cavalinha (*Equisetum arvense*)**. SLACA- IV Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos. Campinas, CD-ROM, Livro de Resumos, V. 1, p. 128, 2001.
- MICHIELIN, E.M.Z. **Extração supercrítica de oleoresina de cavalinha (*Equisetum arvense*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Centro Tecnológico, UFSC. 2002 (No prelo).
- MONTEIRO, A.R. **Extração do óleo essencial/oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com CO<sub>2</sub> supercrítico: uma avaliação do pré-tratamento e das variáveis**

**de processo.** Campinas, 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1999.

MÜLLER, C. M.; CARDOZO Fo., L.; MEIRELES, M. A. A. Desenvolvimento de um programa computacional para o cálculo das propriedades críticas de compostos orgânicos utilizando o método de Joback. In: CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS, v. 1, 1995, Campinas. **Anais do I Congresso Ibero-Americano de Engenharia de Alimentos.** Campinas, 1995.

MURGA, R.; BELTRÁN, S.; CABEZAS, J.L. Solubility of some phenols contained in grape seeds in supercritical carbon dioxide. In: *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Meeting on High Pressure Chemical Engineering.* Hamburgo, 12 p., CD-ROM, 2001.

NALESNIK, C.A.; HANSEN, B.N.; HSU, J.T. Solubility of pure taxol in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 146, p. 315-323, 1998.

OURIQUE, J.E.S.; TELLES, A.S. Estimation of properties of pure organic substances with group and pair contributions on the estimation of properties of pure organic substances with group and pair contributions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 14, n. 2, p. 127-141, 1997.

PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A new two-constant equation of state. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, vol. 15, p. 59-64, 1976.

PERRUT, M. Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 4531-4535, 2000.

PERRUT, M. Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues. In: *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Meeting on High Pressure Chemical Engineering*, Hamburgo, 16 p., CD-ROM, 2001.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Manual de Engenharia Química.** 5<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

- REID, R.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. **The properties of gases and liquids**. 4<sup>a</sup> ed. Singapura: McGraw-Hill International Editions, 1988.
- REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 10, p. 1-37, 1997.
- REZANKA, T. Branched and very long-chain dicarboxylic acids from *Equisetum* species. **Phytochemistry**, v. 47, n. 8, p. 1539-1543, 1998.
- RIZVI, S.S.H.; DANIELS, J. A.; BENADO, A.L.; ZOLLWEG, J.A. Supercritical fluid extraction operating principles and food applications. **Food Technology**, v. 40, n. 7, p. 57-64, 1986.
- RODRIGUES, V. M.; MEIRELES, M. A. A.; MARQUES, M. O. M. Determination of the solubility of clove essential oil in SC-CO<sub>2</sub>: a standardization of the dynamic method. *In: Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids*. Westin Atlanta, EUA, 2000. CD-ROM.
- RUIZ, A.P. **Extração dos glicosídeos da estévia com fluidos pressurizados**. Campinas, 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1999.
- SANDERS, N. Food legislation and the scope for increased use of near-critical 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, 325 p., Cap. 2, p. 35-49, 1993.
- SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**. 2<sup>a</sup> Ed. Ottawa: John Wiley & Sons. 1989.
- SARMENTO, C.M.P.; HENSE, H.; FERREIRA, S.R.S. (a) **Extraction and fractionation of rice bran oil using supercritical extraction**. IV Encontro Brasileiro sobre Fluidos Supercrítico – IV EBFS 2001. Salvador, CD-ROM, Vol 1: 468-474, 2001.

- SARMENTO, C. M. P.; HENSE, H.; FERREIRA, S. R. S. (b) **Obtenção de tocóis a partir de farelo de arroz, utilizando processo de extração supercrítica.** SLACA- IV Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos. Campinas, CD-ROM, Livro de Resumos, V. 1, p. 266, 2001.
- SCALIA, S.; GIUFFREDA, L.; PALLADO, P. Analytical and preparative supercritical fluid extraction of Chamomile flowers and its comparison with conventional methods. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 21, p. 549-558, 1999.
- SIHVONEN, M.; JÄRVENPÄÄ, E.; HIETANIEMI, V.; HUOPALAHTI, R. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 217-222, 1999.
- SILVA, G.F. **Extração de pigmentos do urucum com CO<sub>2</sub> supercrítico.** Campinas, 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1999.
- SILVA, L. M. A.; DANIELSKI, L.; FERREIRA, S. R. S. **Solubilidade da oleoresina de calêndula em CO<sub>2</sub> à alta pressão.** CRICTE- XI Congresso Regional de Iniciação Científica e II Feira de Protótipos. Ijuí, CD-ROM, Vol. 1: 1-5, 2001.
- SMITH, R.M. Supercritical fluids in separation science - the dreams, the reality and the future. **Journal of Chromatography A**, v. 856, p. 83-115, 1999.
- SOVOVÁ, H. Solubility of ferulic acid in supercritical carbon dioxide with ethanol as cosolvent. **J. Chem. Eng. Data**, v. 46, p. 1255-1257, 2001.
- SUBRA, P.; CASTELLANI, S.; KSIBI, H.; GARRABOS, Y. Contribution to the determination of the solubility of  $\beta$ -carotene in supercritical carbon dioxide and nitrous oxide: experimental data and modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 131, p. 269-286, 1997.

- TOLIC, A.; ZEKOVIC, Z.; PEKIC, B. Dependence of camomile flower solubility on carbon dioxide density at supercritical extraction. **Separation Science and Technology**, v. 31 (13), p. 1889-1892, 1996.
- TONTHUBTHIMTHONG, P.; CHUAPRASERT, S.; DOUGLAS, P.; LUEWISUTTHICAT, W. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of nimbim from neem seeds - an experimental study. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 289-293, 2001.
- TRABELSI, F.; ABAROUDI, K.; RECASENS, F. Predicting the approximate solubilities of solids in dense carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, p. 151-161, 1999.
- TSIBANOIANNIS, I. N.; KALOSPIROS, N. S.; TASSIOS, D. P. Prediction of normal boiling point temperature of medium/high molecular weight compounds. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 997-1002, 1995.
- TU, C.H. Group-contribution estimation of critical temperature with only chemical structure. **Chemical Engineering Science**, vol. 50, n. 22, p. 3515-3520, 1995.
- 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, 1995.
- WEI, Y.S.; SADUS, R.J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. **AIChE Journal**, v. 46, n. 1, p. 169-196, 2000.
- WILKOMIRSKI, B. Pentacyclic triterpene triols from *Calendula officinalis* flowers. **Phytochemistry**, v. 24, n. 12, p. 3066-3067, 1985.
- WILKOMIRSKI, B. Subcellular distribution of free and ester-bound triterpene triols in *Calendula officinalis* flowers. **Phytochemistry**, v. 25, n. 11, p. 2667-2668, 1986.



YAMINI, Y.; FAT'HI, M.R.; ALIZADEH, N.; SHAMSIPUR, M. Solubility of dihydroxybenzene isomers in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 152, p. 299-305, 1998.

YODA, S. K. **Estudo da cinética da extração dos glicosídeos da *Stevia rebaudiana* Bertoni com mistura CO<sub>2</sub>+água**. Campinas, 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2001.

YUNES, R.A.; PEDROSA, R.; CECHINEL Fo., V.; ZANCANARO, V.; VOLPATO, A.M.; BENASSI, J.C.; WILHELM Fo., D., CRECZNSKYPAS, T.B. Efeito de extrato hidroalcoólico e fração butanólica da *Calendula officinalis* sobre a hiperplasia prostática. In: *Reunião Anual da Federação de Sociedades de Biologia Experimental. Livro de resumos da FESBE*. Caxambu, 1999.

ZITTERL-EGlseER, K.; SOSA, S.; JURENITSCH, J.; SCHUBERT-ZSILAVECZ, M.; DELLA LOGGIA, R.; TUBARO, A.; BERTOLDI, M.; FRANZ, C. Anti-oedematous activities of the main triterpenoid esters of marigold (*Calendula officinalis* L.). **Journal of Ethnopharmacology**, v. 57, p. 139-144, 1997.

## 9. APÊNDICES

### 9.1. PROGRAMA SAS

Os dados experimentais obtidos (massa de extrato e massa de solvente) foram analisados através da utilização do programa SAS for Windows - versão 6.11, com o ajuste sendo realizado através de regressão linear e não linear, conforme descrito na Seção 4.5.3. Os mesmos são apresentados a seguir com os dados de um experimento realizado para a cavalinha nas condições de 200 bar, 40 °C e vazão de 1,10 gCO<sub>2</sub>/min.

#### 9.1.1. Regressão linear

```
options ls=80 ps=50;
Title 'Ensaio Cavalinha:200 bar/40oC/1.11 g/min, Leandro!';
data cavall1;
input mCO2 mext;
AL1 = max(mco2-577,0);
Cards;
  0      0
  9.955  0.0026
 20.269  0.0068
 32.887  0.0112
 43.982  0.0190
 54.620  0.0214
 89.774  0.0238
120.427  0.0290
157.003  0.0407
188.304  0.0627
258.765  0.1106
322.972  0.1407
388.603  0.1735
459.371  0.2089
524.738  0.2406
585.022  0.2594
650.128  0.2679
729.525  0.2837
812.629  0.2954
Proc Reg;
  Model mext = mco2 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*mco2/legend overlay
vaxis = axis1; Plot2 mextthat*mco2/legend overlay vaxis = axis1; Run;
```

### 9.1.2. Regressão não linear

```
options ls=80 ps=50;
Title 'Ensaio 03/04/01: 40oC; 200bar; 1,1 g/min';
data e0304nl;
input mCO2 mext;
AL1=max(mCO2-577,0);
```

Cards;

0	0
9.955	0.0026
20.269	0.0068
32.887	0.0112
43.982	0.0190
54.620	0.0214
89.774	0.0238
120.427	0.0290
157.003	0.0407
188.304	0.0624
258.765	0.1104
322.972	0.1407
388.603	0.1733
459.371	0.2087
524.738	0.2406
585.022	0.2594
650.128	0.2679
729.525	0.2837
812.629	0.2954

Proc Nlin;

```
parms b0 =-0.009825
      b1 =0.000463
      b2 =-0.000301
      knot1 = 577;
```

```
AL1=max(mCO2-knot1,0);
```

```
Model mext = b0 + b1*mCO2 + 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\*mCO2/legend overlay; Plot2 mextthat\*mCO2/legend overlay;

Run;

## 9.2. RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA OBTIDOS PARA O SISTEMA OLEORESINA DE CAVALINHA/CO<sub>2</sub>

Os resultados obtidos através da utilização do programa SAS, incluindo os dados experimentais (MCO2 e MEXT, para massa de solvente e massa de extrato, respectivamente), os valores preditos e resíduos (MEXTHAT e MRES, respectivamente) e as curvas de extração, juntamente com as retas ajustadas, são apresentados a seguir.

### 9.2.1. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 1,1 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.000	0.00000	0.000	-0.00983	0.009827
2	9.955	0.00260	0.000	-0.00521	0.007818
3	20.270	0.00682	0.000	-0.00043	0.007255
4	32.887	0.01116	0.000	0.00541	0.005748
5	43.982	0.01897	0.000	0.01055	0.008419
6	54.620	0.02145	0.000	0.01548	0.005969
7	89.775	0.02381	0.000	0.03177	-0.007965
8	120.427	0.02902	0.000	0.04598	-0.016961
9	157.004	0.04067	0.000	0.06293	-0.022254
10	188.305	0.06237	0.000	0.07743	-0.015058
11	258.766	0.11036	0.000	0.11008	0.000280
12	322.973	0.14074	0.000	0.13983	0.000907
13	388.604	0.17335	0.000	0.17025	0.003107
14	459.371	0.20869	0.000	0.20304	0.005654
15	524.739	0.24056	0.000	0.23333	0.007232
16	585.022	0.25941	8.022	0.25885	0.000560
17	650.128	0.26796	73.128	0.26943	-0.001463
18	729.526	0.28371	152.526	0.28233	0.001385
19	812.630	0.29537	235.630	0.29583	-0.000462

#### b) Regressão não-linear

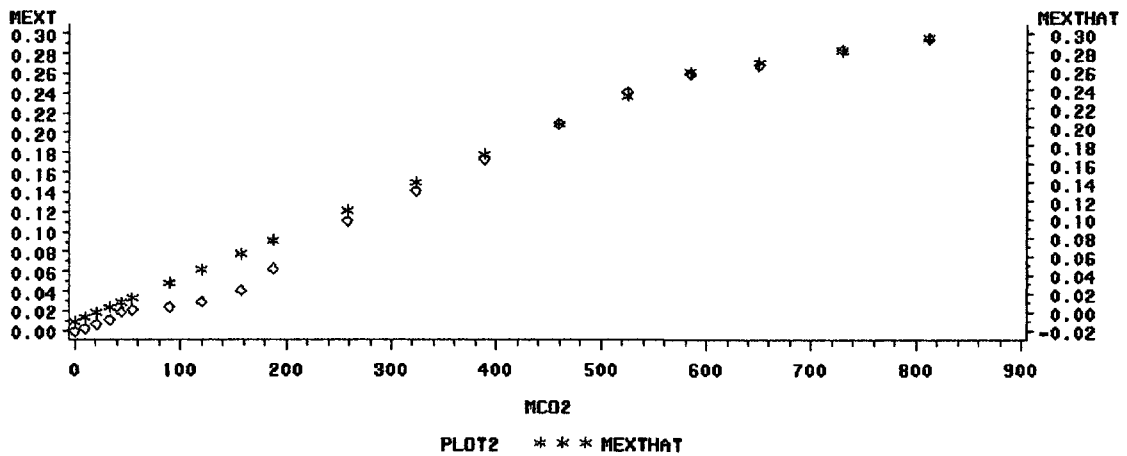
Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.009825	0.000463	-0.000301	577.000000	0.001523
1	-0.009830	0.000463	-0.000300	576.512569	0.001523
2	-0.009872	0.000463	-0.000302	576.982287	0.001523
3	-0.009825	0.000463	-0.000301	577.079171	0.001522

4 -0.009825 0.000463 -0.000301 577.078865 0.001522  
 NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0098254
B1	0.0004634	0.000015508	0.00043031	0.00049642
B2	-0.0003010	0.000061024	-0.00043104	-0.00017090
KNOT1	577.0788650	36.207434718	499.90483807	654.25289183

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**



**Figura 9.1.** Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 1,1 g/min).

**9.2.2. Condições experimentais: 120 bar; 40 °C; 1,42 gCO<sub>2</sub>/min**

**a) Dados experimentais e dados de ajuste**

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.000	0.00081	-.0008103
2	12.92	0.0037	0.000	0.00287	0.0008293
3	27.58	0.0055	0.000	0.00521	0.0002905
4	41.49	0.0064	0.000	0.00743	-.0010284
5	57.54	0.0097	0.000	0.00999	-.0002886
6	73.50	0.0134	0.000	0.01253	0.0008662
7	121.09	0.0217	0.000	0.02012	0.0015753
8	166.31	0.0258	0.000	0.02734	-.0015361
9	212.94	0.0307	0.000	0.03477	-.0040748

10	255.78	0.0374	0.000	0.04161	-.0042066
11	298.39	0.0496	0.000	0.04840	0.0011973
12	339.59	0.0601	0.000	0.05498	0.0051249
13	427.57	0.0732	0.000	0.06901	0.0041920
14	523.32	0.0852	0.000	0.08428	0.0009208
15	612.99	0.0975	0.000	0.09858	-.0010827
16	686.48	0.1116	0.000	0.11030	0.0012967
17	758.18	0.1203	0.000	0.12174	-.0014398
18	833.36	0.1319	0.000	0.13373	-.0018310
19	910.87	0.1377	62.868	0.13793	-.0002258
20	995.64	0.1409	147.641	0.14043	0.0004665
21	1080.22	0.1427	232.217	0.14294	-.0002355

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.000811	0.000160	-0.000130	848.000000	0.0000986367
1	0.000817	0.000159	-0.000131	850.103477	0.0000972168
2	0.000806	0.000159	-0.000131	849.115618	0.0000971925
3	0.000811	0.000159	-0.000130	848.094805	0.0000971831
4	0.000811	0.000159	-0.000130	848.086763	0.0000971831
5	0.000811	0.000159	-0.000130	848.086516	0.0000971831

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	0.0008106
B1	0.0001595	0.000001868	0.00015557	0.00016342
B2	-0.0001300	0.000018834	-0.00016954	-0.00009040
KNOT1	848.0865155	25.731817402	794.02633043	902.14670064

c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

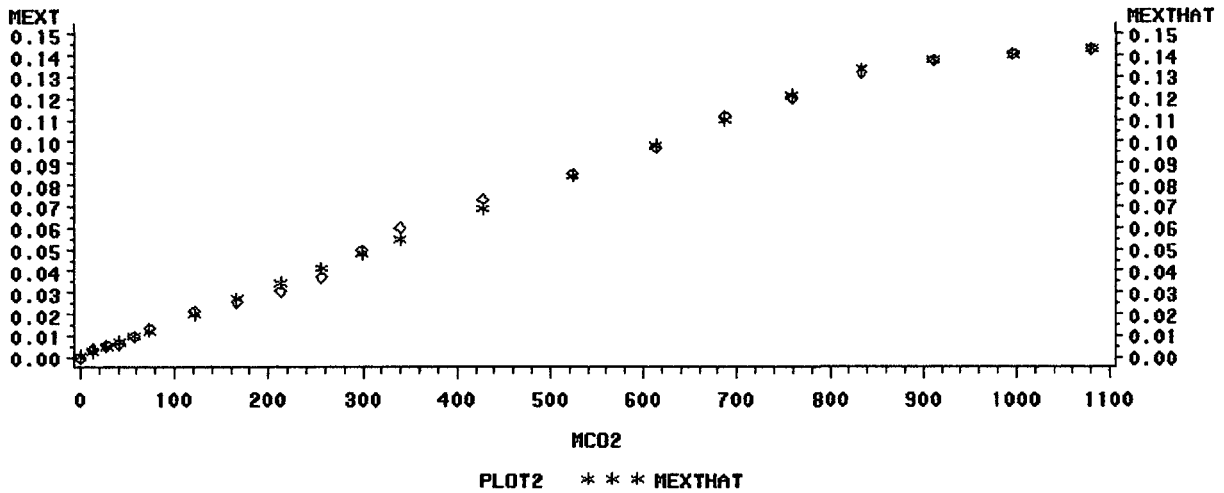


Figura 9.2. Gráfico de ajuste (120 bar; 40 °C; 1,42 g/min).

9.2.3. Condições experimentais: 120 bar; 40 °C; 0,93 gCO<sub>2</sub>/min

a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.000	0.0000	0.0000	-0.00458	0.0045783
2	9.043	0.0031	0.0000	-0.00247	0.0055722
3	18.270	0.0050	0.0000	-0.00032	0.0053231
4	27.958	0.0054	0.0000	0.00193	0.0034666
5	37.544	0.0071	0.0000	0.00417	0.0029340
6	46.882	0.0083	0.0000	0.00634	0.0019590
7	76.912	0.0102	0.0000	0.01334	-.0031353
8	104.222	0.0138	0.0000	0.01970	-.0058960
9	130.948	0.0220	0.0000	0.02592	-.0039209
10	158.867	0.0289	0.0000	0.03242	-.0035234
11	193.590	0.0312	0.0000	0.04051	-.0093108
12	244.296	0.0426	0.0000	0.05232	-.0097206
13	300.714	0.0616	0.0000	0.06546	-.0038608
14	361.789	0.0818	0.0000	0.07969	0.0021142
15	423.794	0.1025	0.0000	0.09413	0.0083725
16	484.302	0.1124	0.0000	0.10822	0.0041797
17	533.624	0.1202	0.0000	0.11971	0.0004920
18	586.129	0.1323	0.0000	0.13194	0.0003631
19	638.889	0.1355	44.8893	0.13548	0.0000239
20	692.431	0.1375	98.4305	0.13751	-.0000109

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.004577	0.000233	-0.000196	594.000000	0.000466
1	-0.004577	0.000233	-0.000196	594.526147	0.000466
2	-0.004577	0.000233	-0.000195	594.097137	0.000466
3	-0.004577	0.000233	-0.000196	594.290060	0.000466
4	-0.004577	0.000233	-0.000196	594.290178	0.000466

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	-0.0045774	0.00000000	-0.00457739	-0.00457739
B1	0.0002329	0.00000434	0.00022375	0.00024206
B2	-0.0001955	0.00013831	-0.00048736	0.00009627
KNOT1	594.2901775	147.43358054	283.23434573	905.34600937

### c) Gráfico de ajuste (curva experimental e retas ajustadas)

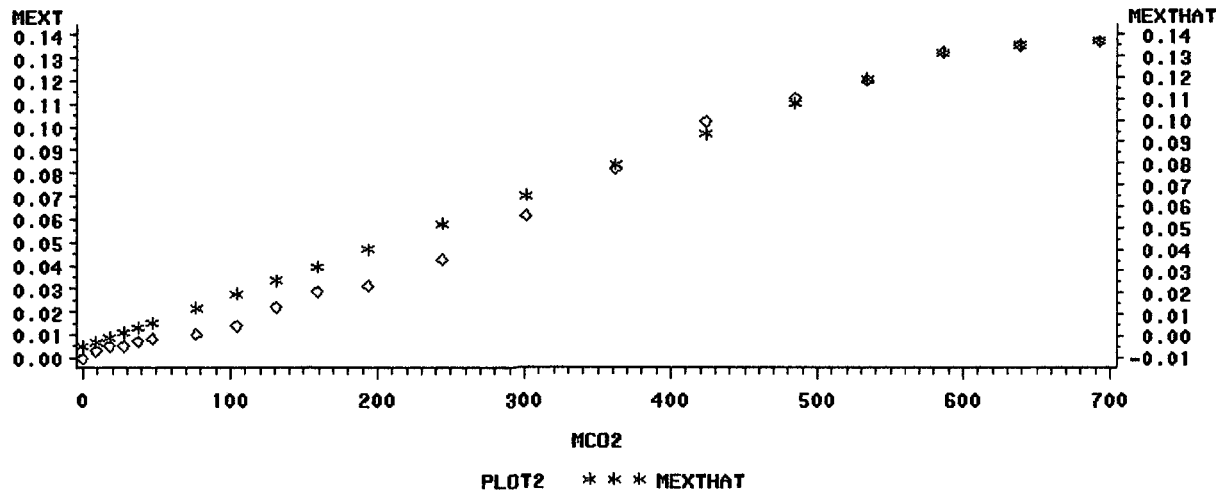


Figura 9.3. Gráfico de ajuste (120 bar; 40°C; 0,93 g/min).



### 9.2.4. Condições experimentais: 150 bar; 30 °C; 1,03 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.000	-0.00399	0.003989
2	10.89	0.0027	0.000	-0.00162	0.004319
3	21.77	0.0038	0.000	0.00075	0.003049
4	31.32	0.0098	0.000	0.00283	0.006970
5	47.92	0.0115	0.000	0.00644	0.005057
6	75.13	0.0130	0.000	0.01237	0.000632
7	105.95	0.0144	0.000	0.01908	-0.004676
8	136.47	0.0167	0.000	0.02572	-0.009021
9	167.87	0.0221	0.000	0.03256	-0.010458
10	233.19	0.0306	0.000	0.04678	-0.016179
11	302.39	0.0632	0.000	0.06184	0.001357
12	366.18	0.0779	0.000	0.07573	0.002169
13	430.21	0.0950	0.000	0.08967	0.005327
14	493.02	0.1087	0.000	0.10335	0.005354
15	556.69	0.1231	0.000	0.11721	0.005893
16	651.81	0.1376	0.000	0.13792	-0.000317
17	744.24	0.1545	0.000	0.15804	-0.003540
18	804.73	0.1611	32.726	0.16634	-0.005240
19	863.47	0.1687	91.467	0.17039	-0.001693
20	922.96	0.1749	150.956	0.17450	0.000404
21	983.10	0.1806	211.103	0.17865	0.001955
22	1041.22	0.1850	269.217	0.18265	0.002346
23	1101.81	0.1899	329.810	0.18683	0.003066
24	1164.62	0.1930	392.617	0.19117	0.001833
25	1226.36	0.1967	454.356	0.19543	0.001274
26	1300.20	0.2022	528.199	0.20052	0.001681
27	1365.52	0.2055	593.519	0.20503	0.000475
28	1430.19	0.2079	658.192	0.20949	-0.001587
29	1496.17	0.2096	724.171	0.21404	-0.004438

#### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.003983	0.000218	-0.000149	772.000000	0.000784
1	-0.003952	0.000218	-0.000149	774.056847	0.000784
2	-0.003904	0.000218	-0.000149	773.979001	0.000784
3	-0.003983	0.000218	-0.000149	772.344900	0.000783

4	-0.003983	0.000218	-0.000149	772.337866	0.000783
5	-0.003983	0.000218	-0.000149	772.337874	0.000783

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	-0.0039831	0.000000000	-0.00398311	-0.00398311
B1	0.0002177	0.000003971	0.00020951	0.00022583
B2	-0.0001487	0.000009220	-0.00016769	-0.00012978
KNOT1	772.3378738	10.697964279	750.34806717	794.32768046

c) Gráfico de ajuste (curva experimental e retas ajustadas)

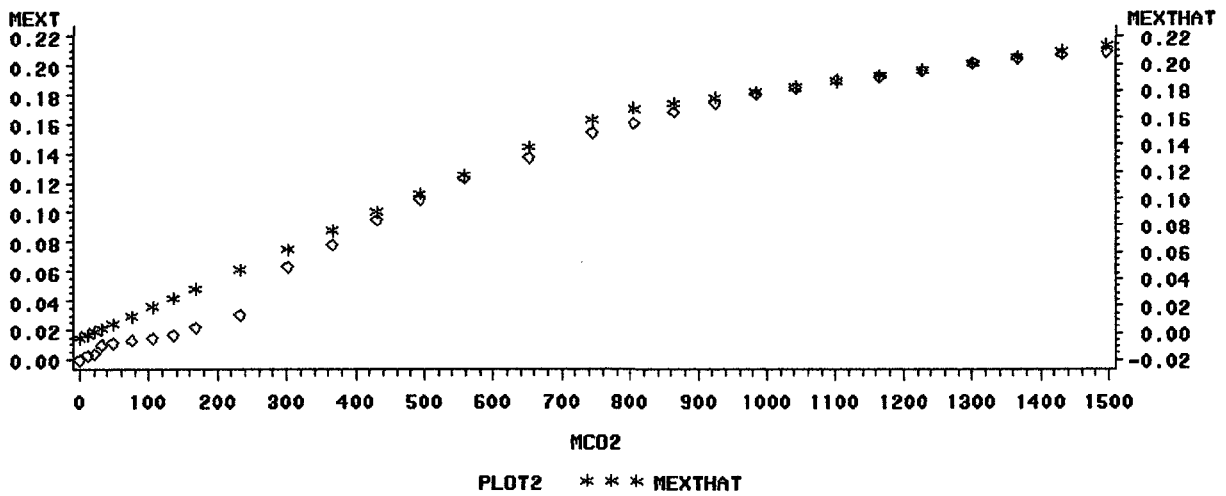


Figura 9.4. Gráfico de ajuste (150 bar; 30 °C; 0,93 g/min).

9.2.5. Condições experimentais: 150 bar; 30 °C; 1,28 gCO<sub>2</sub>/min

a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.000	-0.00069	0.0006913
2	18.14	0.0015	0.000	0.00126	0.0002439
3	35.70	0.0024	0.000	0.00314	-0.0007408
4	52.45	0.0029	0.000	0.00494	-0.0020384
5	61.98	0.0039	0.000	0.00596	-0.0020609
6	74.85	0.0062	0.000	0.00734	-0.0011420
7	114.68	0.0158	0.000	0.01162	0.0041830
8	153.37	0.0206	0.000	0.01577	0.0048297
9	189.18	0.0224	0.000	0.01961	0.0027860
10	227.97	0.0250	0.000	0.02378	0.0012227

11	309.35	0.0284	0.000	0.03251	-.0041120
12	389.14	0.0340	0.000	0.04108	-.0070756
13	466.64	0.0445	0.000	0.04939	-.0048944
14	546.04	0.0634	0.000	0.05792	0.0054839
15	625.50	0.0692	0.000	0.06645	0.0027548
16	703.64	0.0747	0.000	0.07483	-.0001314
17	787.38	0.0799	39.380	0.08156	-.0016630
18	863.51	0.0829	115.510	0.08537	-.0024715
19	933.45	0.0873	185.445	0.08887	-.0015700
20	1002.93	0.0924	254.934	0.09235	0.0000537
21	1070.98	0.0981	322.976	0.09575	0.0023499
22	1138.59	0.1015	390.594	0.09913	0.0023672
23	1207.79	0.1043	459.789	0.10259	0.0017057
24	1278.63	0.1074	530.634	0.10614	0.0012616
25	1349.02	0.1115	601.022	0.10966	0.0018405
26	1418.35	0.1146	670.350	0.11313	0.0014723
27	1486.51	0.1160	738.513	0.11654	-.0005377
28	1560.25	0.1193	812.254	0.12023	-.0009266
29	1637.32	0.1202	889.322	0.12408	-.0038820

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.000691	0.000107	-0.0000573062	748.000000	0.000241
1	-0.000618	0.000107	-0.0000573672	759.152765	0.000239
2	-0.000648	0.000107	-0.0000575622	758.451470	0.000239
3	-0.000691	0.000107	-0.0000573062	747.913285	0.000238
4	-0.000691	0.000107	-0.0000573062	748.003459	0.000238
5	-0.000691	0.000107	-0.0000573062	748.003466	0.000238

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	-0.0006913	0.000000000	-0.00069130	-0.00069130
B1	0.0001073	0.000003291	0.00010057	0.00011410
B2	-0.0000573	0.000004652	-0.00006687	-0.00004774
KNOT1	748.0034663	43.932957535	657.69869276	838.30823981

c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

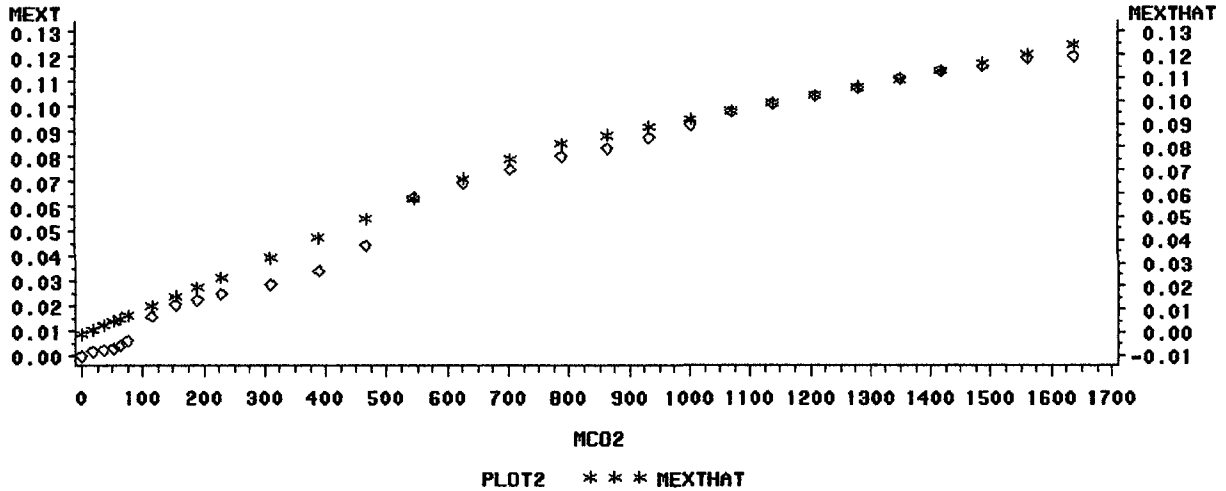


Figura 9.5. Gráfico de ajuste (150 bar; 30 °C; 1,28 g/min).

9.2.6. Condições experimentais: 200 bar, 40 °C; 2,84 gCO<sub>2</sub>/min

a) Regressão linear

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.00	0.00248	-0.002485
2	58.08	0.0214	0.00	0.02259	-0.001191
3	99.62	0.0383	0.00	0.03697	0.001329
4	143.66	0.0522	0.00	0.05222	-0.000016
5	189.18	0.0704	0.00	0.06798	0.002422
6	273.13	0.0866	0.00	0.09704	-0.010438
7	356.64	0.1263	0.00	0.12595	0.000352
8	436.82	0.1624	0.00	0.15371	0.008693
9	529.98	0.1890	0.00	0.18596	0.003041
10	612.64	0.2240	0.00	0.21457	0.009428
11	697.91	0.2487	0.00	0.24409	0.004607
12	775.40	0.2547	0.00	0.27092	-0.016218
13	865.95	0.2802	63.95	0.28338	-0.003182
14	959.11	0.2851	157.11	0.28812	-0.003024
15	1038.50	0.2884	236.50	0.29216	-0.003765
16	1124.23	0.3049	322.23	0.29653	0.008372
17	1207.31	0.3071	405.31	0.30076	0.006343
18	1290.82	0.3086	488.82	0.30501	0.003592
19	1423.66	0.3121	621.66	0.31177	0.000331
20	1550.90	0.3154	748.90	0.31825	-0.002845
21	1671.17	0.3251	869.17	0.32437	0.000733

22	1792.66	0.3346	990.66	0.33055	0.004049
23	1915.38	0.3365	1113.38	0.33680	-0.000297
24	2071.86	0.3369	1269.86	0.34476	-0.007861
25	2238.88	0.3465	1436.88	0.35326	-0.006763
26	2404.18	0.3592	1602.18	0.36168	-0.002476
27	2574.73	0.3663	1772.73	0.37036	-0.004057
28	2738.36	0.3833	1936.36	0.37869	0.004614
29	2899.53	0.3936	2097.53	0.38689	0.006711

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.002544	0.000346	-0.000295	802.000000	0.000961
1	0.002586	0.000346	-0.000295	803.102410	0.000961
2	0.002542	0.000346	-0.000295	803.025246	0.000960
3	0.002555	0.000346	-0.000295	803.023225	0.000960
4	0.002544	0.000346	-0.000295	802.884985	0.000960
5	0.002544	0.000346	-0.000295	802.885030	0.000960

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	0.0025443	0.003057803	-0.00375326	0.00884196
B1	0.0003459	0.000007130	0.00033122	0.00036059
B2	-0.0002951	0.000007519	-0.00031056	-0.00027958
KNOT1	802.8850296	15.574032809	770.80996528	834.96009383

### c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

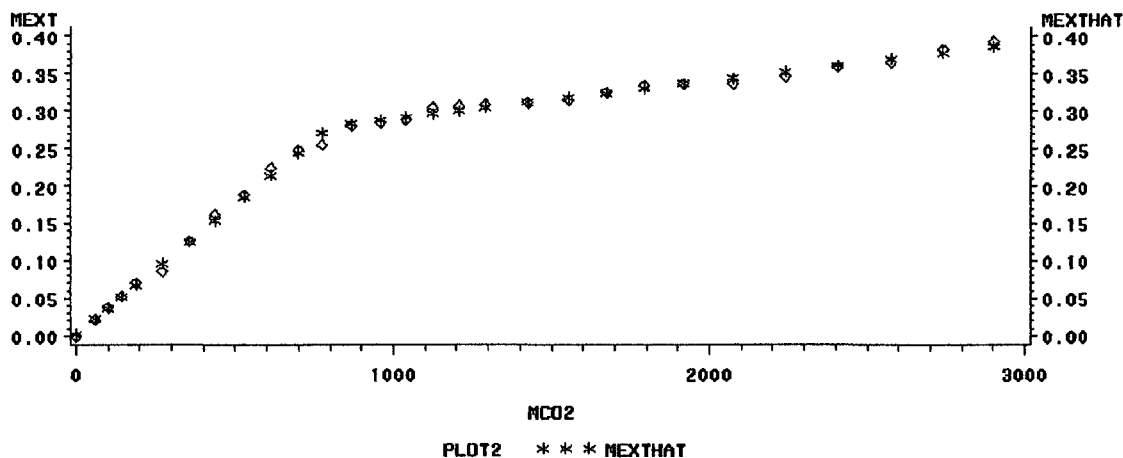


Figura 9.6. Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 2,98 g/min).

### 9.2.7. Condições experimentais: 150 bar; 30 °C; 0,79 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.000	0.0000	0.000	-0.00585	0.005851
2	6.875	0.0013	0.000	-0.00358	0.004875
3	15.208	0.0021	0.000	-0.00082	0.002917
4	23.417	0.0032	0.000	0.00190	0.001300
5	31.879	0.0049	0.000	0.00470	0.000200
6	40.609	0.0060	0.000	0.00759	-0.001589
7	63.526	0.0070	0.000	0.01517	-0.008174
8	81.229	0.0091	0.000	0.02103	-0.011933
9	102.658	0.0230	0.000	0.02813	-0.005125
10	128.848	0.0243	0.000	0.03679	-0.012493
11	175.991	0.0722	0.000	0.05240	0.019805
12	223.473	0.0791	0.000	0.06811	0.010990
13	275.360	0.0853	0.000	0.08528	0.000017
14	328.075	0.1001	0.000	0.10273	-0.002629
15	376.250	0.1146	0.000	0.11867	-0.004073
16	452.404	0.1276	73.404	0.13019	-0.002593
17	526.285	0.1409	147.285	0.14087	0.000028
18	575.538	0.1486	196.538	0.14799	0.000609
19	622.681	0.1558	243.681	0.15480	0.000995
20	672.082	0.1646	293.082	0.16195	0.002655
21	719.908	0.1703	340.908	0.16886	0.001442
22	768.335	0.1755	389.335	0.17586	-0.000358
23	814.663	0.1816	435.663	0.18255	-0.000954
24	861.581	0.1885	482.581	0.18934	-0.000835
25	905.108	0.1947	526.108	0.19563	-0.000927

#### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.005845	0.000331	-0.000186	379.000000	0.001019
1	-0.005846	0.000331	-0.000186	379.318715	0.001019
2	-0.005846	0.000331	-0.000186	379.317953	0.001019

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0058456
B1	0.0003309	0.000015083	0.00029952	0.00036225
B2	-0.0001864	0.000021695	-0.00023156	-0.00014133
KNOT1	379.3179527	36.604426626	303.19547423	455.44043124

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**

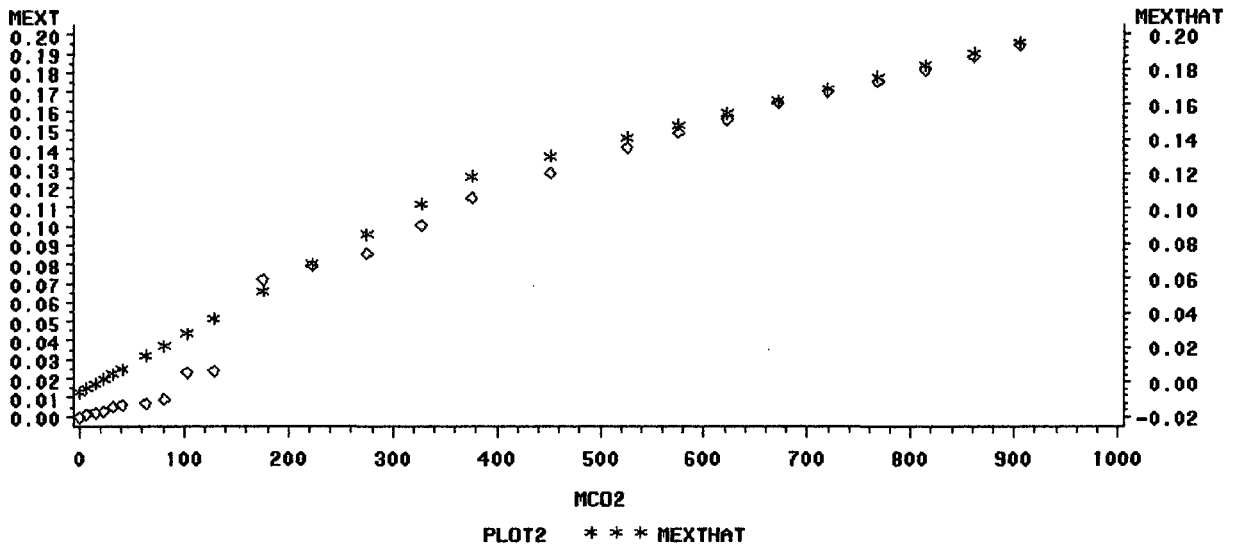


Figura 9.7. Gráfico de ajuste (150 bar; 30 °C; 0,79 g/min).

**9.2.8. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 4,15 gCO<sub>2</sub>/min**

**a) Regressão linear**

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.00	0.01729	-0.017291
2	77.30	0.0203	0.00	0.02778	-0.007484
3	145.02	0.0362	0.00	0.03698	-0.000777
4	207.98	0.0543	0.00	0.04552	0.008776
5	280.58	0.0706	0.00	0.05538	0.015221
6	402.68	0.0801	0.00	0.07195	0.008146
7	522.96	0.0887	0.00	0.08828	0.000419
8	660.71	0.1067	0.00	0.10698	-0.000281
9	784.69	0.1232	0.00	0.12381	-0.000611
10	904.97	0.1376	0.00	0.14014	-0.002539
11	1029.91	0.1543	0.00	0.15710	-0.002799
12	1147.55	0.1766	0.00	0.17307	0.003531
13	1267.83	0.1924	0.00	0.18940	0.003003

14	1395.74	0.2036	0.00	0.20676	-0.003161
15	1526.78	0.2218	0.00	0.22455	-0.002749
16	1649.81	0.2397	0.00	0.24125	-0.001550
17	1764.93	0.2431	67.93	0.25048	-0.007384
18	1874.57	0.2535	177.57	0.25505	-0.001548
19	2001.48	0.2628	304.48	0.26033	0.002470
20	2126.42	0.2703	429.42	0.26553	0.004770
21	2255.36	0.2766	558.36	0.27090	0.005703
22	2490.64	0.2813	793.64	0.28069	0.000610
23	2733.01	0.2905	1036.01	0.29078	-0.000278
24	2952.29	0.2953	1255.29	0.29990	-0.004605
25	3179.29	0.3107	1482.29	0.30935	0.001347
26	3421.66	0.3185	1724.66	0.31944	-0.000941

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.017305	0.000136	-0.0000941343	1697.000000	0.000935
1	0.017359	0.000136	-0.0000942204	1701.182312	0.000934
2	0.017347	0.000136	-0.0000942447	1701.222827	0.000934
3	0.017305	0.000136	-0.0000941343	1697.915099	0.000930
4	0.017305	0.000136	-0.0000941343	1697.893841	0.000930
5	0.017305	0.000136	-0.0000941343	1697.893841	0.000930

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	0.017305	0.002207536	0.0127271	0.0218833
B1	0.000136	0.000002589	0.0001303	0.0001411
B2	-0.000094	0.000004779	-0.0001040	-0.0000842
KNOT1	1697.893841	41.960774754	1610.8732137	1784.9144687



c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

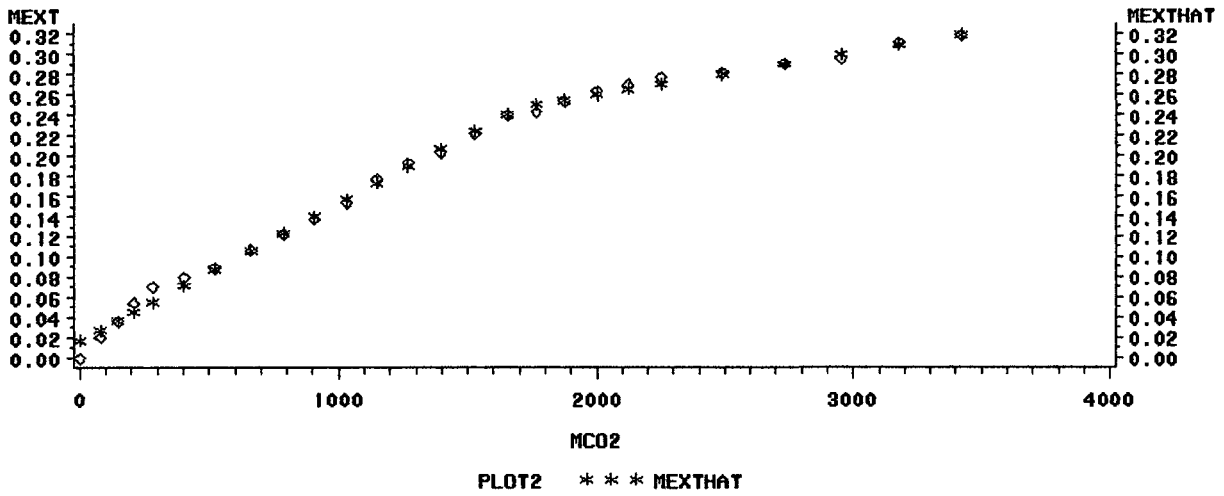


Figura 9.8. Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 4,15 g/min).

9.2.9. Condições experimentais: 120 bar; 20 °C; 0,90 gCO<sub>2</sub>/min

a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.000	0.0000	0.000	-0.00241	0.0024055
2	10.043	0.0040	0.000	-0.00000	0.0040019
3	19.270	0.0057	0.000	0.00221	0.0034936
4	25.958	0.0063	0.000	0.00381	0.0024928
5	36.745	0.0075	0.000	0.00639	0.0011110
6	48.265	0.0088	0.000	0.00915	-.0003461
7	80.233	0.0110	0.000	0.01680	-.0057971
8	106.321	0.0250	0.000	0.02304	0.0019591
9	125.633	0.0301	0.000	0.02766	0.0024372
10	159.623	0.0320	0.000	0.03580	-.0037981
11	192.000	0.0380	0.000	0.04355	-.0055470
12	250.322	0.0486	0.000	0.05751	-.0089054
13	332.015	0.0694	0.000	0.07706	-.0076576
14	365.222	0.0870	0.000	0.08501	0.0019948
15	433.210	0.1100	0.000	0.10128	0.0087229
16	480.236	0.1152	0.000	0.11253	0.0026681
17	533.452	0.1260	0.000	0.12527	0.0007316
18	580.237	0.1320	23.237	0.13208	-.0000834
19	642.031	0.1355	85.031	0.13522	0.0002810
20	690.232	0.1375	133.232	0.13766	-.0001648

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.002403	0.000239	-0.000189	557.000000	0.000356
1	-0.002394	0.000239	-0.000194	560.589725	0.000356
2	-0.002408	0.000239	-0.000194	560.159345	0.000356
3	-0.002403	0.000239	-0.000189	557.310265	0.000356
4	-0.002403	0.000239	-0.000189	557.299709	0.000356
5	-0.002403	0.000239	-0.000189	557.299243	0.000356

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0024029
B1	0.0002393	0.000006368	0.00022588	0.00025275
B2	-0.0001890	0.000058755	-0.00031297	-0.00006504
KNOT1	557.2992429	30.220870993	493.53915426	621.05933156

### c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

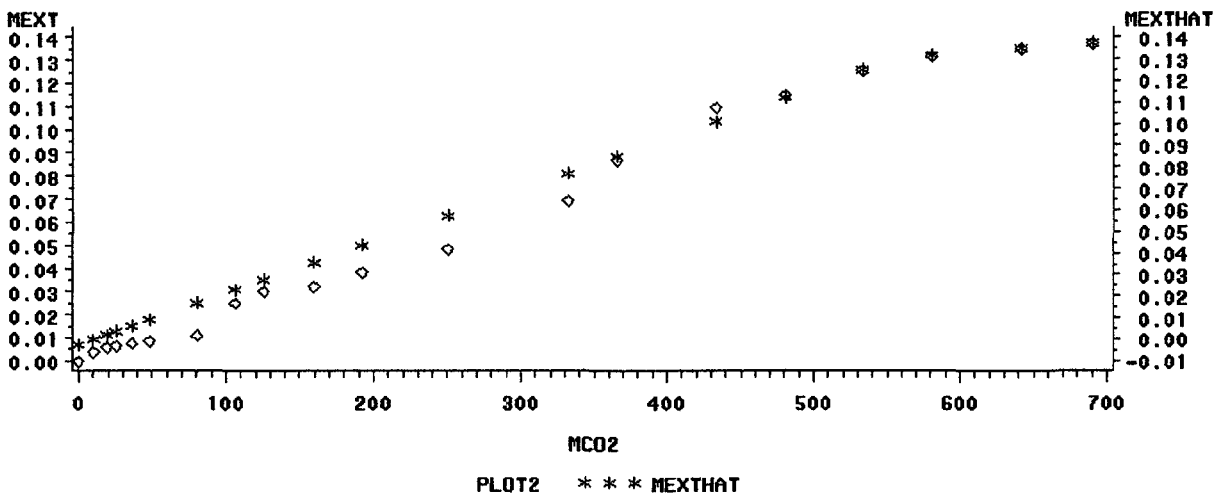


Figura 9.9. Gráfico de ajuste (120 bar; 20 °C; 0,90 g/min).

### 9.2.10. Condições experimentais: 120 bar; 20 °C; 1,2 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.000	0.00060	-.0005971
2	12.92	0.0040	0.000	0.00277	0.0012321
3	27.59	0.0059	0.000	0.00523	0.0006674
4	42.26	0.0070	0.000	0.00770	-.0006979
5	58.33	0.0102	0.000	0.01040	-.0001967
6	75.62	0.0140	0.000	0.01330	0.0006974
7	120.37	0.0224	0.000	0.02082	0.0015798
8	167.27	0.0270	0.000	0.02870	-.0017002
9	214.30	0.0312	0.000	0.03660	-.0054030
10	258.32	0.0381	0.000	0.04400	-.0058988
11	299.86	0.0504	0.000	0.05098	-.0005774
12	340.23	0.0661	0.000	0.05776	0.0083391
13	426.32	0.0780	0.000	0.07223	0.0057747
14	522.37	0.0900	0.000	0.08836	0.0016371
15	610.24	0.1000	0.000	0.10313	-.0031258
16	688.33	0.1168	0.000	0.11625	0.0005540
17	757.00	0.1254	0.000	0.12778	-.0023846
18	835.62	0.1349	35.621	0.13615	-.0012459
19	908.23	0.1400	108.229	0.13846	0.0015364
20	994.33	0.1420	194.327	0.14121	0.0007881
21	1081.01	0.1430	281.006	0.14398	-.0009788

#### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

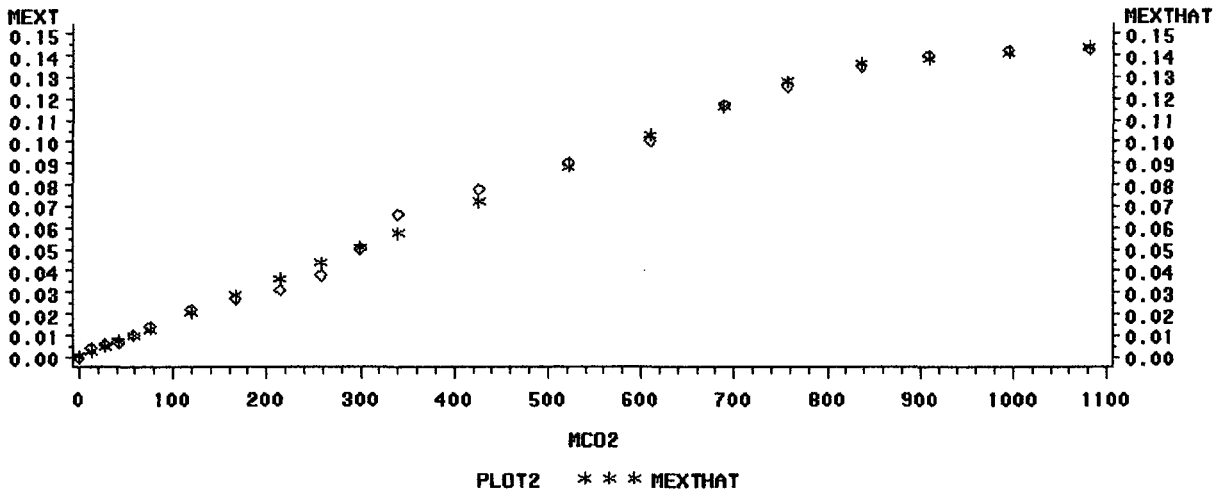
Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.000606	0.000168	-0.000136	800.000000	0.000200
1	0.000608	0.000168	-0.000136	800.530583	0.000200
2	0.000607	0.000168	-0.000136	800.675839	0.000200
3	0.000606	0.000168	-0.000136	800.951452	0.000200
4	0.000606	0.000168	-0.000136	800.949317	0.000200

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	0.0006057	0.001252540	-0.00203689	0.00324833
B1	0.0001680	0.000003446	0.00016069	0.00017523

B2        -0.0001365    0.000018948    -0.00017647    -0.00009652  
 KNOT1   800.9493166   28.693015574   740.41270209   861.48593106

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**



**Figura 9.10.** Gráfico de ajuste (120 bar; 20 °C; 1,20 g/min).

**9.2.11. Condições experimentais: 150 bar; 40 °C; 0,94 gCO<sub>2</sub>/min**

**a) Dados experimentais e dados de ajuste**

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.000	0.0000	0.000	-0.00374	0.0037443
2	9.043	0.0013	0.000	-0.00122	0.0025200
3	18.287	0.0020	0.000	0.00136	0.0006397
4	27.989	0.0030	0.000	0.00407	-.0010685
5	37.500	0.0044	0.000	0.00672	-.0023234
6	46.930	0.0058	0.000	0.00936	-.0035556
7	77.100	0.0108	0.000	0.01778	-.0069772
8	104.250	0.0200	0.000	0.02536	-.0053557
9	130.990	0.0315	0.000	0.03282	-.0013199
10	158.920	0.0430	0.000	0.04062	0.0023838
11	193.780	0.0580	0.000	0.05035	0.0076531
12	244.320	0.0691	0.000	0.06445	0.0046456
13	300.820	0.0849	0.000	0.08023	0.0046743
14	361.960	0.0990	0.000	0.09729	0.0017079
15	423.997	0.1134	0.000	0.11461	-.0012089
16	485.470	0.1256	0.000	0.13177	-.0061683
17	535.600	0.1398	24.600	0.14128	-.0014791

18	586.812	0.1476	75.812	0.14624	0.0013569
19	639.223	0.1530	128.223	0.15132	0.0016766
20	693.100	0.1550	182.100	0.15655	-0.0015457

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.003743	0.000279	-0.000182	511.000000	0.000278
1	-0.003740	0.000279	-0.000182	511.425776	0.000278
2	-0.003742	0.000279	-0.000183	511.558917	0.000278
3	-0.003743	0.000279	-0.000182	511.063102	0.000278
4	-0.003743	0.000279	-0.000182	511.067321	0.000278

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0037435
B1	0.0002791	0.000006869	0.00026457	0.00029369
B2	-0.0001823	0.000036195	-0.00025899	-0.00010553
KNOT1	511.0673215	27.131007058	453.55244165	568.58220127

### c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

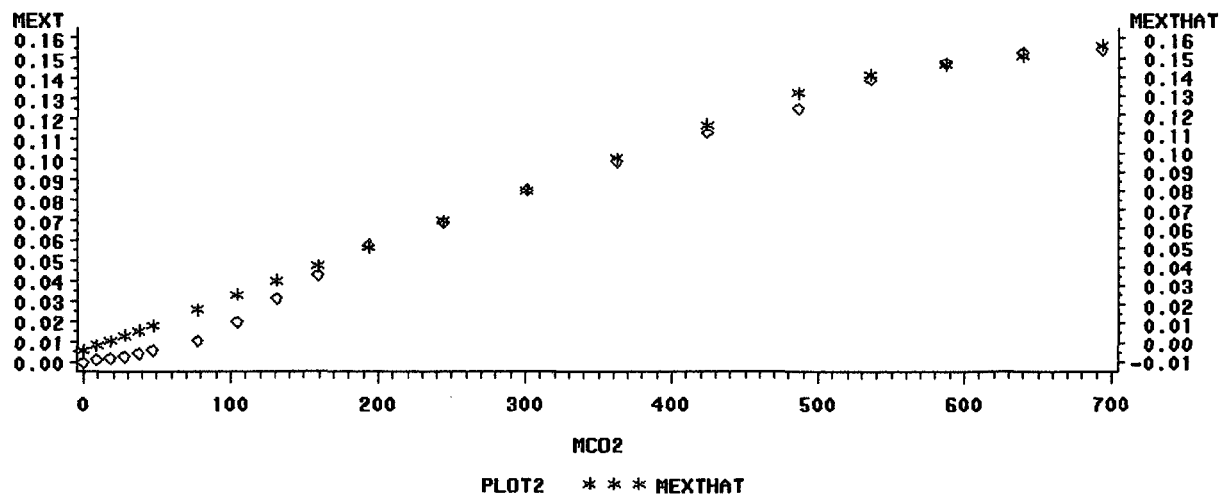


Figura 9.11. Gráfico de ajuste (150 bar; 40 °C; 0,94 g/min).

### 9.2.12. Condições experimentais: 150 bar; 40 °C; 1,30 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.00000	0.00	-0.00132	0.0013244
2	18.14	0.00240	0.00	0.00202	0.0003823
3	35.71	0.00384	0.00	0.00525	-.0014148
4	52.46	0.00464	0.00	0.00834	-.0037007
5	61.99	0.00624	0.00	0.01010	-.0038564
6	74.80	0.00992	0.00	0.01246	-.0025365
7	114.68	0.02528	0.00	0.01980	0.0054762
8	153.37	0.03296	0.00	0.02693	0.0060277
9	189.18	0.03584	0.00	0.03353	0.0023101
10	228.10	0.04000	0.00	0.04070	-.0006999
11	309.30	0.05110	0.00	0.05566	-.0045559
12	389.14	0.07030	0.00	0.07037	-.0000653
13	466.64	0.08712	0.00	0.08465	0.0024724
14	547.00	0.10144	0.00	0.09945	0.0019872
15	625.90	0.11072	0.00	0.11399	-.0032690
16	703.76	0.11952	55.76	0.12262	-.0031049
17	787.50	0.12784	139.50	0.12948	-.0016395
18	863.65	0.13264	215.65	0.13571	-.0030728
19	933.54	0.13968	285.54	0.14143	-.0017536
20	1002.94	0.14784	354.94	0.14711	0.0007256
21	1070.98	0.15696	422.98	0.15268	0.0042761
22	1139.08	0.16240	491.08	0.15826	0.0041418
23	1208.00	0.16688	560.00	0.16390	0.0029803
24	1278.60	0.17184	630.60	0.16968	0.0021613
25	1349.02	0.17840	701.02	0.17544	0.0029570
26	1419.00	0.18336	771.00	0.18117	0.0021888
27	1486.50	0.18560	838.50	0.18670	-.0010965
28	1561.00	0.19088	913.00	0.19279	-.0019147
29	1637.43	0.19232	989.43	0.19905	-.0067309

#### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.001313	0.000184	-0.000102	648.000000	0.000291
1	-0.001292	0.000184	-0.000102	650.034385	0.000291
2	-0.001333	0.000184	-0.000102	649.550018	0.000291
3	-0.001313	0.000184	-0.000102	648.805697	0.000291

4 -0.001313 0.000184 -0.000102 648.807772 0.000291  
 NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0013133
B1	0.0001841	0.000004466	0.00017495	0.00019335
B2	-0.0001023	0.000005498	-0.00011367	-0.00009103
KNOT1	648.8077724	27.965000000	591.21323773	706.40230706

### c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

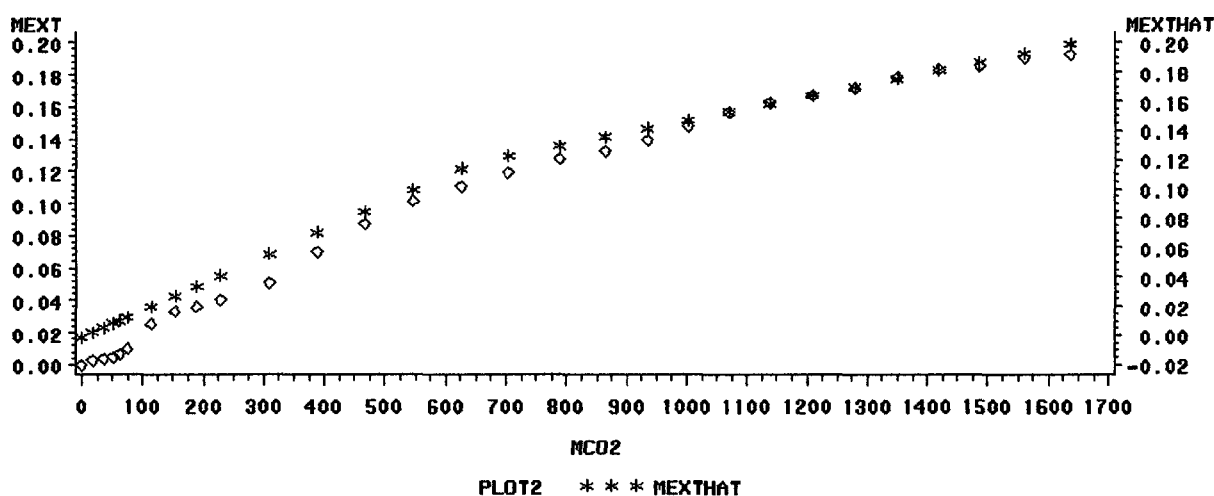


Figura 9.12. Gráfico de ajuste (150 bar; 40 °C; 1,30 g/min).

### 9.2.13. Condições experimentais: 200 bar; 20 °C; 1,10 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.000	0.00000	0.000	-0.00684	0.006837
2	9.950	0.00210	0.000	-0.00314	0.005243
3	20.300	0.00550	0.000	0.00070	0.004800
4	32.900	0.00900	0.000	0.00538	0.003622
5	44.010	0.01530	0.000	0.00950	0.005797
6	54.630	0.01730	0.000	0.01345	0.003853
7	89.810	0.02192	0.000	0.02651	-0.004589
8	120.400	0.02840	0.000	0.03787	-0.009466
9	157.000	0.03580	0.000	0.05146	-0.015656

10	189.000	0.05030	0.000	0.06334	-0.013037
11	257.000	0.08900	0.000	0.08858	0.000415
12	323.120	0.11350	0.000	0.11313	0.000366
13	388.590	0.13980	0.000	0.13744	0.002357
14	459.380	0.16830	0.000	0.16373	0.004574
15	524.810	0.19400	0.000	0.18802	0.005980
16	585.200	0.20920	0.000	0.21044	-0.001242
17	650.200	0.21610	62.200	0.21813	-0.002032
18	729.600	0.22880	141.600	0.22662	0.002178
19	812.602	0.23820	224.602	0.23550	0.002703
20	880.000	0.24000	292.000	0.24270	-0.002703

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.006826	0.000371	-0.000265	588.000000	0.000773
1	-0.006826	0.000371	-0.000265	588.914022	0.000772
2	-0.006826	0.000371	-0.000265	588.913488	0.000772

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	-0.0068264	0.002545295	-0.01222215	-0.00143063
B1	0.0003712	0.000009144	0.00035181	0.00039058
B2	-0.0002652	0.000041211	-0.00035252	-0.00017779
KNOT1	588.9134880	33.693420963	517.48698130	660.33999467

### c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

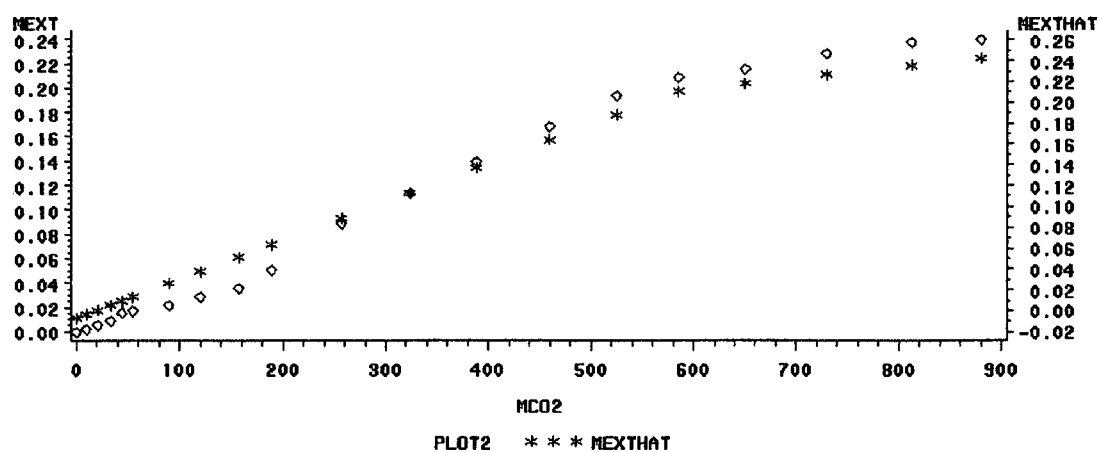


Figura 9.13. Gráfico de ajuste (200 bar; 20 °C; 1,10 g/min).



### 9.2.14. Condições experimentais: 200 bar; 20 °C; 0,88 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.00000	0.00	-0.00603	0.006032
2	6.90	0.00230	0.00	-0.00242	0.004723
3	15.30	0.00600	0.00	0.00197	0.004028
4	23.42	0.00890	0.00	0.00622	0.002680
5	31.89	0.01520	0.00	0.01065	0.004548
6	40.80	0.01750	0.00	0.01531	0.002187
7	63.70	0.02260	0.00	0.02729	-0.004694
8	81.40	0.02860	0.00	0.03655	-0.007954
9	102.80	0.03600	0.00	0.04775	-0.011750
10	129.05	0.05050	0.00	0.06148	-0.010983
11	177.04	0.09010	0.00	0.08659	0.003510
12	223.50	0.11150	0.00	0.11090	0.000603
13	275.90	0.14020	0.00	0.13831	0.001889
14	329.02	0.16710	0.00	0.16610	0.000998
15	376.32	0.19500	0.00	0.19085	0.004152
16	452.51	0.20900	50.51	0.20895	0.000052
17	526.38	0.21575	124.38	0.21577	-0.000021

#### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.012059	0.001046	-0.000950	402.000000	0.195440
1	-0.006030	0.000523	-0.000432	402.132331	0.000486
2	-0.006030	0.000523	-0.000432	402.198534	0.000486
3	-0.006030	0.000523	-0.000432	402.264812	0.000486
4	-0.006030	0.000523	-0.000432	402.264812	0.000486

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0060295
B1	0.0005231	0.000000000	0.00052313	0.00052313
B2	-0.0004318	0.000103690	-0.00065415	-0.00020936
KNOT1	402.2648119	25.737801780	347.06284721	457.46677656

c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

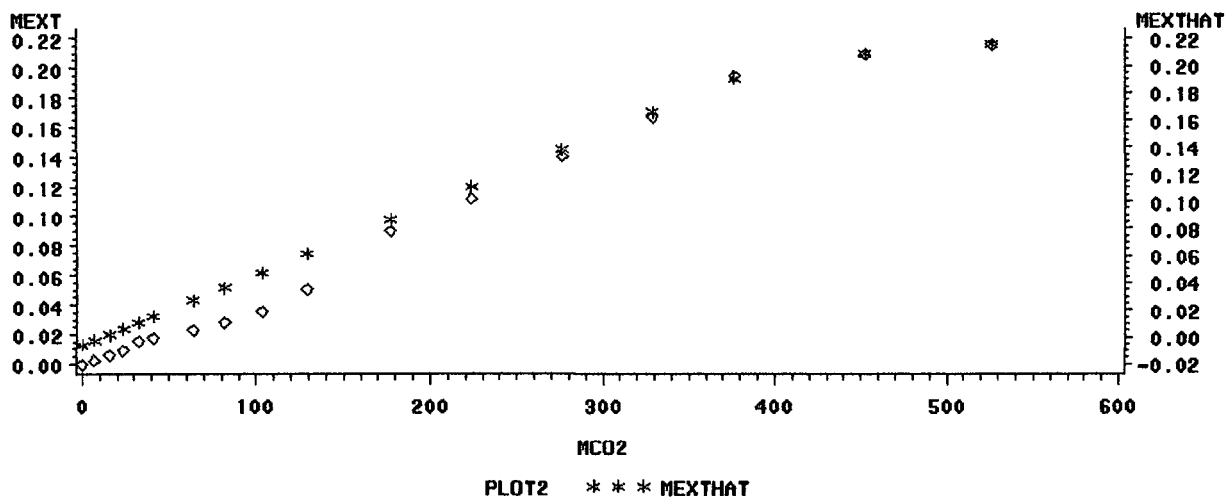


Figura 9.14. Gráfico de ajuste (200 bar; 20 °C; 0,88 g/min).

9.2.15. Condições experimentais: 200 bar; 30 °C; 1,20 gCO<sub>2</sub>/min

a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.00	-0.00479	0.004787
2	12.90	0.0053	0.00	0.00034	0.004957
3	27.60	0.0084	0.00	0.00619	0.002211
4	42.26	0.0102	0.00	0.01202	-0.001819
5	58.33	0.0137	0.00	0.01841	-0.004709
6	75.62	0.0217	0.00	0.02528	-0.003585
7	120.36	0.0553	0.00	0.04308	0.012224
8	167.27	0.0721	0.00	0.06173	0.010370
9	214.30	0.0784	0.00	0.08043	-0.002032
10	258.30	0.0875	0.00	0.09793	-0.010429
11	299.90	0.0994	0.00	0.11447	-0.015072
12	340.00	0.1190	0.00	0.13042	-0.011418
13	426.00	0.1558	0.00	0.16462	-0.008817
14	522.40	0.2219	0.00	0.20295	0.018948
15	610.30	0.2422	0.00	0.23791	0.004294
16	688.30	0.2615	28.30	0.26314	-0.001642
17	757.23	0.2797	97.23	0.27647	0.003229
18	835.61	0.2902	175.61	0.29163	-0.001426
19	908.23	0.3056	248.23	0.30567	-0.000069

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.004776	0.000398	-0.000205	660.000000	0.001289
1	-0.004772	0.000398	-0.000205	660.498813	0.001289
2	-0.004742	0.000398	-0.000204	659.685445	0.001289
3	-0.004776	0.000398	-0.000205	660.619697	0.001288
4	-0.004776	0.000398	-0.000205	660.625446	0.001288

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0047761
B1	0.0003976	0.000012766	0.00037037	0.00042479
B2	-0.0002047	0.000057568	-0.00032739	-0.00008198
KNOT1	660.6254464	53.183704274	547.26749509	773.98339778

### c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

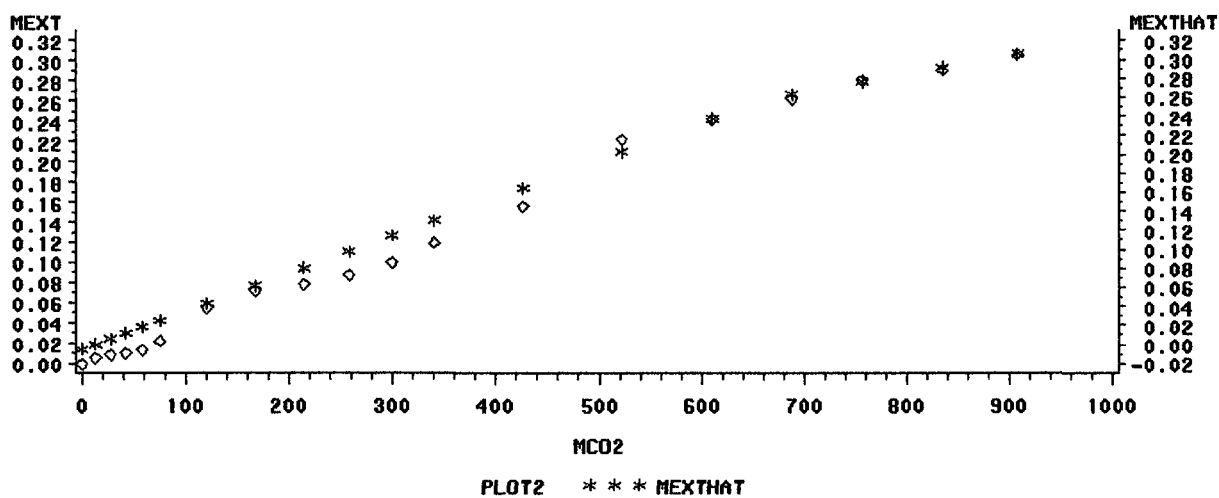


Figura 9.15. Gráfico de ajuste (200 bar; 30 °C; 1,20 g/min).

### 9.2.16. Condições experimentais: 200 bar; 30 °C; 0,90 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.000	0.00000	0.000	-0.00017	0.000165
2	10.040	0.00453	0.000	0.00461	-0.000077
3	19.269	0.00727	0.000	0.00900	-0.001733
4	25.957	0.00887	0.000	0.01218	-0.003313
5	36.745	0.01180	0.000	0.01731	-0.005511
6	48.265	0.01867	0.000	0.02279	-0.004123
7	80.233	0.04800	0.000	0.03799	0.010006
8	106.321	0.06227	0.000	0.05040	0.011866
9	125.633	0.06780	0.000	0.05959	0.008214
10	159.623	0.07567	0.000	0.07575	-0.000085
11	192.000	0.08620	0.000	0.09115	-0.004950
12	250.322	0.10313	0.000	0.11889	-0.015754
13	332.015	0.14833	0.000	0.15774	-0.009408
14	365.222	0.18587	0.000	0.17353	0.012332
15	433.210	0.20987	0.000	0.20587	0.003997
16	480.230	0.22647	0.000	0.22823	-0.001765
17	533.460	0.24233	37.460	0.24275	-0.000416
18	580.241	0.25133	84.241	0.25151	-0.000180
19	642.000	0.26540	146.000	0.26308	0.002318
20	690.230	0.27053	194.230	0.27212	-0.001584

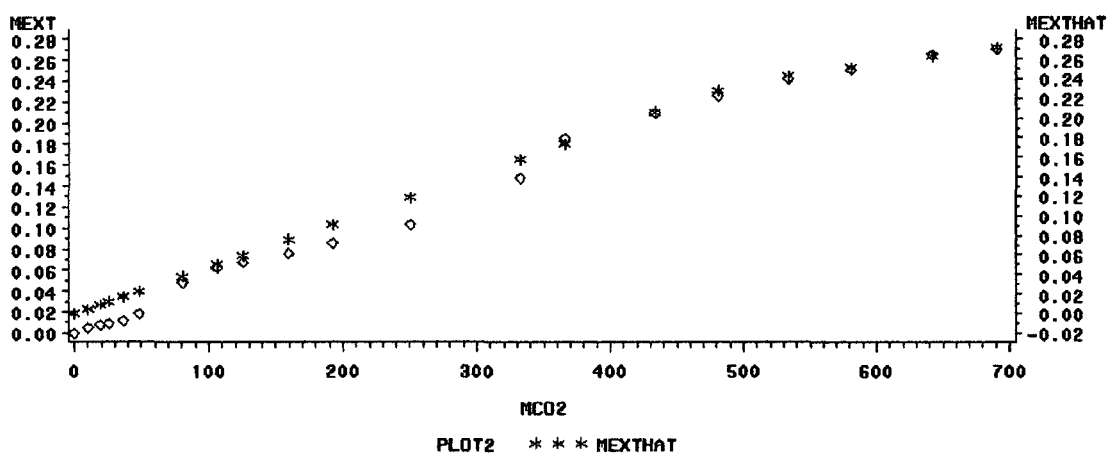
#### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
1	-0.000141	0.000475	-0.000291	497.319131	0.000910
2	-0.000140	0.000475	-0.000291	497.559956	0.000910
3	-0.000154	0.000475	-0.000289	496.720261	0.000910
4	-0.000154	0.000475	-0.000289	496.732419	0.000910
5	-0.000154	0.000475	-0.000289	496.732273	0.000910

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0001538
B1	0.0004755	0.000010699	0.00045291	0.00049805
B2	-0.0002893	0.000062328	-0.00042077	-0.00015777
KNOT1	496.7322732	31.111531639	431.09306592	562.37148048

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**



**Figura 9.16.** Gráfico de ajuste (200 bar; 30 °C; 0,90 g/min).

**9.2.17. Condições experimentais: 120 bar; 30 °C; 0,90 gCO<sub>2</sub>/min**

**a) Dados experimentais e dados de ajuste**

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.0	0.00000	0.0	0.00102	-0.001021
2	9.1	0.00181	0.0	0.00369	-0.001878
3	27.3	0.00457	0.0	0.00902	-0.004450
4	54.6	0.00848	0.0	0.01702	-0.008545
5	91.0	0.03924	0.0	0.02769	0.011550
6	136.5	0.04552	0.0	0.04102	0.004503
7	209.3	0.07248	0.0	0.06235	0.010121
8	309.4	0.08124	0.0	0.09169	-0.010450
9	436.8	0.09143	116.8	0.09710	-0.005674
10	591.5	0.09981	271.5	0.10016	-0.000349
11	773.5	0.10648	453.5	0.10375	0.002721
12	982.8	0.11286	662.8	0.10789	0.004967

13	1219.4	0.11562	899.4	0.11256	0.003054
14	1483.3	0.11743	1163.3	0.11778	-0.000351
15	1774.5	0.11933	1454.5	0.12353	-0.004199

**b) Regressão não linear**

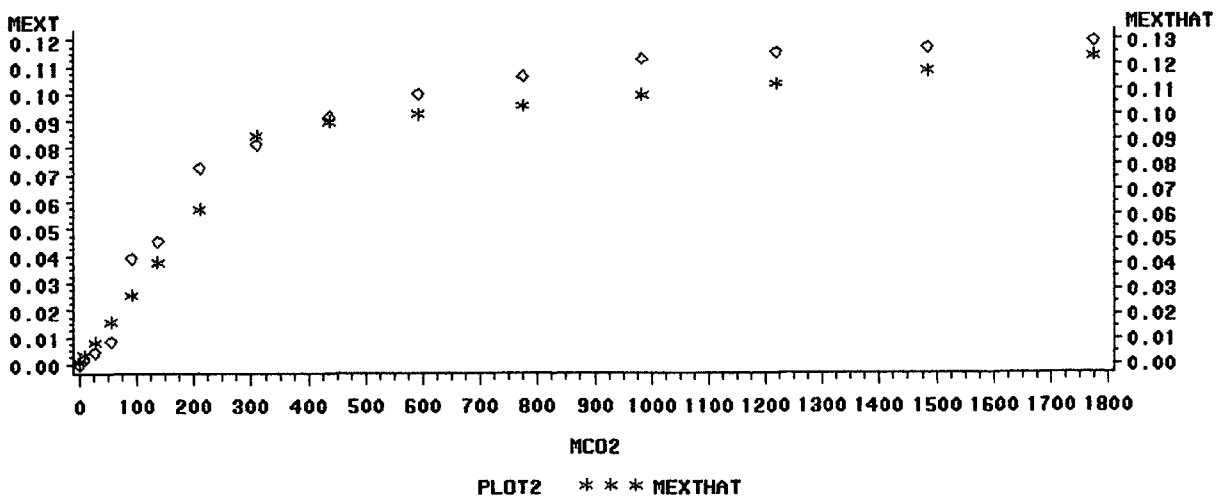
Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.001046	0.000293	-0.000273	320.000000	0.000555
1	0.001046	0.000293	-0.000273	320.742736	0.000554
2	0.001046	0.000293	-0.000273	320.742931	0.000554

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	0.0010461
B1	0.0002926	0.000006693	0.00027802	0.00030718
B2	-0.0002729	0.000001200	-0.00027554	-0.00027031
KNOT1	320.7429307	23.554924753	269.42108280	372.06477850

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**



**Figura 9.17.** Gráfico de ajuste (120 bar; 30 °C; 0,9 g/min).

### 9.2.18. Condições experimentais: 150 bar; 20 °C; 0,94 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.000	0.00000	0.000	-0.00404	0.0040438
2	9.043	0.00140	0.000	-0.00132	0.0027216
3	18.287	0.00216	0.000	0.00147	0.0006909
4	27.989	0.00324	0.000	0.00439	-0.0011540
5	37.500	0.00475	0.000	0.00726	-0.0025092
6	46.930	0.00626	0.000	0.01010	-0.0038401
7	77.100	0.01166	0.000	0.01920	-0.0075354
8	104.250	0.02160	0.000	0.02738	-0.0057842
9	130.990	0.03402	0.000	0.03545	-0.0014255
10	158.920	0.04644	0.000	0.04387	0.0025746
11	193.780	0.06264	0.000	0.05437	0.0082654
12	244.320	0.07463	0.000	0.06961	0.0050172
13	300.820	0.09169	0.000	0.08664	0.0050483
14	361.960	0.10692	0.000	0.10508	0.0018445
15	423.997	0.12247	0.000	0.12378	-0.0013056
16	485.470	0.13565	0.000	0.14231	-0.0066617
17	535.600	0.15098	24.600	0.15258	-0.0015975
18	586.812	0.15941	75.812	0.15794	0.0014654
19	639.223	0.16524	128.223	0.16343	0.0018108
20	693.100	0.16740	182.100	0.16907	-0.0016693

#### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.003743	0.000307	-0.000182	511.000000	0.000470
1	-0.003944	0.000300	-0.000212	525.714811	0.000333
2	-0.003902	0.000300	-0.000193	512.431853	0.000325
3	-0.003979	0.000301	-0.000195	514.033680	0.000325
4	-0.003999	0.000301	-0.000194	512.267285	0.000325
5	-0.004043	0.000301	-0.000197	510.102787	0.000325
6	-0.004043	0.000301	-0.000197	510.868801	0.000325
7	-0.004043	0.000301	-0.000197	511.067244	0.000325
8	-0.004043	0.000301	-0.000197	511.067244	0.000325

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	-0.0040429	0.000625568	-0.00536277	-0.00272312
B1	0.0003015	0.000000000	0.00030146	0.00030146
B2	-0.0001968	0.000042323	-0.00028614	-0.00010755
KNOT1	511.0672441	26.255329935	455.67366645	566.46082177

### c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

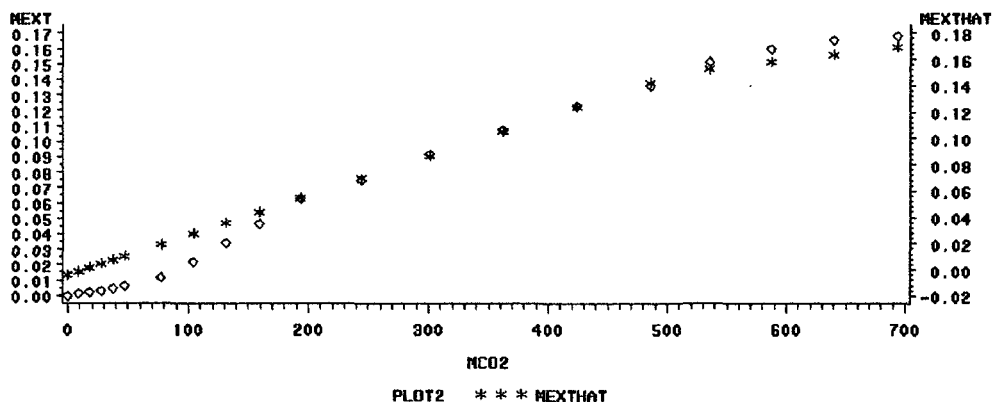


Figura 9.18. Gráfico de ajuste (150 bar; 20 °C; 0,94 g/min).

## 9.3. RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA OBTIDOS PARA O SISTEMA OLEORESINA DE CALÊNDULA/CO<sub>2</sub>

### 9.3.1. Condições experimentais: 120 bar; 26 °C; 1,10 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.000	0.00621	-0.006211
2	12.92	0.0280	0.000	0.02139	0.006607
3	27.59	0.0413	0.000	0.03863	0.002669
4	42.26	0.0490	0.000	0.05587	-0.006872
5	58.33	0.0714	0.000	0.07475	-0.003347
6	75.62	0.0980	0.000	0.09507	0.002930
7	120.37	0.1568	0.000	0.14765	0.009154
8	167.27	0.1890	0.000	0.20276	-0.013756



9	214.30	0.2300	0.000	0.25803	-0.028026
10	258.32	0.2850	0.000	0.30975	-0.024750
11	299.86	0.3528	0.000	0.35856	-0.005756
12	340.23	0.4627	0.000	0.40600	0.056702
13	426.32	0.5460	0.000	0.50716	0.038842
14	522.37	0.6300	0.000	0.62002	0.009980
15	610.24	0.7000	0.000	0.72327	-0.023267
16	688.33	0.8176	0.000	0.81503	0.002574
17	757.00	0.8778	0.000	0.89572	-0.017924
18	835.62	0.9443	36.621	0.95322	-0.008915
19	908.23	0.9800	109.229	0.96936	0.010641
20	994.33	0.9940	195.327	0.98850	0.005499
21	1081.01	1.0010	282.006	1.00777	-0.006773

### b) Regressão não linear

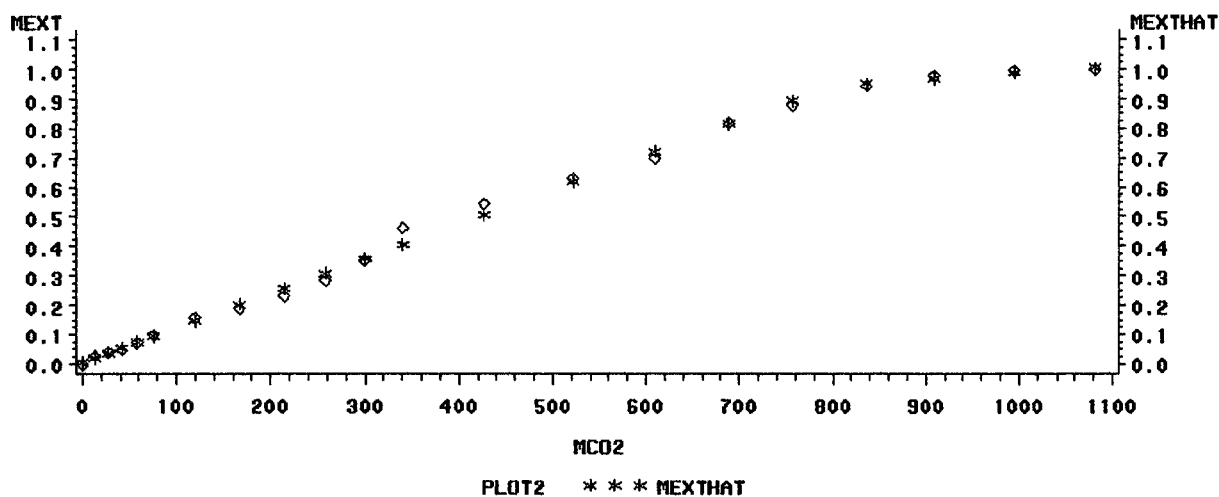
Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.000551	0.001064	-0.000846	88.000000	3.470416
1	0.005079	0.001187	-0.000208	148.359405	0.071722
2	0.005284	0.001156	-0.000179	200.231785	0.066949
3	0.004419	0.001212	-0.000269	562.899946	0.048040
4	0.004602	0.001209	-0.000247	528.981007	0.047391
5	0.004657	0.001207	-0.000240	519.710867	0.047353
6	0.002235	0.001229	-0.000564	672.901124	0.021389
7	0.002100	0.001226	-0.000585	657.259484	0.016041
8	0.001952	0.001226	-0.000607	643.655870	0.014174
9	0.001918	0.001226	-0.000612	638.724572	0.014140
10	0.001917	0.001226	-0.000612	638.524083	0.014140
11	0.002897	0.001208	-0.000668	725.445812	0.013991
12	0.003645	0.001191	-0.000829	771.483350	0.009180
13	0.003554	0.001191	-0.000845	765.708436	0.008681
14	0.003556	0.001192	-0.000857	762.863902	0.008647
15	0.003901	0.001193	-0.000895	766.070956	0.008598
16	0.005796	0.001184	-0.000960	780.391298	0.008474
17	0.006250	0.001175	-0.000955	800.679345	0.007826
18	0.006250	0.001175	-0.000955	799.506679	0.007822
19	0.006250	0.001175	-0.000955	799.618955	0.007822
20	0.006250	0.001175	-0.000955	799.618955	0.007822

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	0.0062500
B1	0.0011748	0.000000000	0.00117481	0.00117481

B2        -0.0009546    0.000110025    -0.00118570    -0.00072340  
 KNOT1    799.6189554    25.919191479    745.16511452    854.07279619

**c) Gráfico de ajuste (curvas de extração e retas ajustadas)**



**Figura 9.19.** Gráfico de ajuste (120 bar; 26 °C; 1,10 g/min).

**9.3.2. Condições experimentais: 120 bar; 30 °C; 1,10 gCO<sub>2</sub>/min**

**a) Dados experimentais e dados de ajuste**

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.000	0.00392	-0.003920
2	12.92	0.0250	0.000	0.01674	0.008261
3	27.59	0.0350	0.000	0.03129	0.003707
4	42.26	0.0410	0.000	0.04585	-0.004851
5	58.33	0.0610	0.000	0.06179	-0.000787
6	75.62	0.0820	0.000	0.07895	0.003053
7	120.37	0.1320	0.000	0.12334	0.008662
8	167.27	0.1575	0.000	0.16987	-0.012370
9	214.30	0.1930	0.000	0.21654	-0.023536
10	258.32	0.2380	0.000	0.26021	-0.022209
11	299.86	0.2940	0.000	0.30142	-0.007417
12	340.23	0.3851	0.000	0.34147	0.043626
13	426.32	0.4550	0.000	0.42689	0.028113
14	522.37	0.5300	0.000	0.52218	0.007820
15	610.24	0.5830	0.000	0.60936	-0.026355
16	688.33	0.6810	0.000	0.68683	-0.005830
17	757.00	0.7325	7.002	0.75014	-0.017636
18	835.62	0.7871	85.621	0.77390	0.013196
19	908.23	0.8169	158.229	0.79585	0.021045

20	994.33	0.8239	244.327	0.82188	0.002016
21	1081.01	0.8335	331.006	0.84809	-0.014589

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.003304	0.000993	-0.000683	750.000000	0.006105
1	0.005605	0.000981	-0.000801	804.041859	0.005561
2	0.005132	0.000982	-0.000802	794.622792	0.005422
3	0.005721	0.000979	-0.000795	795.290851	0.005419
4	0.005701	0.000980	-0.000790	795.155734	0.005417
5	0.005753	0.000980	-0.000790	795.559525	0.005416
6	0.005883	0.000979	-0.000804	798.886242	0.005409
7	0.005883	0.000979	-0.000804	798.849927	0.005408
8	0.005883	0.000979	-0.000804	798.817888	0.005408
9	0.005883	0.000979	-0.000804	798.817888	0.005408

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	0.0058833
B1	0.0009792	0.000000000	0.00097918	0.00097918
B2	-0.0008043	0.000095299	-0.00100447	-0.00060404
KNOT1	798.8178884	24.844028305	746.62286661	851.01291011

### c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

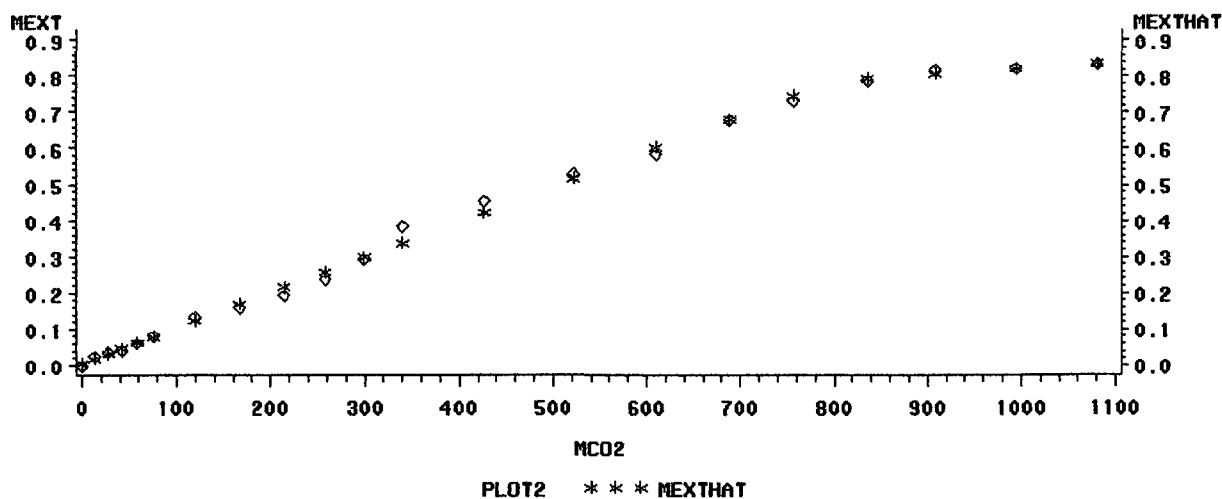


Figura 9.20. Gráfico de ajuste (120 bar; 30 °C; 1,10 g/min).

### 9.3.3. Condições experimentais: 120 bar; 40 °C; 1,10 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.000	0.00249	-0.002492
2	12.92	0.0200	0.000	0.01098	0.009016
3	27.59	0.0230	0.000	0.02063	0.002374
4	42.26	0.0280	0.000	0.03027	-0.002270
5	58.33	0.0410	0.000	0.04083	0.000172
6	75.62	0.0548	0.000	0.05220	0.002604
7	120.37	0.0875	0.000	0.08160	0.005896
8	167.27	0.0990	0.000	0.11243	-0.013430
9	214.30	0.1300	0.000	0.14335	-0.013346
10	258.32	0.1592	0.000	0.17228	-0.013078
11	299.86	0.1962	0.000	0.19958	-0.003378
12	340.23	0.2440	0.000	0.22611	0.017886
13	426.32	0.2993	0.000	0.28270	0.016602
14	522.37	0.3532	0.000	0.34583	0.007372
15	610.24	0.3902	0.000	0.40358	-0.013380
16	688.33	0.4540	0.000	0.45491	-0.000905
17	757.00	0.4823	5.002	0.49780	-0.015500
18	835.62	0.5243	83.621	0.51421	0.010090
19	908.23	0.5439	156.229	0.52937	0.014534
20	994.33	0.5491	242.327	0.54734	0.001763
21	1081.01	0.5549	329.006	0.56543	-0.010529

#### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.000551	0.000967	-0.000931	700.000000	0.279387
1	0.002778	0.000655	-0.000471	737.277998	0.002965
2	0.002748	0.000655	-0.000463	750.996230	0.002297
3	0.002530	0.000657	-0.000449	751.243310	0.002180
4	0.002530	0.000657	-0.000449	752.815679	0.002178
5	0.002530	0.000657	-0.000449	752.815815	0.002178

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	0.0025295
B1	0.0006570	0.000010603	0.00063474	0.00067930

B2        -0.0004492    0.000044037    -0.00054170    -0.00035667  
 KNOT1    752.8158149    23.348278163    703.76322687    801.86840302

c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

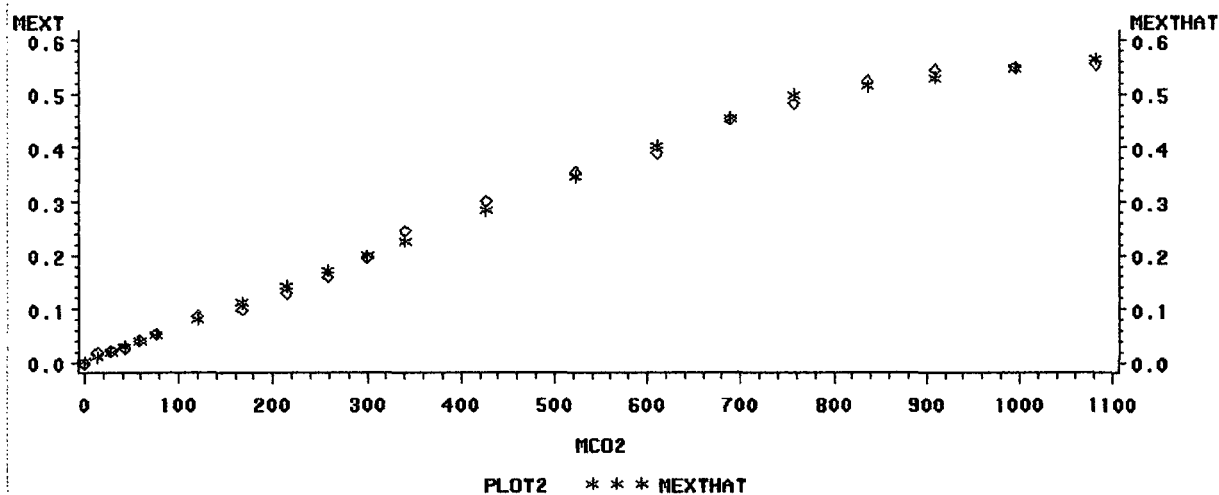


Figura 9.21. Gráfico de ajuste (120 bar; 40 °C; 1,10 g/min).

9.3.4. Condições experimentais: 150 bar; 26°C; 1,10 gCO<sub>2</sub>/min

a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.00	0.01893	-0.018934
2	12.90	0.0019	0.00	0.03369	-0.031787
3	27.60	0.0025	0.00	0.05050	-0.047999
4	42.26	0.0540	0.00	0.06726	-0.013264
5	58.33	0.0761	0.00	0.08564	-0.009543
6	75.62	0.1078	0.00	0.10542	0.002383
7	120.36	0.1825	0.00	0.15658	0.025917
8	167.27	0.2210	0.00	0.21023	0.010768
9	214.30	0.2816	0.00	0.26402	0.017582
10	258.30	0.3507	0.00	0.31434	0.036362
11	299.90	0.3805	0.00	0.36191	0.018586
12	340.00	0.4704	0.00	0.40777	0.062626
13	426.00	0.5414	0.00	0.50613	0.035272
14	522.40	0.6169	0.00	0.61638	0.000524
15	610.30	0.6743	0.00	0.71690	-0.042603
16	688.30	0.7600	0.00	0.80611	-0.046107
17	757.23	0.8682	17.23	0.87188	-0.003684
18	835.61	0.9103	95.61	0.90214	0.008165

19 908.23 0.9259 168.23 0.93016 -0.004263

**b) Regressão não linear**

Non-Linear Least Squares DUD Initialization Dependent Variable MEXT

DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.025454	0.001346	-0.000928	688.000000	0.057305
1	0.018930	0.001144	-0.000758	734.747685	0.015965
2	0.018930	0.001144	-0.000758	739.519210	0.015916
3	0.018934	0.001144	-0.000761	740.696013	0.015915
4	0.018961	0.001144	-0.000760	740.418722	0.015915
5	0.018943	0.001144	-0.000760	740.385674	0.015915
6	0.018956	0.001144	-0.000759	740.432765	0.015915
7	0.018956	0.001144	-0.000759	740.430804	0.015915

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	0.0189557
B1	0.0011435	0.000037866	0.00106279	0.00122421
B2	-0.0007593	0.000307338	-0.00141441	-0.00010426
KNOT1	740.4308036	52.331056987	628.89022005	851.97138722

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**

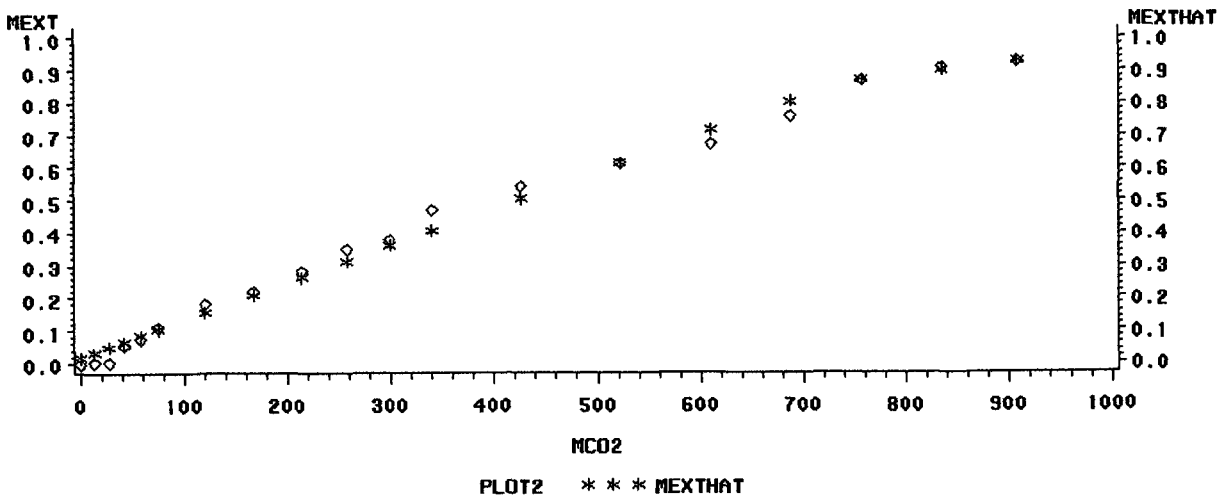


Figura 9.22. Gráfico de ajuste (150 bar; 26 °C; 1,10 g/min).

### 9.3.5. Condições experimentais: 150 bar; 30 °C; 1,10 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.00000	0.00	-0.02068	0.020683
2	12.90	0.00403	0.00	-0.01275	0.016779
3	27.60	0.00651	0.00	-0.00371	0.010218
4	42.26	0.00992	0.00	0.00531	0.004611
5	58.33	0.01519	0.00	0.01519	-0.000003
6	75.62	0.01860	0.00	0.02583	-0.007227
7	120.36	0.03271	0.00	0.05334	-0.020634
8	167.27	0.05810	0.00	0.08220	-0.024096
9	214.30	0.08210	0.00	0.11112	-0.029022
10	258.30	0.11833	0.00	0.13818	-0.019854
11	299.90	0.17220	0.00	0.16377	0.008430
12	340.00	0.20200	0.00	0.18843	0.013567
13	426.00	0.26443	0.00	0.24133	0.023103
14	522.40	0.31031	0.00	0.30062	0.009692
15	610.30	0.35526	0.00	0.35468	0.000580
16	688.30	0.39556	0.00	0.40265	-0.007094
17	757.23	0.43679	10.23	0.44157	-0.004775
18	835.61	0.46066	88.61	0.46308	-0.002417
19	908.23	0.48298	161.23	0.48301	-0.000028
20	980.00	0.51026	233.00	0.50271	0.007555
21	1060.00	0.52793	313.00	0.52466	0.003268
22	1136.20	0.54405	389.20	0.54557	-0.001525
23	1215.00	0.57296	468.00	0.56720	0.005758
24	1275.00	0.58435	528.00	0.58367	0.000681
25	1350.00	0.59600	603.00	0.60425	-0.008253

#### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.025454	0.001346	-0.000928	698.000000	3.504778
1	-0.020612	0.000615	-0.000343	719.996616	0.005286
2	-0.020604	0.000614	-0.000342	732.534212	0.004596
3	-0.020656	0.000615	-0.000341	747.453880	0.004264
4	-0.020656	0.000615	-0.000341	747.632258	0.004264
5	-0.020656	0.000615	-0.000341	747.629344	0.004264

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0206560
B1	0.0006149	0.000014496	0.00058480	0.00064493
B2	-0.0003407	0.000028169	-0.00039908	-0.00028224
KNOT1	747.6293443	34.268237632	676.56193524	818.69675328

c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

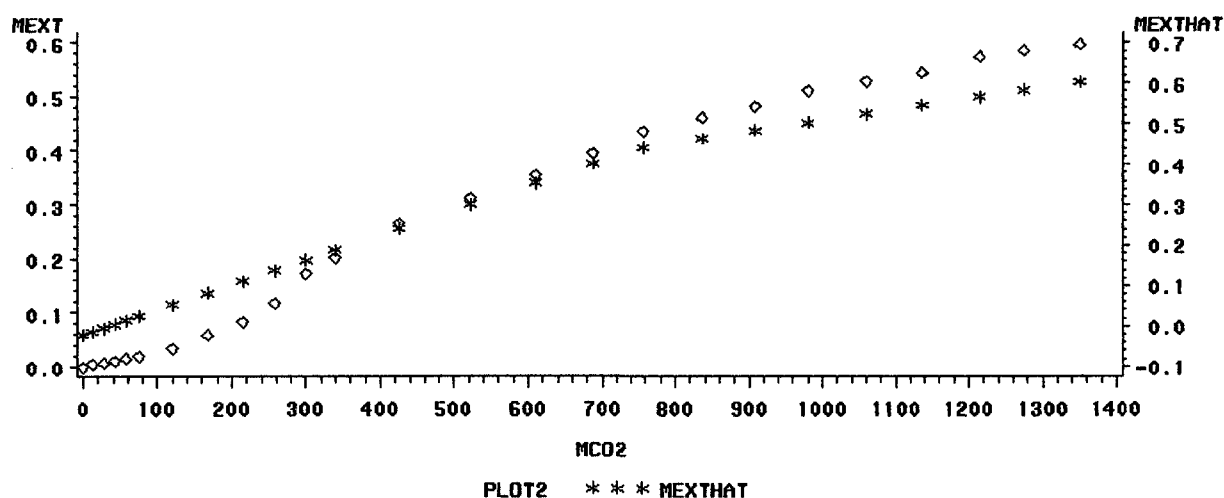


Figura 9.23. Gráfico de ajuste (150 bar; 30 °C; 1,10 g/min).

9.3.6. Condições experimentais: 150 bar; 30 °C; 1,30 gCO<sub>2</sub>/min

a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.00000	0.000	-0.00203	0.002033
2	18.14	0.00825	0.000	0.00841	-0.000156
3	35.70	0.01320	0.000	0.01851	-0.005307
4	52.45	0.01595	0.000	0.02814	-0.012193
5	61.98	0.02145	0.000	0.03362	-0.012173
6	74.85	0.03410	0.000	0.04103	-0.006926
7	114.68	0.08690	0.000	0.06394	0.022961
8	153.37	0.11330	0.000	0.08620	0.027099
9	189.18	0.12320	0.000	0.10680	0.016397
10	227.97	0.13750	0.000	0.12912	0.008382
11	309.35	0.15620	0.000	0.17594	-0.019736
12	389.14	0.18700	0.000	0.22184	-0.034836



13	466.64	0.24475	0.000	0.26642	-0.021675
14	546.04	0.32870	0.000	0.31210	0.016599
15	625.50	0.38060	0.000	0.35782	0.022784
16	703.64	0.41085	0.000	0.40277	0.008084
17	787.38	0.43945	0.000	0.45094	-0.011493
18	863.51	0.45595	72.510	0.47255	-0.016598
19	933.45	0.48015	142.445	0.49138	-0.011227
20	1002.93	0.50820	211.934	0.51009	-0.001886
21	1070.98	0.53955	279.976	0.52841	0.011144
22	1138.59	0.55825	347.594	0.54661	0.011639
23	1207.79	0.57365	416.789	0.56524	0.008409
24	1278.63	0.59070	487.634	0.58432	0.006385
25	1349.02	0.61325	558.022	0.60327	0.009984
26	1418.35	0.63030	627.350	0.62193	0.008368
27	1486.51	0.63800	695.513	0.64028	-0.002284
28	1560.25	0.65615	769.254	0.66014	-0.003988
29	1637.32	0.66110	846.322	0.68089	-0.019787

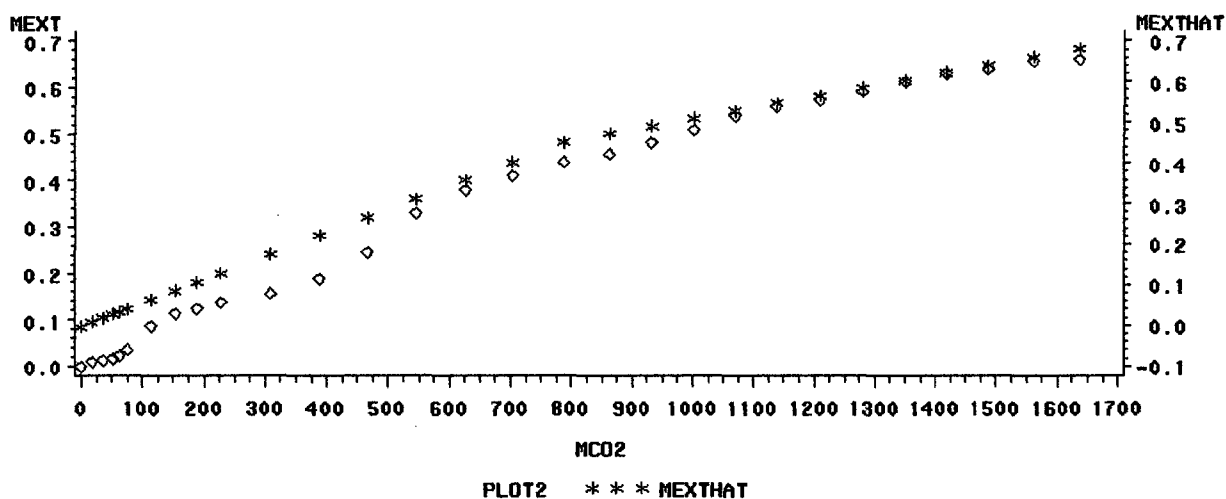
### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.025454	0.001346	-0.000928	429.000000	1.798665
1	0.004619	0.000512	-0.000190	528.769707	0.083244
2	0.005009	0.000510	-0.000190	609.520641	0.057914
3	0.001964	0.000543	-0.000256	976.517336	0.019960
4	0.001727	0.000544	-0.000255	972.082741	0.019949
5	0.011561	0.000507	-0.000233	1010.555718	0.012719
6	0.003488	0.000515	-0.000251	951.648334	0.012556
7	-0.009024	0.000565	-0.000304	797.492218	0.011831
8	-0.002412	0.000574	-0.000333	867.508179	0.008347
9	-0.0000739447	0.000570	-0.000308	836.247325	0.007335
10	0.001240	0.000568	-0.000303	827.812353	0.007051
11	-0.0000884825	0.000567	-0.000301	809.897498	0.006473
12	-0.001958	0.000575	-0.000308	790.368949	0.006413
13	-0.001880	0.000575	-0.000308	793.744873	0.006404
14	-0.002021	0.000575	-0.000306	791.389852	0.006401
15	-0.002021	0.000575	-0.000306	791.352799	0.006401
16	-0.002021	0.000575	-0.000306	791.352295	0.006401

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0020209
B1	0.0005752	0.000014752	0.00054490	0.00060554
B2	-0.0003061	0.000022373	-0.00035207	-0.00026010
KNOT1	791.3522950	39.115489037	710.94989150	871.75469850

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**



**Figura 9.24.** Gráfico de ajuste (150 bar; 30 °C; 1,30 g/min).

**9.3.7. Condições experimentais: 150 bar; 40 °C; 1,21 gCO<sub>2</sub>/min**

**a) Regressão linear**

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.000	0.05452	-0.054516
2	13.56	0.0168	0.000	0.06094	-0.044144
3	27.48	0.0330	0.000	0.06754	-0.034537
4	42.34	0.0472	0.000	0.07458	-0.027381
5	55.90	0.0606	0.000	0.08101	-0.020409
6	70.37	0.0764	0.000	0.08787	-0.011465
7	113.78	0.0920	0.000	0.10843	-0.016435
8	154.47	0.1079	0.000	0.12772	-0.019819
9	191.71	0.1333	0.000	0.14537	-0.012070
10	228.70	0.1502	0.000	0.16290	-0.012701
11	267.55	0.1785	0.000	0.18131	-0.002810
12	340.38	0.2061	0.000	0.21582	-0.009723
13	411.14	0.2452	0.000	0.24936	-0.004160
14	485.47	0.3676	0.000	0.28458	0.083018

15	556.85	0.3684	0.000	0.31841	0.049987
16	628.87	0.4049	0.000	0.35254	0.052356
17	697.84	0.4158	0.000	0.38523	0.030571
18	770.34	0.4599	0.000	0.41959	0.040312
19	920.01	0.5337	0.000	0.49052	0.043183
20	993.00	0.5729	0.000	0.52511	0.047793
21	1078.67	0.5996	0.000	0.56570	0.033895
22	1154.37	0.6309	0.000	0.60158	0.029318
23	1232.06	0.6571	0.000	0.63840	0.018699
24	1307.42	0.6866	0.000	0.67411	0.012488
25	1379.76	0.7077	0.000	0.70839	-0.000694
26	1442.36	0.7320	0.000	0.73806	-0.006062
27	1506.19	0.7599	0.000	0.76831	-0.008411
28	1565.81	0.7854	0.000	0.79657	-0.011166
29	1626.54	0.8141	0.000	0.82535	-0.011248
30	1687.39	0.8452	0.000	0.85418	-0.008984
31	1751.85	0.8820	0.000	0.88473	-0.002733
32	1808.96	0.9041	0.000	0.91180	-0.007698
33	1864.23	0.9303	0.000	0.93799	-0.007690
34	1939.93	0.9609	0.000	0.97387	-0.012967
35	2010.70	0.9958	0.000	1.00740	-0.011604
36	2087.12	1.0046	0.000	1.04362	-0.039018
37	2168.09	1.0379	0.000	1.08199	-0.044094
38	2248.87	1.1054	20.872	1.11458	-0.009176
39	2298.32	1.1219	70.323	1.12451	-0.002611
40	2386.30	1.1380	158.304	1.14219	-0.004185
41	2466.09	1.1485	238.091	1.15821	-0.009714
42	2544.53	1.1732	316.532	1.17397	-0.000772
43	2621.13	1.1891	393.127	1.18936	-0.000260
44	2695.96	1.1984	467.961	1.20439	-0.005993
45	2773.47	1.2049	545.469	1.21996	-0.015064
46	2856.30	1.2175	628.30	1.23660	-0.019104
47	2928.96	1.2349	700.96	1.25120	-0.016301
48	3001.46	1.2592	773.46	1.26577	-0.006566
49	3069.28	1.2740	841.28	1.27939	-0.005391
50	3138.55	1.2941	910.55	1.29330	0.000795
51	3206.36	1.3183	978.36	1.30693	0.011371
52	3272.80	1.3327	1044.80	1.32028	0.012425
53	3339.23	1.3481	1111.23	1.33362	0.014479
54	3402.44	1.3581	1174.44	1.34632	0.011780
55	3455.37	1.3642	1227.37	1.35695	0.007247
56	3522.49	1.3737	1294.49	1.37044	0.003263
57	3590.45	1.3967	1362.45	1.38409	0.012610
58	3658.70	1.4064	1430.70	1.39780	0.008600
59	3744.37	1.4181	1516.37	1.41501	0.003091
60	3834.79	1.4588	1606.79	1.43317	0.025625
61	3919.34	1.4855	1691.34	1.45016	0.035339
62	3988.17	1.4885	1760.17	1.46399	0.024513
63	4061.65	1.4989	1833.65	1.47875	0.020151
64	4131.36	1.5089	1903.36	1.49275	0.016148

65	4265.60	1.5212	2037.60	1.51972	0.001480
66	4405.61	1.5316	2177.61	1.54785	-0.016248
67	4549.33	1.5416	2321.33	1.57672	-0.035120
68	4702.52	1.5460	2474.52	1.60749	-0.061495

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization    Dependent Variable MEXT

DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.037069	0.000484	-0.000270	2248.000000	0.071228
1	0.055297	0.000472	-0.000273	2244.671705	0.044831
2	0.055375	0.000472	-0.000273	2244.524661	0.044831
3	0.055460	0.000472	-0.000273	2244.014668	0.044826
4	0.054134	0.000474	-0.000275	2233.337289	0.044780
5	0.054551	0.000474	-0.000273	2228.883820	0.044752
6	0.054551	0.000474	-0.000273	2228.794798	0.044752
7	0.054551	0.000474	-0.000273	2228.800683	0.044752

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	0.054551
B1	0.000474	0.000005831	0.0004622	0.0004855
B2	-0.000273	0.000009207	-0.0002914	-0.0002546
KNOT1	2228.800683	46.890378219	2135.1540156	2322.4473500

### c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

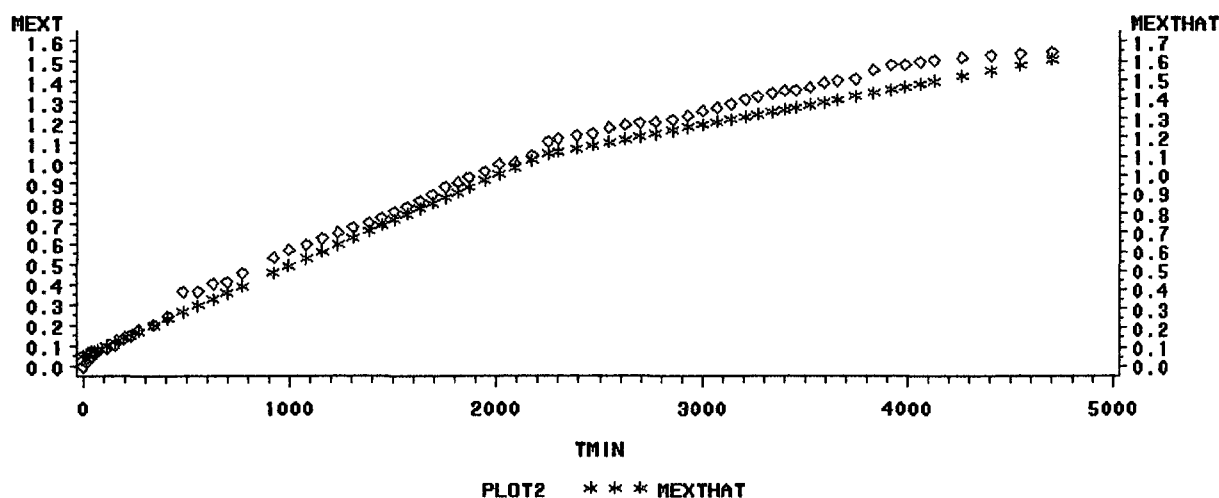


Figura 9.25. Gráfico de ajuste (150 bar; 40 °C; 1,21 g/min).

### 9.3.8. Condições experimentais: 150 bar; 40 °C; 1,67 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	64.02	0.0369	0.00	0.03702	-0.000120
2	80.69	0.0532	0.00	0.04866	0.004538
3	131.84	0.0783	0.00	0.08437	-0.006067
4	183.17	0.1246	0.00	0.12020	0.004397
5	237.07	0.1516	0.00	0.15783	-0.006230
6	297.16	0.2025	0.00	0.19978	0.002725
7	400.16	0.2723	0.00	0.27168	0.000618
8	504.15	0.2874	101.15	0.30201	-0.014607
9	602.47	0.3241	199.47	0.32956	-0.005456
10	705.15	0.3605	302.15	0.35833	0.002174
11	806.87	0.3894	403.87	0.38683	0.002571
12	907.04	0.4223	504.04	0.41489	0.007406
13	1006.28	0.4503	603.28	0.44270	0.007598
14	1102.02	0.4765	699.02	0.46953	0.006971
15	1198.33	0.5017	795.33	0.49651	0.005185
16	1297.58	0.5314	894.58	0.52432	0.007077
17	1393.32	0.5570	990.32	0.55115	0.005851
18	1489.63	0.5729	1086.63	0.57813	-0.005235
19	1582.64	0.5848	1179.64	0.60420	-0.019395

#### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.012794	0.000715	-0.000479	1000.000000	0.533790
1	0.043036	0.000439	-0.000204	942.017573	0.009019
2	0.042098	0.000442	-0.000208	905.757381	0.008022
3	0.037599	0.000458	-0.000215	798.971197	0.006262
4	0.031085	0.000485	-0.000243	712.268327	0.005210
5	0.024689	0.000514	-0.000275	693.532633	0.004577
6	0.024928	0.000513	-0.000274	692.012921	0.004524
7	0.024176	0.000517	-0.000279	687.629050	0.004509
8	0.015668	0.000554	-0.000312	628.677060	0.003929
9	0.015571	0.000554	-0.000316	627.706844	0.003905
10	0.016311	0.000553	-0.000289	572.215295	0.002930
11	0.017515	0.000572	-0.000303	497.154080	0.002850
12	0.016054	0.000588	-0.000321	497.784596	0.002403
13	0.015384	0.000590	-0.000323	493.660156	0.002323
14	-0.011461	0.000704	-0.000436	407.593433	0.002071
15	-0.009742	0.000696	-0.000419	398.197498	0.001708
16	-0.007833	0.000700	-0.000420	390.002655	0.001366

17	-0.008584	0.000704	-0.000424	406.379339	0.001139
18	-0.008110	0.000699	-0.000419	403.764285	0.001055
19	-0.007560	0.000696	-0.000416	405.010710	0.001054
20	-0.007585	0.000697	-0.000417	405.039970	0.001054
21	-0.007558	0.000697	-0.000417	404.821512	0.001054
22	-0.007627	0.000698	-0.000418	403.333572	0.001054
23	-0.007627	0.000698	-0.000418	403.330528	0.001054
24	-0.007627	0.000698	-0.000418	403.330527	0.001054

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	-0.0076270	0.006442893	-0.02135968	0.00610562
B1	0.0006978	0.000028169	0.00063775	0.00075783
B2	-0.0004177	0.000029059	-0.00047959	-0.00035572
KNOT1	403.3305272	20.112536975	360.46183236	446.19922200

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**

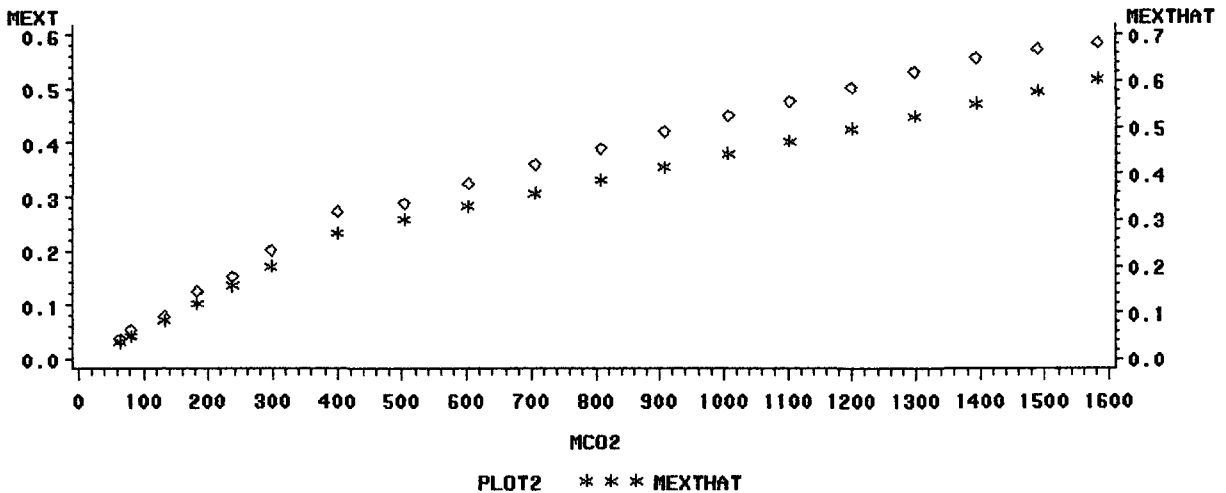


Figura 9.26. Gráfico de ajuste (150 bar; 40 °C; 1,67 g/min).

**9.3.9. Condições experimentais: 200 bar; 30 °C; 1,10 gCO<sub>2</sub>/min**

**a) Regressão linear**

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.00000	0.00	-0.01814	0.018142
2	12.90	0.01495	0.00	-0.00373	0.018687
3	27.60	0.02385	0.00	0.01269	0.011165

4	42.26	0.02881	0.00	0.02906	-0.000256
5	58.33	0.03882	0.00	0.04701	-0.008198
6	75.62	0.06172	0.00	0.06633	-0.004613
7	120.36	0.12064	0.00	0.11630	0.004338
8	167.27	0.16716	0.00	0.16870	-0.001549
9	214.30	0.22294	0.00	0.22124	0.001697
10	258.30	0.24771	0.00	0.27039	-0.022682
11	299.90	0.28266	0.00	0.31686	-0.034197
12	340.00	0.33844	0.00	0.36165	-0.023210
13	426.00	0.44294	0.00	0.45772	-0.014780
14	522.40	0.60339	0.00	0.56540	0.037996
15	610.30	0.68807	0.00	0.66359	0.024487
16	688.30	0.74349	0.00	0.75072	-0.007229
17	757.23	0.79532	37.23	0.79648	-0.001154
18	835.61	0.82119	115.61	0.81826	0.002929
19	908.23	0.83688	188.23	0.83845	-0.001571

### b) Regressão não linear

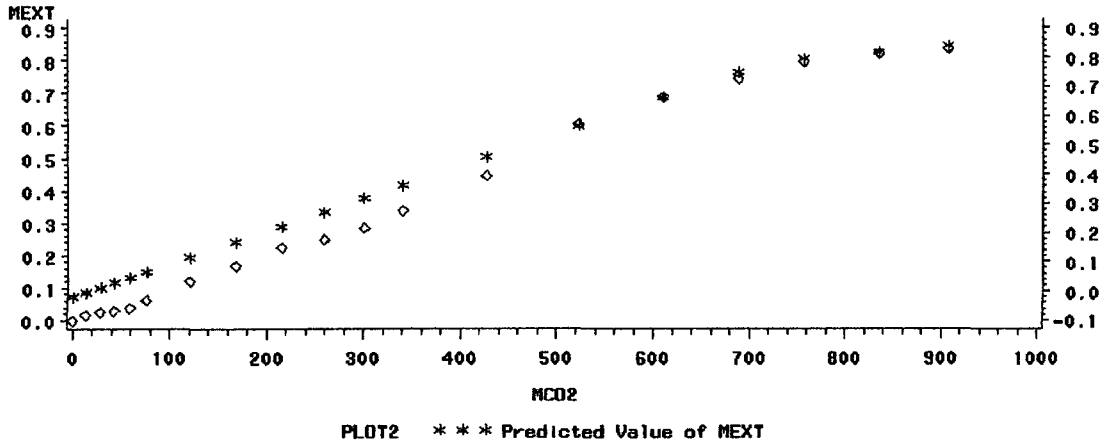
Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.025454	0.001346	-0.000844	471.900000	0.043572
1	-0.008073	0.001026	-0.000417	593.370655	0.036448
2	-0.007407	0.001022	-0.000471	704.931101	0.018976
3	-0.009706	0.001036	-0.000439	687.486057	0.015766
4	-0.012545	0.001044	-0.000422	675.177106	0.015569
5	-0.014504	0.001101	-0.000455	684.189519	0.008162
6	-0.011124	0.001096	-0.000529	687.046762	0.006967
7	-0.014973	0.001122	-0.000720	686.756053	0.005966
8	-0.019016	0.001123	-0.000711	689.736031	0.005736
9	-0.018795	0.001121	-0.000728	696.879945	0.005642
10	-0.018120	0.001118	-0.000844	725.427267	0.005527
11	-0.017935	0.001117	-0.000842	724.303584	0.005494
12	-0.017849	0.001116	-0.000838	719.380494	0.005467
13	-0.018123	0.001117	-0.000841	721.229653	0.005466
14	-0.018123	0.001117	-0.000841	720.459329	0.005465
15	-0.018123	0.001117	-0.000841	720.446476	0.005465
16	-0.018123	0.001117	-0.000841	720.446476	0.005465

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0181232
B1	0.0011169	0.000000000	0.00111691	0.00111691
B2	-0.0008410	0.000141186	-0.00114025	-0.00054165

KNOT1 720.4464762 15.275663567 688.06367698 752.82927541

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**



**Figura 9.27.** Gráfico de ajuste (200 bar; 30 °C; 1,10 g/min).

**9.3.10. Condições experimentais: 200 bar; 30 °C; 0,90 gCO<sub>2</sub>/min**

**a) Dados experimentais e dados de ajuste**

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.000	0.00000	0.000	0.00060	-0.000598
2	10.040	0.01044	0.000	0.01155	-0.001106
3	19.269	0.01677	0.000	0.02161	-0.004841
4	25.957	0.02046	0.000	0.02891	-0.008449
5	36.745	0.02719	0.000	0.04068	-0.013487
6	48.265	0.04295	0.000	0.05324	-0.010292
7	80.233	0.11060	0.000	0.08811	0.022491
8	106.321	0.14286	0.000	0.11656	0.026294
9	125.633	0.15622	0.000	0.13763	0.018595
10	159.623	0.17438	0.000	0.17470	-0.000323
11	192.000	0.19862	0.000	0.21001	-0.011397
12	250.322	0.26000	0.000	0.27363	-0.013626
13	332.015	0.34000	0.000	0.36273	-0.022730
14	365.222	0.41000	0.000	0.39895	0.011051
15	433.210	0.48387	0.000	0.47310	0.010767
16	480.230	0.52175	0.000	0.52439	-0.002638
17	533.460	0.55760	34.460	0.55934	-0.001735
18	580.241	0.57908	81.241	0.57899	0.000086
19	642.000	0.61152	143.000	0.60494	0.006583
20	690.230	0.62055	191.230	0.62520	-0.004647



### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization    Dependent Variable MEXT

DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.025454	0.001346	-0.000928	499.000000	0.073116
1	0.000684	0.001090	-0.000682	501.511682	0.003074
2	0.000689	0.001090	-0.000679	501.462176	0.003073
3	0.000622	0.001090	-0.000673	499.965278	0.003073
4	0.000622	0.001090	-0.000673	499.636964	0.003072
5	0.000622	0.001090	-0.000673	499.638371	0.003072

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	0.0006216
B1	0.0010905	0.000019549	0.00104922	0.00113170
B2	-0.0006726	0.000114430	-0.00091405	-0.00043120
KNOT1	499.6383713	24.143900959	448.69949313	550.57724946

### c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

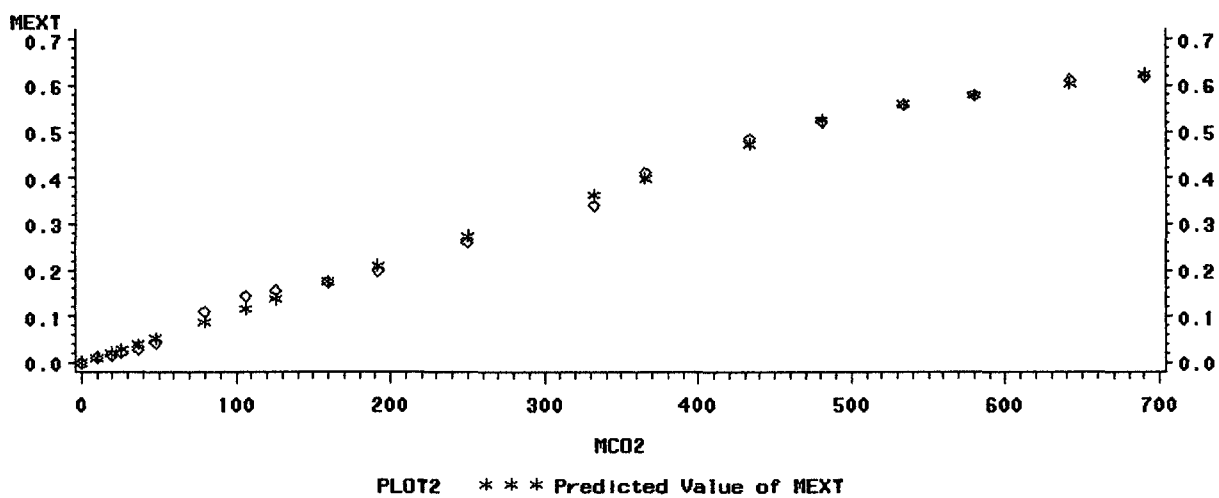


Figura 9.28. Gráfico de ajuste (200 bar; 30 °C; 0,9 g/min).

### 9.3.11. Condições experimentais: 200 bar; 26 °C; 0,90 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.00	-0.01087	0.010874
2	6.90	0.0046	0.00	-0.00366	0.008261
3	15.30	0.0120	0.00	0.00512	0.006880
4	23.42	0.0178	0.00	0.01361	0.004191
5	31.89	0.0304	0.00	0.02246	0.007937
6	40.80	0.0350	0.00	0.03178	0.003223
7	63.70	0.0472	0.00	0.05572	-0.008516
8	81.40	0.0592	0.00	0.07422	-0.015019
9	102.80	0.0740	0.00	0.09659	-0.022589
10	129.05	0.1110	0.00	0.12403	-0.013030
11	177.04	0.1802	0.00	0.17420	0.006003
12	223.50	0.2230	0.00	0.22276	0.000235
13	275.90	0.2804	0.00	0.27754	0.002858
14	329.02	0.3342	0.00	0.33307	0.001129
15	376.32	0.3900	0.00	0.38252	0.007483
16	452.51	0.4180	51.51	0.41786	0.000136
17	526.38	0.4315	125.38	0.43156	-0.000056

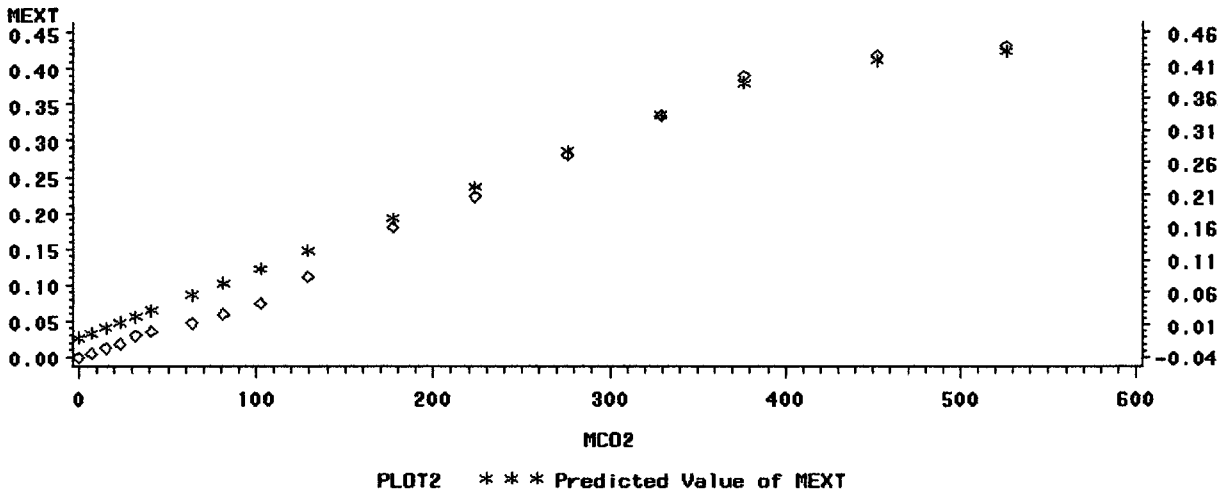
#### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.025454	0.001346	-0.000928	429.000000	0.075356
1	-0.010866	0.001045	-0.000502	359.094661	0.002190
2	-0.011304	0.001051	-0.000732	369.001876	0.001747
3	-0.011076	0.001048	-0.000713	369.970149	0.001678
4	-0.009678	0.001031	-0.000766	403.819244	0.001515
5	-0.009591	0.001031	-0.000776	405.233555	0.001515
6	-0.009818	0.001034	-0.000762	402.624623	0.001513
7	-0.010770	0.001045	-0.000840	404.760373	0.001452
8	-0.011857	0.001047	-0.000875	404.621401	0.001420
9	-0.010866	0.001045	-0.000863	401.197601	0.001404
10	-0.010866	0.001045	-0.000863	401.358690	0.001404
11	-0.010866	0.001045	-0.000863	401.352501	0.001404
12	-0.010866	0.001045	-0.000863	401.352501	0.001404

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0108660
B1	0.0010453	0.000000000	0.00104526	0.00104526
B2	-0.0008625	0.000471298	-0.00187333	0.00014833
KNOT1	401.3525013	43.139875243	308.82688896	493.87811357

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**



**Figura 9.29.** Gráfico de ajuste (200 bar; 26 °C; 0,90 g/min).

**9.3.12. Condições experimentais: 200 bar; 26 °C; 1,08 gCO<sub>2</sub>/min**

**a) Dados experimentais e dados de ajuste**

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	46.416	0.0161	0.000	0.03052	-0.014419
2	59.826	0.0284	0.000	0.04889	-0.020490
3	76.431	0.0682	0.000	0.07164	-0.003441
4	107.081	0.0802	0.000	0.11363	-0.033432
5	142.061	0.2309	0.000	0.16156	0.069343
6	211.270	0.2786	0.000	0.25638	0.022223
7	281.231	0.3603	0.000	0.35223	0.008073
8	351.192	0.4379	0.000	0.44808	-0.010177
9	422.931	0.5331	0.000	0.54636	-0.013263
10	494.166	0.5602	65.166	0.58703	-0.026827
11	563.175	0.6087	134.175	0.62128	-0.012584
12	632.910	0.6630	203.910	0.65590	0.007098

13	700.510	0.7114	271.510	0.68946	0.021940
14	761.289	0.7348	332.289	0.71963	0.015168
15	826.752	0.7754	397.752	0.75213	0.023271
16	885.902	0.7831	456.902	0.78149	0.001608
17	941.109	0.8026	512.109	0.80890	-0.006298
18	996.501	0.8086	567.501	0.83640	-0.027795

**b) Regressão não linear**

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.025454	0.001346	-0.000844	429.000000	0.010586
1	-0.033931	0.001377	-0.000875	423.454069	0.010380
2	-0.033931	0.001377	-0.000875	423.655844	0.010380
3	-0.033931	0.001377	-0.000875	423.648761	0.010380
4	-0.033931	0.001377	-0.000875	423.648761	0.010380

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0339309
B1	0.0013772	0.000000000	0.00137719	0.00137719
B2	-0.0008747	0.000067503	-0.00101859	-0.00073083
KNOT1	423.6487610	23.306558593	373.97219615	473.32532588

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**

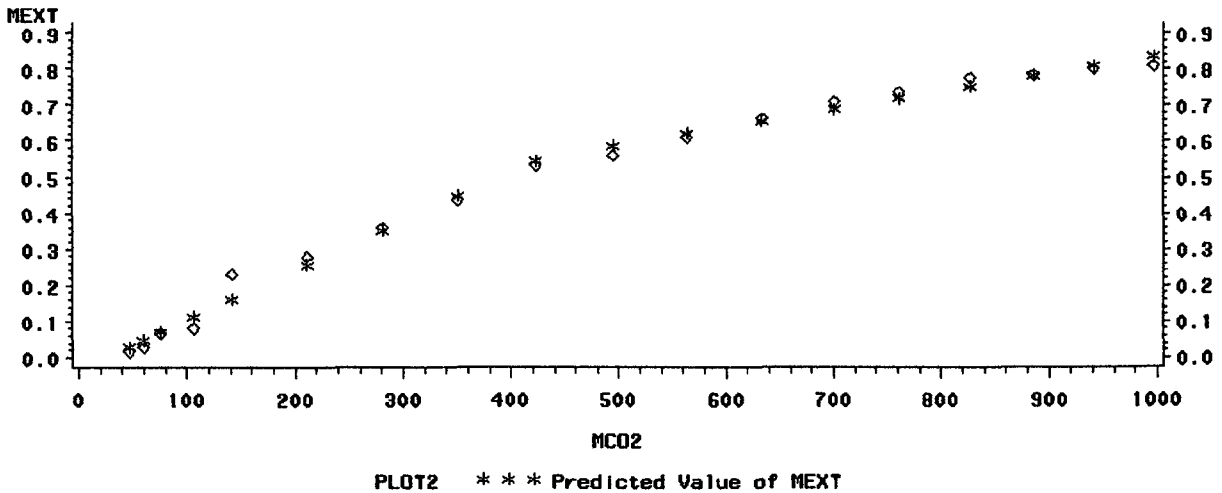


Figura 9.30. Gráfico de ajuste (200 bar; 26 °C; 1,08 g/min).

**9.3.13. Condições experimentais: 200 bar; 26 °C; 1,34gCO<sub>2</sub>/min**

**a) Dados experimentais e dados de ajuste**

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	75.68	0.0780	0.000	0.13763	-0.059628
2	114.30	0.1825	0.000	0.17787	0.004631
3	153.49	0.1916	0.000	0.21869	-0.027093
4	192.11	0.2816	0.000	0.25893	0.022667
5	230.02	0.3507	0.000	0.29842	0.052278
6	299.05	0.3805	0.000	0.37034	0.010158
7	372.79	0.4704	0.000	0.44717	0.023235
8	450.30	0.5414	0.000	0.52791	0.013488
9	528.74	0.6169	0.000	0.60963	0.007269
10	610.12	0.6743	0.000	0.69441	-0.020115
11	685.82	0.7360	0.000	0.77328	-0.037283
12	767.34	0.8682	0.000	0.85821	0.009987
13	847.99	0.9103	48.985	0.90781	0.002489
14	928.83	0.9259	129.826	0.93524	-0.009336
15	1009.47	0.9635	210.468	0.96259	0.000908
16	1088.17	0.9988	289.166	0.98929	0.009510
17	1163.18	1.0209	364.182	1.01474	0.006162
18	1238.02	1.0308	439.024	1.04013	-0.009328

**b) Regressão não linear**

Non-Linear Least Squares DUD Initialization    Dependent Variable MEXT

DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.003406	0.001155	-0.000799	749.000000	0.020070
1	0.058936	0.001041	-0.000710	796.941412	0.010727
2	0.059869	0.001038	-0.000705	803.688202	0.010652
3	0.059870	0.001038	-0.000700	800.601482	0.010648
4	0.059708	0.001040	-0.000701	800.469889	0.010642
5	0.059715	0.001040	-0.000702	800.338424	0.010642
6	0.058860	0.001042	-0.000703	799.660115	0.010639
7	0.058860	0.001042	-0.000703	799.647620	0.010639
8	0.058860	0.001042	-0.000703	799.647598	0.010639

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	0.0588597

B1        0.0010415   0.000034193   0.00096864   0.00111441  
 B2        -0.0007032   0.000048313   -0.00080620   -0.00060025  
 KNOT1   799.6475977   23.847012650   748.81908665   850.47610873

c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

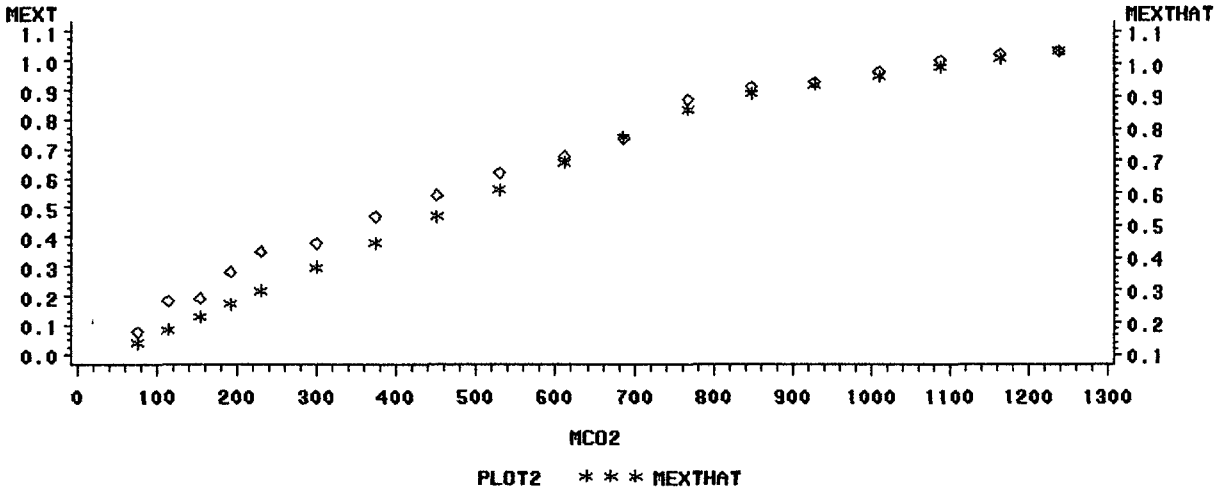


Figura 9.31. Gráfico de ajuste (200 bar; 26 °C; 1,34 g/min).

9.3.14. Condições experimentais: 200 bar; 26 °C; 2,98 gCO<sub>2</sub>/min

a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	80.29	0.0713	0.00	0.12756	-0.056265
2	109.88	0.1355	0.00	0.15379	-0.018287
3	141.52	0.1742	0.00	0.18184	-0.007638
4	232.75	0.2946	0.00	0.26270	0.031899
5	316.50	0.3662	0.00	0.33693	0.029271
6	405.73	0.4564	0.00	0.41602	0.040376
7	495.95	0.5251	0.00	0.49599	0.029107
8	675.40	0.6451	0.00	0.65505	-0.009953
9	862.03	0.7816	0.00	0.82048	-0.038875
10	1043.47	0.8795	122.47	0.90734	-0.027843
11	1230.10	0.9582	309.10	0.96006	-0.001861
12	1418.88	1.0337	497.88	1.01339	0.020311
13	1605.14	1.0811	684.14	1.06600	0.015097
14	1785.26	1.1317	864.26	1.11688	0.014818
15	1982.74	1.1756	1061.74	1.17267	0.002934
16	2172.86	1.2229	1251.86	1.22637	-0.003470
17	2349.69	1.2567	1428.69	1.27632	-0.019621

**b) Regressão não linear**

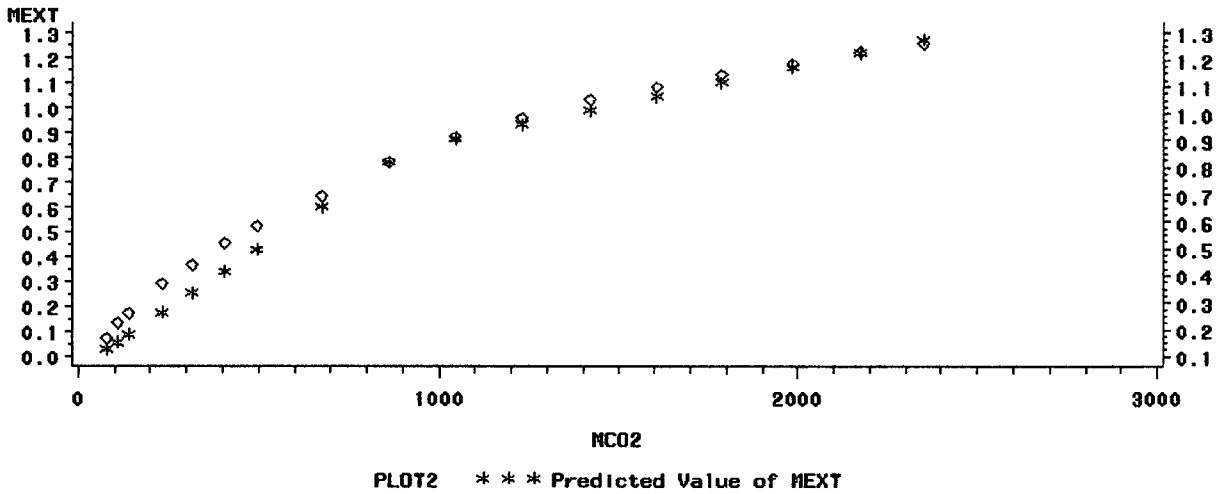
Non-Linear Least Squares DUD Initialization    Dependent Variable MEXT

DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.021557	0.000952	-0.000669	886.000000	0.015142
1	0.056482	0.000886	-0.000604	918.225365	0.011600
2	0.056482	0.000886	-0.000604	921.368820	0.011565
3	0.056482	0.000886	-0.000604	921.675451	0.011565
4	0.056482	0.000886	-0.000604	921.708594	0.011565
5	0.056482	0.000886	-0.000604	921.708594	0.011565

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	0.0564819
B1	0.0008860	0.000000000	0.00088603	0.00088603
B2	-0.0006037	0.000000000	-0.00060374	-0.00060374
KNOT1	921.7085944	16.260261722	887.05079873	956.36639013

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**



**Figura 9.32.** Gráfico de ajuste (200 bar; 26 °C; 2,98 g/min).

### 9.3.15. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 0,79 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	184.70	0.0796	0.000	0.03707	0.042534
2	233.60	0.0806	0.000	0.07236	0.008238
3	281.98	0.0918	0.000	0.10729	-0.015493
4	330.01	0.1180	0.000	0.14197	-0.023967
5	377.69	0.1586	0.000	0.17639	-0.017787
6	426.62	0.2033	0.000	0.21171	-0.008410
7	474.12	0.2378	0.000	0.24601	-0.008208
8	523.27	0.2791	0.000	0.28149	-0.002390
9	569.97	0.3099	0.000	0.31520	-0.005302
10	616.80	0.3464	0.000	0.34901	-0.002611
11	663.30	0.3841	0.000	0.38258	0.001521
12	710.63	0.4195	0.000	0.41675	0.002749
13	760.12	0.4632	0.000	0.45248	0.010725
14	810.36	0.4960	0.000	0.48875	0.007251
15	859.18	0.5351	0.000	0.52399	0.011107
16	908.67	0.5671	0.000	0.55972	0.007382
17	958.53	0.6035	0.000	0.59571	0.007785
18	1006.14	0.6349	0.000	0.63009	0.004814
19	1055.10	0.6689	0.000	0.66544	0.003465
20	1103.63	0.6932	0.000	0.70047	-0.007270
21	1153.12	0.7199	0.000	0.73619	-0.016294
22	1200.66	0.7495	35.655	0.76045	-0.010952
23	1248.26	0.7804	83.264	0.78139	-0.000987
24	1295.32	0.7990	130.324	0.80208	-0.003081
25	1341.98	0.8180	176.981	0.82260	-0.004597
26	1391.02	0.8387	226.020	0.84416	-0.005460
27	1439.19	0.8688	274.191	0.86534	0.003458
28	1486.39	0.8900	321.387	0.88610	0.003904
29	1533.79	0.9123	368.789	0.90694	0.005361
30	1582.03	0.9340	417.031	0.92815	0.005848
31	1630.78	0.9541	465.777	0.94959	0.004513
32	1678.66	0.9785	513.665	0.97064	0.007855
33	1725.59	0.9993	560.590	0.99128	0.008021
34	1773.34	1.0191	608.338	1.01228	0.006825
35	1819.73	1.0318	654.730	1.03267	-0.000875
36	1865.73	1.0557	700.730	1.05290	0.002798
37	1912.43	1.0737	747.433	1.07344	0.000262
38	1959.14	1.0912	794.137	1.09398	-0.002775
39	2007.15	1.1099	842.149	1.11509	-0.005187
40	2056.25	1.1304	891.248	1.13668	-0.006277
41	2095.17	1.1453	930.168	1.15379	-0.008491



### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization Dependent Variable MEXT

DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.027069	0.000810	-0.000377	1140.000000	0.865893
1	-0.096376	0.000722	-0.000285	1164.834975	0.004608
2	-0.096219	0.000722	-0.000283	1168.885173	0.004580
3	-0.096536	0.000722	-0.000283	1165.218754	0.004576
4	-0.096383	0.000722	-0.000283	1165.052799	0.004576
5	-0.096224	0.000722	-0.000282	1165.243091	0.004575
6	-0.096256	0.000722	-0.000282	1165.223408	0.004575
7	-0.096256	0.000722	-0.000282	1165.224152	0.004575

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	-0.096256	0.006041102	-0.1084964	-0.0840157
B1	0.000722	0.000008294	0.0007051	0.0007387
B2	-0.000282	0.000012313	-0.0003072	-0.0002573
KNOT1	1165.224152	24.780825845	1115.0137005	1215.4346044

### c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

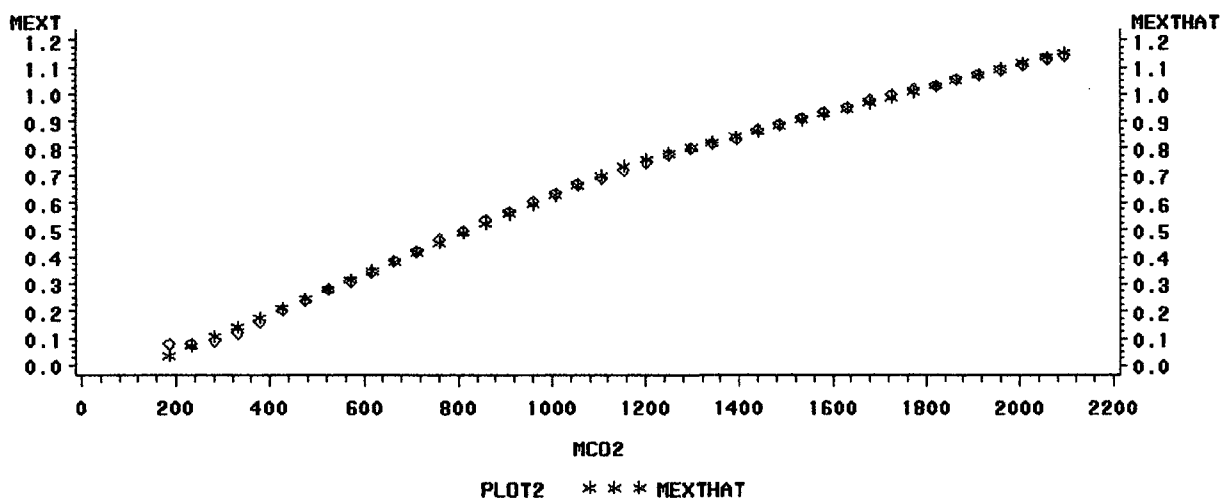


Figura 9.33. Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 0,79 g/min).

### 9.3.16. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 0,94 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.000	0.0000	0.000	0.05442	-0.054423
2	6.341	0.0075	0.000	0.06149	-0.053991
3	11.128	0.0086	0.000	0.06683	-0.058226
4	15.597	0.0099	0.000	0.07181	-0.061908
5	19.680	0.0349	0.000	0.07636	-0.041459
6	24.671	0.0647	0.000	0.08192	-0.017221
7	32.482	0.1417	0.000	0.09063	0.051072
8	40.350	0.1425	0.000	0.09940	0.043102
9	62.714	0.1924	0.000	0.12433	0.068074
10	85.172	0.1959	0.000	0.14936	0.046543
11	114.571	0.2645	0.000	0.18213	0.082375
12	143.445	0.2665	0.000	0.21431	0.052191
13	172.063	0.2695	0.000	0.24621	0.023293
14	200.886	0.2709	0.000	0.27833	-0.007433
15	228.668	0.3050	0.000	0.30930	-0.004300
16	299.742	0.3945	0.000	0.38852	0.005980
17	367.824	0.4160	0.000	0.46440	-0.048405
18	430.618	0.5091	0.000	0.53440	-0.025295
19	492.808	0.5761	37.808	0.59003	-0.013929
20	553.824	0.6446	98.824	0.63595	0.008646
21	611.676	0.6927	156.676	0.67950	0.013203
22	671.785	0.7172	216.785	0.72474	-0.007540
23	728.719	0.7690	273.719	0.76759	0.001407
24	784.476	0.8181	329.476	0.80956	0.008540
25	839.662	0.8408	384.662	0.85110	-0.010296

#### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization    Dependent Variable MEXT

DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.027069	0.000891	-0.000343	480.000000	0.609049
1	0.055653	0.001099	-0.000382	499.176211	0.040378
2	0.056135	0.001095	-0.000357	488.243708	0.040367
3	0.056184	0.001095	-0.000354	486.852571	0.040361
4	0.056263	0.001095	-0.000351	485.940238	0.040361
5	0.054272	0.001107	-0.000374	480.792994	0.040305
6	0.054696	0.001112	-0.000377	473.627114	0.040280
7	0.054426	0.001115	-0.000362	455.526148	0.040207
8	0.054426	0.001115	-0.000362	455.054503	0.040207
9	0.054426	0.001115	-0.000362	455.087260	0.040207
10	0.054426	0.001115	-0.000362	455.087260	0.040207

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	0.0544258
B1	0.0011146	0.00000000	0.00111458	0.00111458
B2	-0.0003620	0.00011695	-0.00060451	-0.00011944
KNOT1	455.0872603	108.70928829	229.63979092	680.53472973

**c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)**

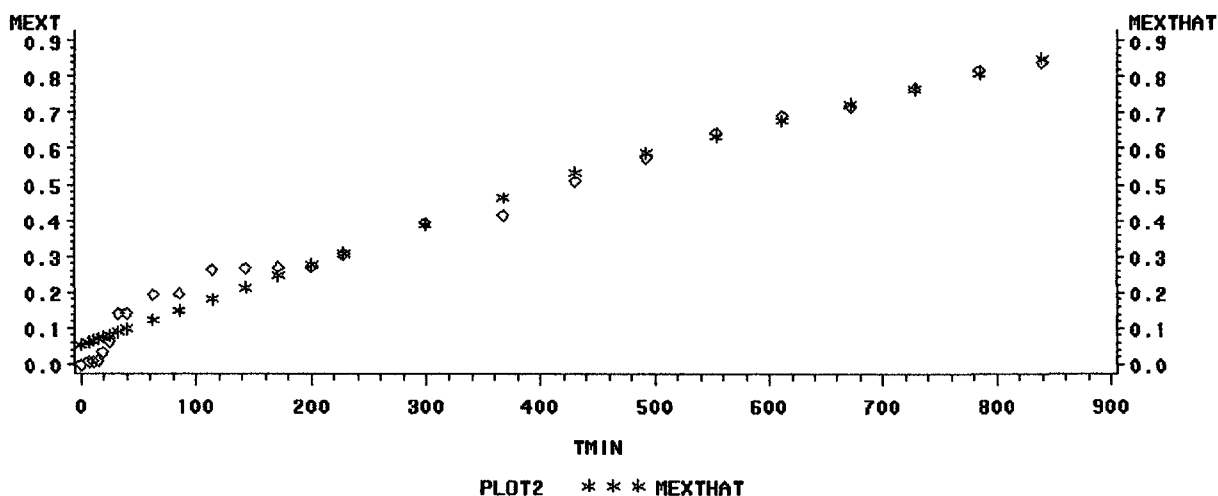


Figura 9.34. Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 0,94 g/min).

**9.3.17. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 1,10 gCO<sub>2</sub>/min**

**a) Dados experimentais e dados de ajuste**

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	0.00	-0.05055	0.05055
2	20	0.0111	0.00	0.00553	0.00557
3	40	0.0594	0.00	0.06161	-0.00221
4	60	0.0808	0.00	0.11770	-0.03690
5	90	0.0884	0.00	0.20182	-0.11342
6	120	0.3504	0.00	0.28595	0.06445
7	180	0.5043	0.00	0.45419	0.05011
8	240	0.6043	0.00	0.62244	-0.01814
9	300	0.6838	40.71	0.68498	-0.00118
10	360	0.6998	100.71	0.69743	0.00237
11	420	0.7087	160.71	0.70988	-0.00118

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.050551	0.002810	-0.002597	259.290000	0.023836
1	-0.050551	0.002804	-0.002597	259.290405	0.023820
2	-0.050551	0.002804	-0.002597	259.290405	0.023820

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	-0.0505507
B1	0.0028041	0.000266847	0.00217314	0.00343514
B2	-0.0025966	0.000737441	-0.00434043	-0.00085286
KNOT1	259.2904053	35.094804087	176.30371422	342.27709634

### c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

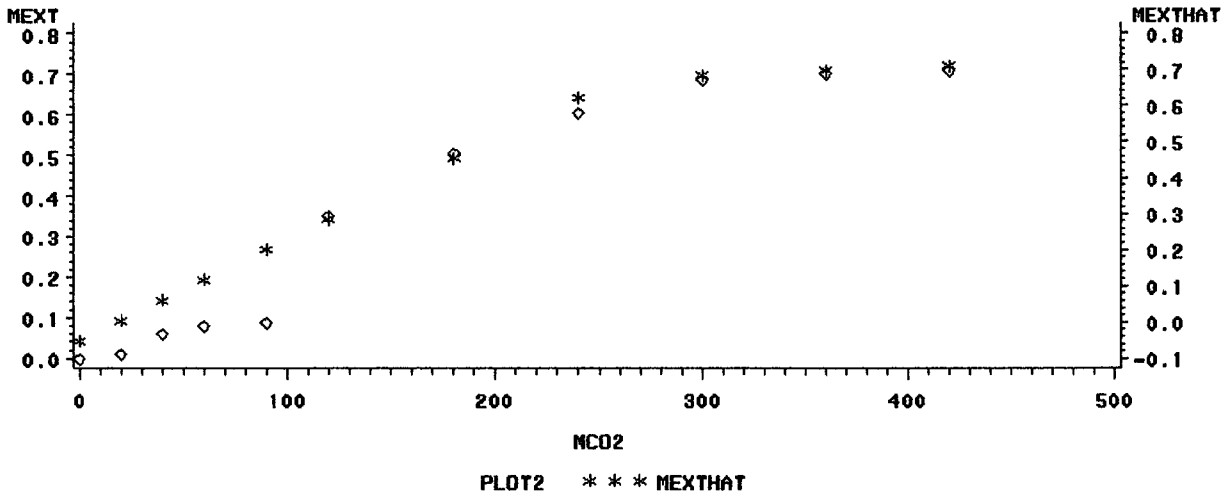


Figura 9.35. Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 1,10 g/min).

### 9.3.18. Condições experimentais: 200 bar; 40 °C; 1,33 gCO<sub>2</sub>/min

#### a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTTHAT	MRES
1	72.58	0.0131	0.000	0.04762	-0.034522

2	90.72	0.0555	0.000	0.06924	-0.013738
3	150.76	0.1715	0.000	0.14076	0.030742
4	194.66	0.1907	0.000	0.19305	-0.002353
5	239.89	0.2572	0.000	0.24694	0.010258
6	280.72	0.3178	0.000	0.29558	0.022224
7	364.46	0.4062	0.000	0.39534	0.010862
8	438.69	0.4854	0.000	0.48376	0.001636
9	515.90	0.5619	0.000	0.57574	-0.013843
10	592.74	0.6556	0.000	0.66729	-0.011690
11	678.69	0.7079	41.689	0.72875	-0.020854
12	761.58	0.7608	124.582	0.74613	0.014670
13	830.60	0.7723	193.599	0.76060	0.011701
14	909.30	0.7828	272.298	0.77710	0.005704
15	977.43	0.7907	340.432	0.79138	-0.000679
16	1057.39	0.8017	420.387	0.80814	-0.006440
17	1136.76	0.8211	499.761	0.82478	-0.003679

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.027069	0.000891	-0.000343	480.000000	0.264830
1	-0.046271	0.001230	-0.000900	725.988950	0.115859
2	-0.023362	0.001142	-0.001051	644.194330	0.018816
3	-0.020678	0.001127	-0.001053	658.002599	0.017869
4	-0.034480	0.001181	-0.000979	643.512100	0.004347
5	-0.035206	0.001183	-0.000972	639.894759	0.004295
6	-0.035430	0.001183	-0.000970	638.413978	0.004286
7	-0.035843	0.001184	-0.000972	638.759911	0.004282
8	-0.038732	0.001191	-0.000982	637.342474	0.004254
9	-0.038732	0.001191	-0.000982	637.480237	0.004254
10	-0.038732	0.001191	-0.000982	637.479194	0.004254

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	-0.0387324	0.0000000000	-0.03873238	-0.03873238
B1	0.0011908	0.0000000000	0.00119079	0.00119079
B2	-0.0009819	0.0000356207	-0.00105780	-0.00090595
KNOT1	637.4791936	6.6987701172	623.20115739	651.75722987

c) Gráfico de ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

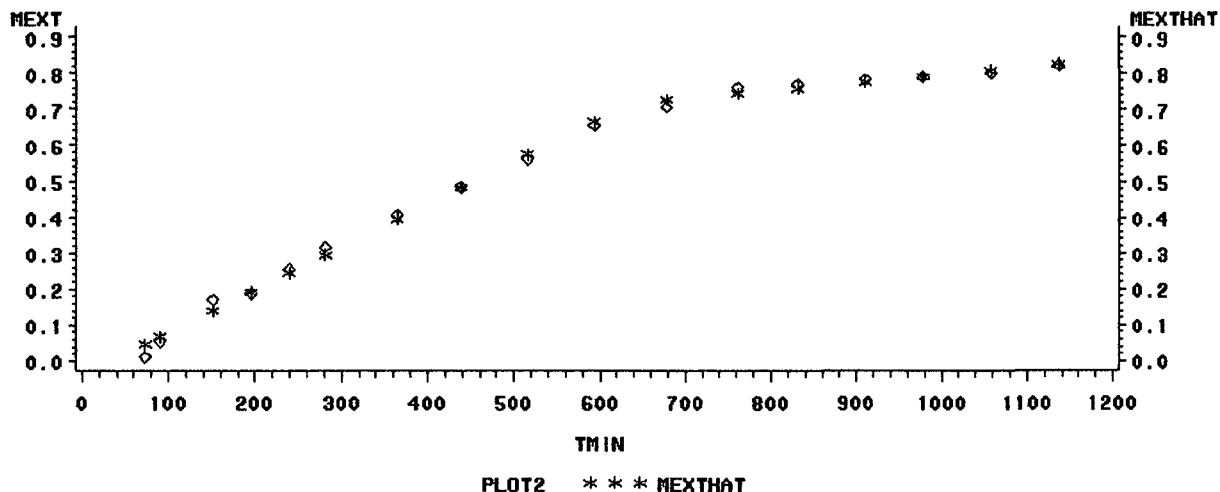


Figura 9.36. Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 1,33 g/min).

9.3.19. Condições experimentais (200 bar; 40 °C; 1,57 gCO<sub>2</sub>/min)

a) Dados experimentais e dados de ajuste

OBS	MCO2	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	64.84	0.0552	0.000	0.10194	-0.046736
2	80.89	0.0979	0.000	0.12046	-0.022556
3	133.40	0.1930	0.000	0.18103	0.011965
4	184.41	0.2569	0.000	0.23990	0.017004
5	232.55	0.3192	0.000	0.29544	0.023762
6	282.01	0.3771	0.000	0.35250	0.024595
7	376.33	0.4772	0.000	0.46133	0.015871
8	455.47	0.5673	0.000	0.55264	0.014665
9	546.86	0.6585	0.000	0.65809	0.000413
10	647.02	0.7345	0.000	0.77365	-0.039152
11	753.75	0.8175	70.753	0.83857	-0.021067
12	855.48	0.8720	172.480	0.87222	-0.000219
13	945.90	0.9108	262.903	0.90213	0.008668
14	1034.17	0.9463	351.173	0.93133	0.014967
15	1129.92	0.9749	446.915	0.96301	0.011895
16	1214.03	1.0002	531.030	0.99083	0.009368
17	1297.93	1.0174	614.928	1.01859	-0.001186
18	1382.48	1.0243	699.479	1.04656	-0.022257

### b) Regressão não linear

Non-Linear Least Squares DUD Initialization				Dependent Variable MEXT	
DUD	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.010069	0.001220	-0.000943	674.300000	0.016966
1	0.019654	0.001191	-0.000832	641.155282	0.008437
2	0.019924	0.001190	-0.000831	641.111340	0.008435
3	0.014743	0.001200	-0.000829	636.177598	0.008289
4	0.023482	0.001167	-0.000833	676.813052	0.007835
5	0.023451	0.001167	-0.000833	676.543611	0.007835
6	0.023705	0.001164	-0.000830	679.337067	0.007820
7	0.024689	0.001160	-0.000825	681.087650	0.007808
8	0.025259	0.001157	-0.000823	683.204862	0.007792
9	0.027159	0.001154	-0.000823	683.305250	0.007764
10	0.027159	0.001154	-0.000823	683.228337	0.007764
11	0.027159	0.001154	-0.000823	683.224785	0.007764

NOTE: Convergence criterion met.

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	0.0271594	0.000000000	0.02715935	0.02715935
B1	0.0011536	0.000034407	0.00108027	0.00122695
B2	-0.0008230	0.000020705	-0.00086713	-0.00077887
KNOT1	683.2247854	26.631658831	626.46096408	739.98860671

### c) Gráfico do ajuste (curva de extração e retas ajustadas)

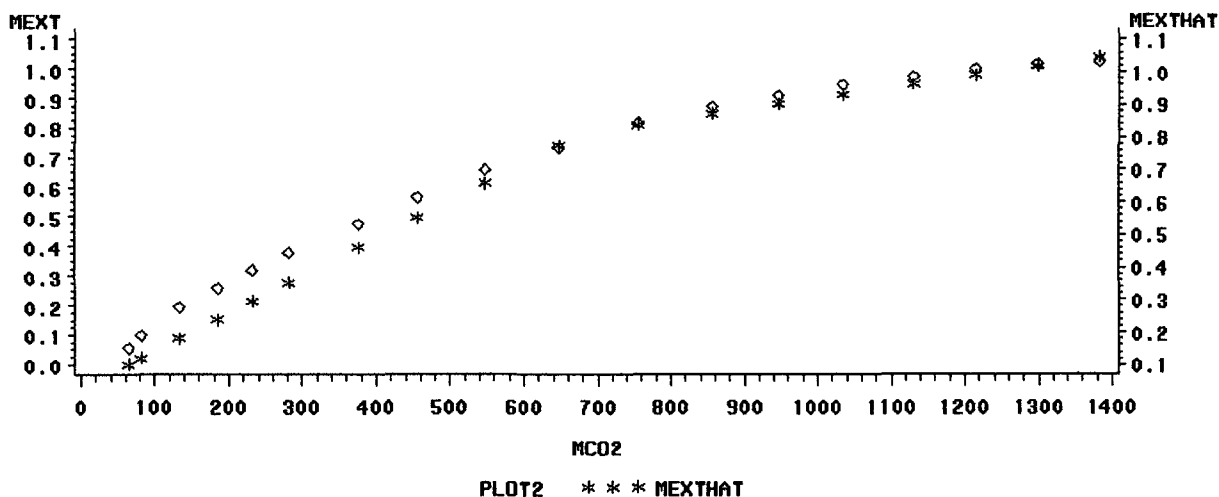


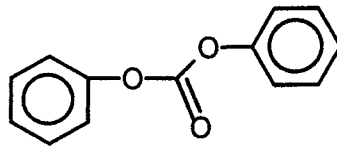
Figura 9.37. Gráfico de ajuste (200 bar; 40 °C; 1,57 g/min).

## 9.4. COMPONENTES IDENTIFICADOS NAS OLEORESINAS DE CAVALINHA E CALÊNDULA

### 9.4.1. Componentes da oleoresina de cavalinha

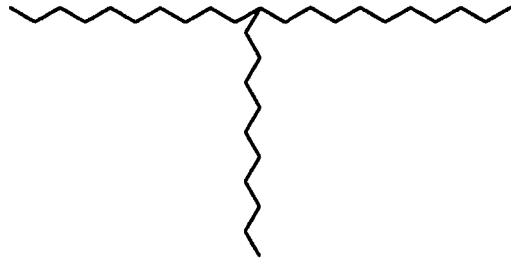
Difenil carbonato ( $C_{13}H_{10}O_3$ )

MOL = 214,22 g/gmol



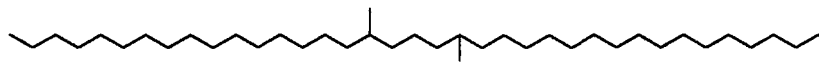
Heneicosano-11-decil ( $C_{31}H_{64}$ )

MOL = 436,84 g/gmol



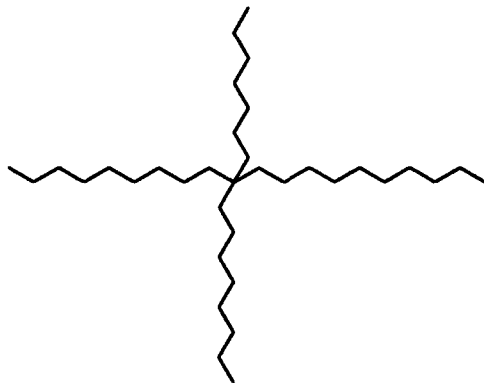
17,21-dimetilheptatriacontano ( $C_{39}H_{80}$ )

MOL = 549,06 g/gmol



Eicosano-10-heptil-10-octil ( $C_{35}H_{72}$ )

MOL = 492,95 g/gmol

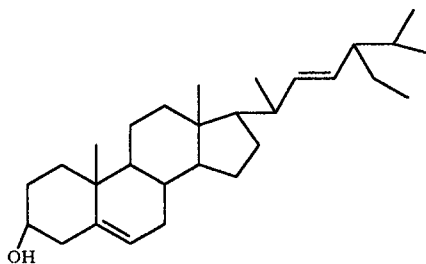




### 9.4.2. Componentes da oleoresina de calêndula

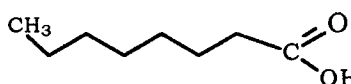
Estigmasterol ( $C_{29}H_{48}O$ )

MOL = 412,70 g/gmol



Ácido caprílico ( $C_{8}H_{16}O_2$ )

MOL = 144,21 g/gmol



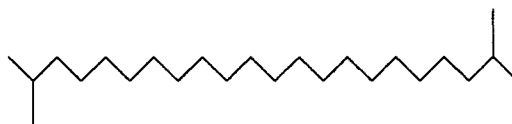
1-heptacosanol ( $C_{27}H_{56}O$ )

MOL = 396,74 g/gmol



Docosano-2,21-dimetil ( $C_{24}H_{50}$ )

MOL = 338,66 g/gmol



Heneicosano-11-pentil ( $C_{26}H_{54}$ )

MOL = 366,71 g/gmol



Docosano-11-butil ( $C_{26}H_{54}$ )

MOL = 366,71 g/gmol

