

---

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

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI *POGOSTEMON***  
***CABLIN* (BLANCO) BENTH UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO**  
**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.

**ADRIANA DONELIAN**

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Florianópolis, 30 de julho de 2004.

---

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

**ADRIANA DONELIAN**

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI *POGOSTEMON  
CABLIN* (BLANCO) BENTH UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO  
SUPERCRÍTICO**

Florianópolis, 30 de julho de 2004.

---

**“Extração do óleo essencial de patchouli *Pogostemon cablin*  
(Blanco) Benth utilizando dióxido de carbono supercrítico”**

**Adriana Donelian**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de Concentração 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. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

**Orientador**

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Gláucia Maria Falcão de Aragão

**Coordenadora do CPGEA**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Regina Salvador Ferreira

---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

---

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

**Florianópolis, 30 de julho de 2004.**

---

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado, pela amizade, e principalmente, pela confiança depositada em mim.

Aos professores que participaram da banca examinadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Regina Salvador Ferreira, Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan e Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo, pelas sugestões que muito contribuíram para o aprimoramento desse trabalho.

Agradeço a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mara Gabriela Novy Quadri, pela disponibilidade, dedicação e discussões esclarecedoras quanto a parte de planejamento experimental.

Ao Sr. Agostinho da Colônia Penal Agrícola de Palhoça pela dedicação no plantio e fornecimento do patchouli.

A todos os meus amigos e colegas do Laboratório de Controle de Processos, em especial ao Carlson, Ludmila, Lucile, Fernanda, Aniela, Toni, Cintia, Rafael e Felipe pela amizade, pelo auxílio nos experimentos, enfim, por cada mínimo gesto que muito me ajudou nesse trabalho.

Aos amigos Marinês Schuck e Eduardo Huber, por participarem da minha vida de forma sincera com conselhos, conversas e torcendo para o sucesso deste trabalho. Aos demais amigos de Mestrado, Carlota, Nei e Eliana pela força e torcida.

À minha família que acreditou e confiou na minha escolha e sempre me incentivou a prosseguir, em todos os momentos da minha vida.

Aos demais, amigos de perto e de longe, obrigado pelos conselhos e apoios.



---

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	x
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	xii
<b>RESUMO</b> .....	xiii
<b>ABSTRACT</b> .....	xiv
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>2.1 Óleos essenciais</b> .....	4
2.1.1 Óleo essencial de patchouli.....	7
<b>2.2 Métodos de extração</b> .....	11
2.2.1 Processo de hidrodestilação ou destilação por arraste a vapor.....	12
2.2.2 Extração com CO <sub>2</sub> supercrítico.....	16
2.2.2.1 CO <sub>2</sub> supercrítico.....	16
2.2.2.2 Processo de extração com CO <sub>2</sub> supercrítico.....	24
2.2.2.3 Extração de produtos naturais com CO <sub>2</sub> supercrítico.....	28
<b>2.3 Planejamento experimental</b> .....	32
<b>2.4 Considerações finais</b> .....	34
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	35
<b>3.1 Extração do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico</b> .....	36
3.1.1 Matéria-prima.....	36
3.1.2 Equipamento.....	37
3.1.3 Operação da extração.....	39
<b>3.2 Extração do óleo essencial de patchouli por destilação com água e vapor</b> .....	42
3.2.1 Matéria-prima.....	42
3.2.2 Equipamento.....	42

---

3.2.3 Operação da extração.....	42
<b>3.3 Composição do óleo essencial de patchouli obtido em função do tempo de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e extração do óleo essencial por destilação com água.....</b>	<b>43</b>
3.3.1 Matéria-prima.....	43
3.3.2 Equipamento.....	44
3.3.3 Operação da extração.....	44
<b>3.4 Caracterização dos óleos essenciais de patchouli.....</b>	<b>46</b>
<b>3.5 Otimização da extração do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico.....</b>	<b>47</b>
3.5.1 Planejamento experimental.....	47
3.5.2 Experimentos.....	49
3.5.3 Análise estatística.....	49
<b>3.6 Extração de óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico variando o fluxo de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>50</b>
<b>3.7 Procedimentos experimentais complementares.....</b>	<b>50</b>
3.7.1 Determinação do rendimento da extração de óleo essencial das folhas de patchouli.....	51
3.7.2 Determinação da densidade dos sólidos ( $\rho_s$ ).....	51
3.7.3 Determinação da densidade aparente dos sólidos ( $\rho_a$ ).....	51
3.7.4 Determinação da porosidade do leito.....	52
3.7.5 Determinação da geometria e do tamanho médio da partícula.....	52
<b>3.8 Resumo dos experimentos.....</b>	<b>53</b>
<b>4. RESULTADOS .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Extração do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2 Extração do óleo essencial de patchouli por destilação com água e vapor.....</b>	<b>63</b>
<b>4.3 Composição do óleo essencial de patchouli obtido em função do tempo de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e extração do óleo essencial por destilação com água.....</b>	<b>66</b>
<b>4.4 Otimização da extração do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico.....</b>	<b>71</b>
4.4.1 Planejamento experimental.....	71

---

4.4.2 Análise estatística.....	74
<b>4.5 Parâmetros físicos do processo.....</b>	<b>84</b>
4.5.1 Determinação da porosidade do leito.....	84
4.5.2 Determinação da geometria e do tamanho médio da partícula.....	84
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>86</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>
<b>7. APÊNDICES E ANEXOS.....</b>	<b>96</b>
7.1 APÊNDICE A – Dados experimentais.....	96
7.2 ANEXO A – Análises cromatográficas.....	99
7.3 ANEXO B – Análise da densidade dos sólidos( $\rho_s$ ).....	128

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades físicas dos gases, líquidos e fluidos supercríticos (RIZVI <i>et al.</i> , 1986).....	18
Tabela 2.2 – Propriedades físicas de alguns solventes comumente utilizados no estado supercrítico (ARAÚJO, 1995; MUKHOPADHYAY, 2000).....	19
Tabela 2.3 – Comparação dos percentuais de rendimento dos óleos essenciais a partir de algumas matérias-primas naturais (MOYLER, 1993; REVERCHON & SENATORE, 1994).....	28
Tabela 3.1 – Fatores e níveis estudados durante a triagem no planejamento experimental.....	40
Tabela 3.2 – Fatores e níveis utilizados no planejamento em estrela.....	48
Tabela 3.3 – Matriz do planejamento em estrela.....	49
Tabela 3.4 – Resumo dos experimentos.....	53
Tabela 4.1 – Rendimento de óleo de patchouli e densidade do CO <sub>2</sub> nas extrações com CO <sub>2</sub> supercrítico.....	57
Tabela 4.2 – Componentes identificados nos óleos essenciais de patchouli.....	59
Tabela 4.3 – Componentes não identificados nos óleos essenciais de patchouli.....	60
Tabela 4.4 – Rendimento de óleo de patchouli e densidade do CO <sub>2</sub> nas diferentes condições de extração com CO <sub>2</sub> supercrítico.....	62
Tabela 4.5 – Componentes identificados no óleo essencial de patchouli.....	64
Tabela 4.6 – Rendimento de óleo de patchouli e densidade do CO <sub>2</sub> na extração com CO <sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C.....	67
Tabela 4.7 – Componentes identificados nos óleos essenciais de patchouli obtidos em função do tempo de extração.....	68
Tabela 4.8 – Componentes não identificados nos óleos essenciais de patchouli obtidos em função do tempo de extração.....	70

---

Tabela 4.9 – Matriz e resposta do planejamento em estrela.....	72
Tabela 4.10 – Valores dos efeitos e respectivos índices estatísticos.....	75
Tabela 4.11 – Análise de variância para o rendimento da extração de óleo essencial de patchouli com CO <sub>2</sub> supercrítico.....	81
Tabela A.1 – CO <sub>2</sub> a 107 bar e 41°C, vazão de CO <sub>2</sub> de 1,5 L/min (1bar, 25°C), massa inicial de patchouli de 150,0g.....	96
Tabela A.2 – CO <sub>2</sub> a 107 bar e 41°C, vazão de CO <sub>2</sub> de 3,0 L/min (1 bar, 25°C), massa inicial de patchouli de 150,0g.....	97
Tabela A.3 – CO <sub>2</sub> a 107 bar e 41°C, vazão de CO <sub>2</sub> de 5,5 L/min (1 bar, 25°C), massa inicial de patchouli de 150,0g.....	98

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Detalhe das faces da folha do patchouli (SILVA JÚNIOR, 2003).....	8
Figura 2.2: Patchoulol e $\alpha$ -patchouleno (SONWA, 2000).....	10
Figura 2.3: Diagrama de fase pressão-temperatura (PT) para o CO <sub>2</sub> . CP: ponto crítico, Pc: pressão crítica, Tc: temperatura crítica (SANDERS apud KING & BOTT, 1993).....	17
Figura 2.4: Parte do diagrama P-T- $\rho$ do CO <sub>2</sub> (BROGLE apud POVH, 2000).....	21
Figura 2.5: Solubilidade da cafeína pura no CO <sub>2</sub> supercrítico (SALDAÑA <i>et al.</i> , 1997).....	22
Figura 2.6: Curvas típicas de extração (BRUNNER, 1994).....	26
Figura 3.1: Fotografias das folhas de patchouli.....	36
Figura 3.2: Unidade experimental utilizada para extração do óleo essencial de patchouli com CO <sub>2</sub> supercrítico.....	37
Figura 3.3: Esquema do equipamento utilizado na extração por destilação com água e vapor.....	42
Figura 3.4: Esquema do equipamento utilizado na extração por destilação com água.....	44
Figura 4.1: Curvas de rendimento das extrações em diferentes condições de pressão e temperatura.....	56
Figura 4.2: Curvas de rendimento das extrações em diferentes condições de temperatura.....	62
Figura 4.3: Curva de rendimento da extração com CO <sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C.....	66
Figura 4.4 Curvas de rendimento por tempo das extrações realizadas no planejamento em estrela.....	73

---

Figura 4.5: Gráfico do rendimento das extrações do planejamento em estrela em relação à densidade do CO <sub>2</sub> supercrítico.....	74
Figura 4.6: Gráfico de Pareto.....	76
Figura 4.7: Gráfico dos valores preditos e valores observados.....	77
Figura 4.8: Gráfico dos resíduos em função dos valores preditos.....	77
Figura 4.9: Superfície de resposta .....	78
Figura 4.10: Curvas de nível para os fatores pressão e temperatura.....	79
Figura 4.11: Curvas de rendimento em função do tempo, da extração de óleo essencial de patchouli com CO <sub>2</sub> supercrítico a 107 bar e 41°C em diferentes fluxos de solvente.....	82
Figura 4.12: Curvas de rendimento em função da taxa específica de solvente, da extração de óleo essencial de patchouli com CO <sub>2</sub> supercrítico a 107 bar e 41°C em diferentes fluxos de solvente.....	83
Figura 4.13: Microfotografia de partículas de folhas de patchouli (ampliação: 40 vezes).....	85

---

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

c	erro
CP	ponto crítico
$F_{\text{calc}}$	valor calculado da distribuição F
$F_{\text{tab}}$	valor tabelado da distribuição F
L	termo linear do fator no modelo de regressão
$m_{\text{CO}_2}$	massa de $\text{CO}_2$ (g)
$m_o$	massa de óleo extraído ( $g_{\text{óleo}}$ )
$m_{\text{patchouli}}$	massa de uma amostra de sólidos de patchouli (g)
$m_{\text{sólido}}$	massa de sólidos inicial ( $g_{\text{sólidos}}$ )
MSR	metodologia da superfície de resposta
n	número de fatores estudados
p	nível de significância do modelo de regressão
P	pressão do $\text{CO}_2$ (bar)
Pc	pressão crítica
PT	interação pressão e temperatura
Q	termo quadrático do fator no modelo de regressão
$R^2$	coeficiente de ajuste do modelo de regressão
r	rendimento da extração de óleo essencial de patchouli (%)
T	temperatura do $\text{CO}_2$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Tc	temperatura crítica ( $^{\circ}\text{C}$ )
$v_{\text{ocupado}}$	volume ocupado pela amostra no extrator ( $\text{cm}^3$ )

### Letras gregas

$\alpha$	nível dos fatores no planejamento em estrela
$\beta$	coeficientes de regressão
$\rho$	densidade do solvente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\rho_a$	densidade aparente dos sólidos ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\rho_s$	densidade dos sólidos ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\varepsilon$	porosidade do leito



---

## RESUMO

O óleo essencial de patchouli é um importante insumo para as indústrias de perfume e cosméticos, além disto é utilizado como um aditivo natural em conjunto com aromas em alimentos. Patchoulol e  $\alpha$ -patchouleno são os principais componentes do óleo essencial de patchouli, sendo suas concentrações diretamente proporcionais a qualidade do óleo. Atualmente, o método mais utilizado para a obtenção do óleo essencial de patchouli é através da destilação por arraste a vapor, porém esta causa a degradação térmica de alguns componentes do óleo. No presente trabalho o óleo essencial de patchouli foi extraído com dióxido de carbono supercrítico a diferentes condições de pressão (74 bar a 140 bar) e temperatura (32°C a 50°C) e através de destilação por arraste a vapor, afim de comparar os métodos de extração. Foi demonstrado que a extração com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) supercrítico a 140 bar e 32°C forneceu um rendimento de 5,14% enquanto que a destilação por arraste a vapor forneceu um rendimento de 1,50%. Além disso, as maiores concentrações de patchoulol obtidas nas extrações supercríticas (31,39% e 32,23%) também foram maiores que a obtida por destilação por arraste a vapor (19,4%). Portanto, a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico promoveu um maior rendimento e um óleo essencial de patchouli de melhor qualidade em relação ao método da destilação por arraste a vapor. Os experimentos realizados tiveram como objetivo investigar a influência de diferentes parâmetros do processo no rendimento e na qualidade do óleo essencial para determinar a condição ótima de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico em relação ao rendimento e qualidade do óleo essencial de patchouli. Dentro da faixa de pressão e temperatura estudadas, a melhor condição de extração supercrítica obtida foi de 100 bar e 32°C, pois são as menores pressão e temperatura em que se obtêm o maior rendimento e um óleo essencial de patchouli de maior qualidade.

---

## **ABSTRACT**

*The patchouli essential oil is an important insume for perfume and cosmetic industries, besides it is used as a natural additive together with flavors in food. Patchoulol and  $\alpha$ -patchouleno are important constituents of patchouli essential oil, being its concentrations directly proportional to the quality of the oil. Nowadays, the usual method to obtain the patchouli essential oil is by means of steam distillation, however it causes thermal degradation of some oil components. In the present work essential oil of patchouli was extracted with supercritical carbon dioxide at different conditions of pressure (74 bar to 140 bar) and temperature (32 °C to 50 °C) and by steam distillation to compare the extraction methods. It was demonstrated that the extraction with supercritical carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) at 140 bar and 32 °C provided a yield of 5,14% while the steam distillation provided a yield of 1,50%. Moreover, the highest concentrations of patchoulol obtained at the supercritical extraction (31,39% and 32,23%) also were higher than the obtained by steam distillation (19,4%). Therefore, the extraction with CO<sub>2</sub> supercritical caused higher yield and better quality of the patchouli essential oil in relation to the steam distillation method. The accomplished experiments had as objective to investigate the influence of different process parameters in the yield and quality of the essential oil to determinate the best condition of extraction with supercritical CO<sub>2</sub> for the yield and quality of patchouli essential oil. Inside the pressure and temperature zone studied, the best condition of supercritical extraction obtained was of 100 bar and 32 °C, because they are the smallest pressure and temperature which obtained the higher yield and better quality of the patchouli essential oil.*

## 1. INTRODUÇÃO

Os aromas e fragrâncias são princípios odoríferos, encontrados em várias partes das plantas, que são chamados óleos essenciais porque representam a essência característica da sua origem (MUKHOPADHYAY, 2000). Assim, o termo óleo essencial é utilizado para designar líquidos oleaginosos voláteis dotados de um forte odor, que podem ser extraídos principalmente de plantas através de técnicas de extração (SILVA *et al.*, 2001).

Os óleos essenciais apresentam grande importância nas indústrias de perfumes, cosméticos e alimentos devido às propriedades aromáticas. Alguns óleos possuem atividades biológicas, podendo ser utilizados na elaboração de produtos farmacêuticos e inseticidas (BICK, 1985; SILVA *et al.*, 2001; WILDWOOD, 1994).

A qualidade e o valor comercial do óleo essencial dependem da composição química que varia conforme alguns parâmetros, como a origem geográfica da planta, o clima, a hora de colheita, parte da planta e as técnicas de extração (SILVA *et al.*, 2001; MUKHOPADHYAY, 2000).

Este trabalho apresenta os resultados de um estudo sobre a extração do óleo essencial de patchouli em meio supercrítico, o qual é obtido através das folhas de *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth, comumente denominado patchouli. Esta planta é originária da Malásia, das Filipinas e do sul da Índia, pertencente a família botânica *Lamiaceae*, e que tem como principais produtores a Indonésia, Índia, China, Malásia e a América do Sul. No Brasil, o patchouli é produzido em pequena escala, sendo o óleo essencial quase na sua totalidade importado.

O óleo essencial de patchouli é um dos importantes óleos essenciais naturais utilizados para dar um caráter básico e duradouro a uma fragrância na indústria de perfumes. Devido ao seu poder fixador de aromas, o óleo de patchouli é muito usado na fabricação de perfumes, cosméticos e sabonetes. Também se encontra aprovado pela seção 172.510 da *FDA (Food and Drugs Administration)* para ser utilizado como um aditivo natural em conjunto com aromas em alimentos para consumo humano (CODE OF FEDERAL REGULATIONS, 2002; HEATH, 1981).

O patchoulol e o  $\alpha$ -patchouleno são os componentes mais importantes do óleo essencial de patchouli, uma vez que regulam o aroma do óleo (SINGH *et al.*, 2002). Quanto maior a concentração desses componentes no óleo, considera-se que maior é a qualidade do óleo essencial de patchouli. Atualmente, o óleo essencial de patchouli é comumente obtido por destilação por arraste a vapor (SILVA JÚNIOR, 2003; SINGH *et al.*, 2002), o que pode causar alteração no aroma, devido a degradação térmica de componentes termossensíveis.

Entretanto, a importância crescente dos óleos essenciais criou uma grande necessidade de desenvolvimento de métodos de extração que proporcionem uma maior qualidade e produtividade, uma vez que atualmente existe uma tendência por parte do consumidor de preferir produtos naturais (BICK, 1985; SONWA, 2000).

A extração com dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) supercrítico é um processo alternativo que apresenta várias vantagens quando comparado aos métodos convencionais de extração, pois devido as características do fluido utilizado (exemplo: pressão e temperatura críticas relativamente baixas), não causam a degradação térmica dos componentes termossensíveis e não deixam resíduos do solvente no óleo obtido, fornecendo um produto de melhor qualidade e maior pureza. Além de ser um fluido atóxico e não inflamável.

Apesar de exigir um investimento maior devido aos custos de aquisição dos equipamentos de alta pressão, a extração com fluido supercrítico vem sendo bastante explorada, mostrando-se um processo tecnicamente viável para a obtenção de uma série de óleos essenciais a partir de produtos naturais (ROSA & MEIRELES, 2001).

No presente trabalho o óleo essencial de patchouli foi extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico a diferentes condições de pressão e temperatura e através de destilação por arraste a vapor, afim de comparar os métodos de extração quanto a qualidade e o rendimento do óleo essencial obtido. Além disso, estudou-se experimentalmente a influência de diferentes parâmetros do processo no rendimento e na qualidade do óleo essencial para determinar a condição ótima de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico em relação ao rendimento e também para a obtenção dos principais parâmetros físicos do processo. O rendimento obtido em meio supercrítico foi comparado com aquele obtido por arraste a vapor, evidenciando que a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico apresenta melhores resultados e um óleo essencial de melhor qualidade.

Para facilidade de apresentação, este trabalho se encontra estruturado em capítulos, sendo que o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica dos óleos essenciais, em principal o óleo essencial de patchouli, e de alguns métodos de extração utilizados, a destilação por arraste a vapor e em específico a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico. No capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados nos experimentos realizados. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos, e o capítulo 5 apresenta as principais conclusões e algumas sugestões de trabalhos futuros.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

A revisão bibliográfica tem como objetivo situar o leitor, em relação ao estado da arte, nos principais assuntos que serão abordados neste trabalho, apresentando-os por tópico.

O primeiro tópico deste capítulo se refere aos óleos essenciais, mais especificamente, ao mercado, as aplicações, a composição química e a importância do óleo essencial de patchouli.

O segundo tópico descreve os processos de obtenção do óleo essencial de patchouli, citando as principais vantagens e desvantagens de cada método, destacando-se, o processo de extração supercrítica.

O terceiro tópico apresenta uma breve revisão de planejamento experimental e o quarto tópico apresenta as considerações finais.

### **2.1 Óleos essenciais**

Durante a última década, as tendências dos consumidores emergiram para uma maior preocupação em relação a qualidade e a segurança de alimentos, cosméticos, perfumes e medicamentos, aumentando a preferência para o "natural" ao invés de substâncias sintéticas. Além disso, atualmente, a demanda por aromas e fragrâncias naturais aumentou muito devido ao interesse em aromaterapia. A produção de aroma e fragrâncias foi inicialmente limitada as matérias-primas botânicas naturais altamente aromáticas, como rosa, sândalo e jasmim, mas se

expandiu rapidamente na produção de uma diversidade de óleos essenciais (MUKHOPADHYAY, 2000).

Os óleos essenciais se encontram nas plantas dentro de organelas celulares chamadas vacúolos e carregam o nome da planta do qual é obtido (BRUNNER, 1994; CARLSON *et al.*, 2001; GOTTLIEB, 1985; SANTOS, 2002).

Há cerca de 16 séculos, os óleos essenciais são conhecidos e estudados pelo homem. Sua finalidade é diversificada e tem evoluído através dos tempos. Os óleos essenciais apresentam grande importância nas indústrias de perfumes, cosméticos e alimentos devido às propriedades aromáticas. Alguns óleos possuem atividades biológicas, podendo ser utilizados na elaboração de produtos farmacêuticos e inseticidas (BICK, 1985; SILVA *et al.*, 2001; WILDWOOD, 1994).

Os óleos essenciais no reino vegetal encontram-se difundidos na planta toda (essência de gerânio, essência de lavanda, essência de menta, etc.) ou em uma determinada parte da planta como (ARAÚJO, 1995; DURVELLE, 1930; POVH, 2000):

- i) Nas flores (essência de rosa, essência de camomila, etc.);
- ii) Nas folhas (essência de capim-limão, essência de patchouli, etc.);
- iii) Nos frutos (essência de limão, essência de laranja, etc.);
- iv) Nas raízes (essência de vetiver, essência de angélica, etc.);
- v) Nos lenhos (essência de sassafráz, essência de pau-rosa, etc.);
- vi) Nas sementes (essência de coentro, essência de cravo, etc.).

A matéria-prima in-natura da qual o óleo essencial é obtido pode ser fresca ou parcialmente seca. Os óleos essenciais são geralmente incolores a amarelados quando acabam de ser destilados. São um extrato líquido a temperatura ambiente, ligeiramente solúveis na água e dissolvem-se razoavelmente bem no etanol. O odor dos óleos essenciais é semelhante ao da parte da planta da qual ele é derivado, embora ele possa ser relativamente mais intenso (SANTOS, 2002; SONWA, 2000).

Os óleos essenciais são produtos de alto valor agregado, freqüentemente constituídos por centenas de componentes químicos, sendo a maioria deles em

pequenas quantidades, formando uma mistura complexa de hidrocarbonetos, álcoois e compostos carbonílicos. A atividade biológica e as propriedades aromáticas dos óleos essenciais podem depender de um único componente, mas na maioria das vezes depende de uma combinação complexa de substâncias (ARAÚJO, 1995; REVERCHON, 1997; SONWA, 2000).

Os componentes químicos dos óleos essenciais podem ser classificados como:

#### 1 – Terpenos:

A estrutura química dos terpenos foi estabelecida como sendo o produto da fusão de duas ou mais unidades de isopreno ( $C_5H_8$ ), o que corresponde a hidrocarbonetos de fórmula geral  $(C_5H_8)_n$ . Quando  $n=2$ , o que corresponde a esqueletos com 10 carbonos, o hidrocarboneto é chamado de monoterpeno ou simplesmente, terpeno. Quando  $n=3$ , o que corresponde a esqueletos com 15 carbonos, o hidrocarboneto é chamado de sesquiterpeno e quando  $n=4$ , o que corresponde a 20 carbonos, temos os diterpenos (HEATH, 1981; MAGALHÃES, 1985).

Em função da conformação do esqueleto carbônico, podemos agrupar os monoterpenos em acíclicos, monocíclicos e bicíclicos. Pelo mesmo critério, os sesquiterpenos podem ser agrupados em monocíclicos, bicíclicos e tricíclicos. O único diterpeno notório em óleo essencial é o canforeno, encontrado no óleo de cânfora e que é monocíclico (HEATH, 1981; MAGALHÃES, 1985).

No entanto, apesar dos hidrocarbonetos serem quantitativamente significantes na composição de muitos óleos essenciais, eles possuem pouco valor odorizante e saborizante em relação aos seus derivados oxigenados (MAGALHÃES, 1985).

#### 2 – Compostos terpenóides oxigenados

Os derivados oxigenados dos hidrocarbonetos terpênicos compreendem álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres e óxidos. Ocorrem largamente nos diferentes óleos essenciais e são os maiores contribuintes de seus distintos odores e sabores (MAGALHÃES, 1985).



Considerando-se os terpenóides oxigenados derivados de correspondentes hidrocarbonetos, estes possuem idêntica classificação. Um exemplo é o álcool monoterpênico que pode ser classificado como alifático, monocíclico e bicíclico assim como os monoterpenos (MAGALHÃES, 1985).

### 3 – Compostos benzenóides

São componentes de óleos essenciais que possuem anel benzênico (MAGALHÃES, 1985).

### 4 – Compostos contendo nitrogênio e/ou enxofre

Compostos contendo alternativamente nitrogênio ou enxofre, ou ambos. São raramente encontrados nos óleos essenciais (MAGALHÃES, 1985).

Em geral, um componente químico encontra-se em maior proporção caracterizando-se como fator determinante da exploração econômica do óleo essencial e da respectiva fonte vegetal (SANTOS, 2002). A combinação da cromatografia gasosa e da espectrometria de massas (GC-MS) permite uma rápida identificação dos componentes do óleo essencial, contanto que esses componentes sejam já conhecidos e seus espectros de massa se encontrem disponíveis nos dados da literatura da biblioteca de espectros (SONWA, 2000).

#### 2.1.1 Óleo essencial de patchouli

O patchouli cujo nome científico é *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth é uma planta pertencente à família botânica *Lamiaceae* cujas folhas são ricas em óleo essencial. Uma sinonímia científica do patchouli é *Pogostemon patchouli* (SILVA JÚNIOR, 2003; MUKHOPADHYAY, 2000; SANTOS, 2002). Também é conhecido popularmente como oriza, patcholi e patchuli (SILVA JÚNIOR, 2003).

É uma espécie originária da Malásia, das Filipinas e do sul da Índia (SILVA JÚNIOR, 2003; WILDWOOD, 1994), sendo que os maiores produtores mundiais do óleo essencial de patchouli são a Indonésia, Índia, China, Malásia e a América do Sul (HEATH, 1981; SINGH *et al.*, 2002; WILDWOOD, 1994).

A Indonésia é a principal produtora de óleo essencial de patchouli no mundo com uma estimativa de 550 toneladas por ano, o que representa mais de 80% do total (SINGH *et al.*, 2002). No Brasil, o patchouli é produzido em pequena escala, sendo o óleo essencial quase na sua totalidade importado (KIEFER, 1985).

O patchouli é uma planta arbustiva que cresce de 0,8 a 1 m e que prefere um clima quente e úmido com solos ricos em matéria orgânica. O caule é ereto, grosso, quadrangular e ramificado na parte superior. As folhas, de onde se obtém o óleo essencial de patchouli, são lisas, aveludadas, cobertas com glândulas de óleo em ambas as faces, fortemente aromáticas e medindo 5 a 10 cm de comprimento por 3 a 7 cm de largura (SILVA JÚNIOR, 2003). A Figura 2.1 mostra o detalhe das faces da folha de patchouli.

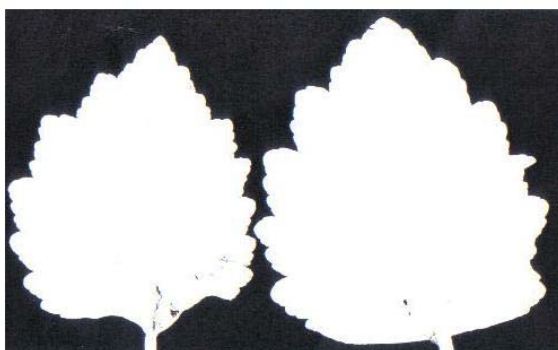


Figura 2.1: Detalhe das faces da folha do patchouli (SILVA JÚNIOR, 2003).

O óleo essencial de patchouli é um importante óleo essencial natural utilizado na fabricação de perfumes e cosméticos devido ao seu poder fixador de aromas (BETTS, 1994; MUKHOPADHYAY, 2000; SANTOS, 2002; SINGH *et al.*, 2002). Além disso, também se encontra aprovado pela seção 172.510 da *FDA (Food and Drugs Administration)* para ser utilizado como um aditivo natural em conjunto com aromas em alimentos para consumo humano (CODE OF FEDERAL REGULATIONS, 2002; HEATH, 1981).

O óleo essencial de patchouli também é utilizado na aromaterapia devido as suas diversas propriedades terapêuticas como tranqüilizante, diurética, afrodisíaca,

anti-séptica e antidepressiva. Além desses empregos, também pode ser utilizado como repelente de insetos, para reduzir náuseas e vômitos e no tratamento de hemorróidas, acne e caspa (SILVA JÚNIOR, 2003; TAMS, 2001; WILDWOOD, 1994; YANG *et al.* apud DOWN TO EARTH NATURAL FOODS, 2000).

O óleo essencial de patchouli é comumente obtido por destilação por arraste a vapor (SILVA JÚNIOR, 2003; SINGH *et al.*, 2002) a partir das folhas de patchouli. O óleo obtido possui cor âmbar, é levemente viscoso, com um cheiro de terra que se torna mais doce com o passar do tempo. Em relação ao odor, o óleo essencial de patchouli é classificado como de nota grave, apresentando características sensoriais como um óleo de odor persistente (BETTS, 1994; HEATH, 1981; WILDWOOD, 1994).

Segundo Singh *et al.* (2002), variando a irrigação e a aplicação de nitrogênio e adubo orgânico no cultivo de patchouli num clima tropical semi-árido, a maior quantidade de óleo essencial de patchouli obtido a partir da destilação por arraste a vapor das folhas frescas utilizando a aparelhagem de Clevenger (CLEVINGER apud SINGH *et al.*, 2002) foi de 0,73% [(góleo/gfolha patchouli fresca)\*100]. Além disso, foi verificado que quando a disponibilidade de umidade era maior, o crescimento do patchouli aumentava assim como o rendimento do óleo obtido, enquanto que na falta de umidade o crescimento do patchouli era reprimido conduzindo a uma diminuição no rendimento do óleo essencial. Ou seja, o mais alto rendimento de óleo essencial de patchouli estava diretamente relacionado às boas condições de umidade.

Segundo Silva Júnior (2003), os rendimentos da extração de óleo essencial de patchouli por destilação por arraste a vapor utilizando a aparelhagem de Clevenger, com 3 horas de destilação, variam conforme a época de colheita. As folhas frescas colhidas em Itajaí, SC, Brasil no outono e no inverno apresentaram em média um rendimento de 0,24% e as folhas colhidas na primavera e no verão apresentaram em média um rendimento de 0,80% e 0,84%, respectivamente. Para a obtenção do óleo essencial de patchouli, as folhas de patchouli podem ser secas em temperaturas de 30 a 35°C em estufas com fluxo de ar contínuo.

O rendimento médio em base seca da extração de óleo essencial de patchouli a partir das folhas de *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth varia entre 1,5 a 3,0% segundo Heath (1981).

O maior interesse das indústrias que exploram as plantas medicinais, aromáticas e condimentares, é adquirir um produto com a maior concentração possível de princípios ativos (POVH, 2000).

Os principais componentes do óleo essencial de patchouli são sesquiterpenos e álcoois sesquiterpênicos. Sendo que o principal componente do óleo é o patchoulol, um álcool sesquiterpeno tricíclico amplamente usado em fragrâncias e que constitui em torno de um terço do óleo (BETTS, 1994; SILVA JÚNIOR, 2003; MAGEE *et al.*, 1995; SINGH *et al.*, 2002; SONWA, 2000; TRIFILIEFF, 1980).

O  $\alpha$ -patchouleno, um sesquiterpeno tricíclico, também é um importante componente do óleo essencial de patchouli, apesar de ser encontrado em pequena quantidade, pois juntamente com o patchoulol, são responsáveis por regular o aroma do óleo (SINGH *et al.*, 2002).

A estrutura química, assim como a fórmula molecular, do patchoulol e do  $\alpha$ -patchouleno podem ser observadas na Figura 2.2. O peso molecular do patchoulol e do  $\alpha$ -patchouleno são, respectivamente, 222 g/mol e 204 g/mol (MAGEE *et al.*, 1995; ALDRICH CHEMICAL COMPANY, 1997; SONWA, 2000), ou seja, abaixo de 300 g/mol que é normalmente a faixa de peso molecular dos componentes químicos (MUKHOPADHYAY, 2000).

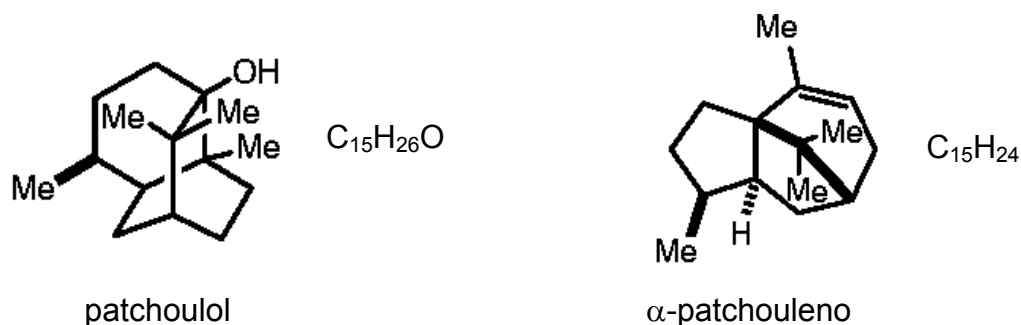


Figura 2.2: Patchoulol e  $\alpha$ -patchouleno (SONWA, 2000).

Outros componentes do óleo de patchouli são dois sesquiterpenos bicíclicos, o  $\alpha$ -guaieno e o  $\delta$ -guaieno (sinônimo do  $\alpha$ -bulneseno) que correspondem cerca de um quarto ou mais do óleo (BETTS, 1994). Dentre os componentes identificados em pequenas quantidades, se encontram os hidrocarbonetos tricíclicos:  $\beta$ -patchouleno, cariofileno e seicheleno (BETTS, 1994; NIWA *et al.*, 1987).

Singh *et al.* (2002) realizou a cromatografia gasosa dos óleos essenciais de patchouli extraídos e os principais componentes identificados no óleo foram o patchoulol, o  $\alpha$ -patchouleno, o  $\delta$ -guaieno, o  $\alpha$ -guaieno, o seicheleno e o cariofileno.

No primeiro estudo de cromatografia gasosa do óleo de patchouli em 1962, Bates e Slagel utilizaram uma coluna cromatográfica capilar de Carbowax 20M e encontraram aproximadamente 35% de patchoulol, 21% de  $\delta$ -guaieno, 21% de  $\alpha$ -guaieno e 2% de  $\beta$ -patchouleno (BATES & SLAGEL apud BETTS, 1994).

Betts (1994) realizou uma análise cromatográfica de uma amostra comercial do óleo essencial de patchouli (Rivendell, Bunbury, Western Austrália) utilizando uma coluna capilar de Chirasil-Val e identificou 28,5% de patchoulol, 12,0% de  $\delta$ -guaieno, 10,4% de  $\alpha$ -guaieno, 6,9% de seicheleno, 6,4% de  $\alpha$ -patchouleno, 4,7% de cariofileno e 1,7% de  $\beta$ -patchouleno, uma composição bastante diferente daquela encontrada por Bates e Slagel (1962). Betts (1994) concluiu que ambas colunas apresentaram a mesma seqüência de retenção, porém essa diferença nas quantidades dos componentes ocorreu devido a baixa resolução da coluna capilar de Carbowax 20M.

## 2.2 Métodos de extração

Existem três principais processos para a obtenção de óleos essenciais a partir de uma matriz sólida: extração com solventes orgânicos, destilação por arraste a vapor e extração com fluido supercrítico.

A importância crescente dos óleos essenciais criou uma grande necessidade de desenvolvimento de métodos de extração que proporcionem uma maior

qualidade e produtividade, uma vez que atualmente existe uma tendência por parte do consumidor de preferir produtos naturais (BICK, 1985; SONWA, 2000). No entanto, o potencial de cada processo é limitado pelo compromisso entre custo e seletividade da operação.

Para grandes volumes de produção, a tendência é optar pela destilação por arraste a vapor e pela extração com solventes orgânicos, pois requerem equipamentos convencionais, mas tendem a promover alterações no produto final. Além disso, existem algumas restrições crescentes para o uso de solventes orgânicos devido a possibilidade de contaminação ambiental e a presença de resíduos do solvente orgânico no produto final.

Por outro lado, a extração com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) supercrítico exige um investimento maior devido aos custos de aquisição dos equipamentos de alta pressão, mas é extremamente específica em sua atuação, portanto, mais indicada para produtos naturais (IMISON & UNTHANK, 2000; POVH, 2000). Além disso, a extração com fluido supercrítico vem se mostrando um processo tecnicamente viável para a obtenção de uma série de óleos voláteis e oleoresinas a partir de produtos naturais (ROSA & MEIRELES, 2001).

Embora os benefícios da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico para a manutenção das propriedades do óleo essencial já sejam bastante conhecidos, não foi encontrado nenhum estudo científico ou publicação referente a extração de óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico. Sendo o processo de destilação por arraste a vapor o comumente utilizado. Abaixo são descritos os métodos de extração com detalhes.

### **2.2.1 Processo de hidrodestilação ou destilação por arraste a vapor**

O processo de destilação por arraste a vapor ou, no sentido mais geral, hidrodestilação é ainda o processo mais empregado para a obtenção dos óleos essenciais a partir das plantas no Brasil e no mundo (ARAÚJO, 1995; DURVELLE, 1930; MUKHOPADHYAY, 2000; POVH, 2000; SANTOS, 2002; SONWA, 2000).

A destilação por arraste a vapor é um processo de separação baseado nas diferenças de pressão de vapor do soluto (óleo essencial na matriz sólida) e do solvente (água) (HEATH, 1981). Embora os óleos essenciais possuam ponto de ebulição normalmente entre 200 a 300°C, superior a água cujo ponto de ebulição é 100°C, eles são vaporizados facilmente com o vapor d'água.

Esta vaporização não é instantânea, pois freqüentemente o óleo essencial se encontra dentro das células vegetais. Assim, as matérias-primas utilizadas para a obtenção de óleo essencial necessitam de tratamento prévio (com exceção das flores) para facilitar a retirada do óleo. Esse tratamento consiste de secagem e moagem para redução do tamanho das partículas a serem destinadas a extração. Com esse tratamento, uma parte do óleo essencial fica na superfície do material (DURVELLE, 1930; SANTOS, 2002).

VON RECHENBERG apud GUENTHER (1972), descreveu o processo de destilação por arraste a vapor como se segue: à temperatura de ebulição da água uma parte do óleo essencial dissolve-se na água presente dentro das células. Essa mistura óleo/água passa à superfície externa, por osmose, através de membranas dilatadas, onde o óleo é imediatamente arrastado na corrente de vapor.

Muitas vezes, com o intuito de diminuir a duração da destilação, a temperatura de aquecimento é elevada. Isso é feito, pois o aumento de temperatura ocasiona num aumento da pressão de vapor do soluto, e conseqüentemente aumenta a tendência do óleo escapar da matéria-prima sólida. Porém, esta elevação deve ser feita com cautela, para evitar uma hidrólise, uma vez que o óleo essencial apresenta alguns componentes termossensíveis. Por exemplo, na presença da água, e particularmente a temperaturas elevadas, os ésteres tendem a reagir com a água para formar ácidos e álcoois (DURVELLE, 1930; POVH, 2000).

Os óleos essenciais obtidos por destilação muitas vezes não possuem integralmente o aroma da planta ou das partes submetidas a destilação. Esta diferença na característica do aroma obtido pode ser devido a alguns fenômenos: alguns componentes muito importantes para o aroma do óleo essencial podem ser decompostos pela temperatura, não sendo extraídos totalmente; alguns

componentes termossensíveis presentes no óleo essencial, durante a destilação, podem ser degradados gerando produtos de odor ruim, que depreciam os aromas. Além desses fatores, também pode ocorrer de alguns poucos componentes solúveis na água, permanecerem na água após a condensação e assim serem descartados junto com água condensada (DURVELLE, 1930; HEATH, 1981; MARENTIS, 2001; MUKHOPADHYAY, 2000).

O processo de destilação por arraste a vapor pode ser subdividido em três categorias: destilação com água, destilação com água e vapor e destilação com vapor direto. As três categorias envolvem vários processos físico-químicos e estão sujeitas às mesmas considerações teóricas: hidrodifusão, hidrólise de certos componentes do óleo essencial e decomposição ocasionada pelo calor (POVH, 2000).

Quando é empregado o método de destilação com água, o material a ser destilado é colocado diretamente em contato com a água em ebulição, semelhante a aparelhagem do Clevenger (CLEVENGER apud SINGH *et al.*, 2002). O material pode ficar submerso ou na superfície, dependendo da sua densidade. A água pode ser aquecida de várias maneiras: fogo direto, camisa de vapor, serpentina com vapor ou fluido aquecido. Este método é recomendado para matérias-primas que formam uma torta compacta, não deixando o vapor penetrar. Após o aquecimento da água, o vapor que se forma carrega os óleos voláteis que, por sua vez, são resfriados por meio de um condensador (POVH, 2000).

No segundo método, destilação com água e vapor, o material a ser destilado é colocado sobre uma placa perfurada, a uma certa distância do fundo do extrator. A parte inferior é preenchida com água até a placa perfurada, não permitindo o contato da matéria-prima com a água. A água é então aquecida e o vapor, que carrega os óleos voláteis, são condensados, através de um condensador. Este método é geralmente o mais utilizado (DURVELLE, 1930; MUKHOPADHYAY, 2000; POVH, 2000).

A destilação com água e vapor é mais rápida, pois os vapores de óleo essencial permanecem menos tempo em contato com os vapores d'água. Porém, a



quantidade de vapor para condensar é maior quando a destilação é feita através de água e vapor do que quando feita somente com água (DURVELLE, 1930).

As características destes métodos são: a corrente gasosa utilizada no primeiro e no segundo método está saturada e nunca superaquecida; e no segundo método o material está em contato com o vapor d'água e não com a água em ebulição como no primeiro método. Finalmente no terceiro método, destilação com vapor direto, o vapor é gerado por meio de caldeiras ou autoclaves, podendo ser saturado ou superaquecido e, freqüentemente, à pressões mais altas que a atmosférica. O vapor é introduzido em uma câmara de expansão do extrator, antes de passar pela placa perfurada, onde é colocada a matéria-prima (POVH, 2000).

Nos dois tipos de destilação, com água e vapor/água, a temperatura é determinada pela pressão de vapor da operação, em torno de 100°C. Quanto à destilação com vapor direto, a temperatura de operação, pode estar acima de 100°C, dependendo do tipo de vapor utilizado. Em geral, a destilação deve ser processada durante um período de tempo que permita obter um rendimento vantajoso e os melhores resultados econômicos, sem alteração da qualidade. Para que isto ocorra, é necessário tomar os seguintes cuidados:

1 – manter uma temperatura tão baixa quanto possível, não esquecendo, entretanto, que a taxa de extração será determinada pela temperatura;

2 – o processo, normalmente à pressão atmosférica, deve ser conduzido sob vácuo se os constituintes do óleo hidrolisarem facilmente;

3 – separada da camada oleosa, a fase aquosa pode ser reconduzida para o destilador, pois freqüentemente contêm constituintes valiosos em solução, como acontece com os óleos de rosa e de laranja. Além disso, há a vantagem adicional de já entrar no sistema pré-aquecida (POVH, 2000).

A mistura de água e óleo essencial é separada por diferença de densidade, devido as características hidrofóbicas dos componentes do óleo essencial. O óleo essencial, por ser mais leve que a água fica na parte superior enquanto a água fica na parte inferior. Caso não haja formação bem definida da camada de óleo, a

mistura de água e óleo é tratada com diclorometano e sulfato de sódio anidro para total separação (POVH, 2000; SANTOS, 2002; SONWA, 2000).

## **2.2.2 Extração com CO<sub>2</sub> supercrítico**

### **2.2.2.1 CO<sub>2</sub> supercrítico**

Existe um interesse crescente na obtenção de produtos naturais de alto valor agregado, sem modificação química e sem resíduos de solvente. Uma tecnologia que vem sendo estudada nas últimas décadas e aplicada para a obtenção destes produtos é a utilização de fluidos supercríticos para a extração, separação e concentração de produtos naturais e componentes bioativos (IMISON & UNTHANK, 2000; MUKHOPADHYAY, 2000).

O diagrama de fases de uma substância pura apresenta, além do estado sólido, líquido e gasoso, um estado chamado supercrítico, que se forma acima dos pontos críticos de temperatura e pressão (ARAÚJO, 1995). A temperatura crítica de um gás é aquela temperatura acima da qual ele não pode mais ser liquefeito, não importando a quanto se eleve a pressão. A pressão crítica é definida como a pressão de vapor correspondente a temperatura crítica. Estes valores de temperatura e pressão definem um ponto crítico que é único para uma determinada substância (CALAME & STEINER, 1982; KING & BOTT, 1993; RIZVI, 1994; MUKHOPADHYAY, 2000). O diagrama de fases do CO<sub>2</sub>, um dos compostos mais explorados na área de fluidos supercríticos, pode ser observado na Figura 2.3, localizada na próxima página.

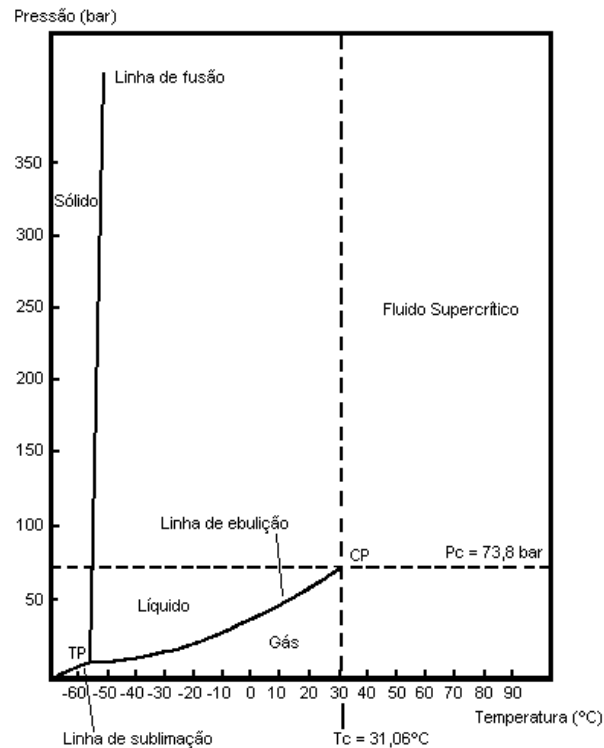


Figura 2.3: Diagrama de fase pressão-temperatura (PT) para o CO<sub>2</sub>. CP: ponto crítico, Pc: pressão crítica, Tc: temperatura crítica (SANDERS apud KING & BOTT, 1993).

Nas proximidades da região supercrítica, os fluidos não são apenas solventes eficazes para extração de óleo essencial, mas apresentam uma série de peculiaridades que os tornam mais vantajosos com relação aos solventes líquidos, comumente utilizados. São elas: maior variedade de solventes que podem ser utilizados, uma vez que as características básicas da extração supercrítica devem-se, além das propriedades dos solventes, às condições termodinâmicas; a seletividade de um dado soluto em uma solução do solvente pode ser controlada manipulando-se a densidade do solvente ou ainda, adicionando-se um co-solvente para alterar a polaridade do solvente, e conseqüentemente a solubilidade e seletividade (BOSS, 2000; MUKHOPADHYAY, 2000).

Os fluidos supercríticos apresentam propriedades intermediárias entre os líquidos e os gases conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades físicas dos gases, líquidos e fluidos supercríticos (RIZVI *et al.*, 1986).

<b>Estado</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Difusividade (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Viscosidade (g/cm.s)</b>
<b>Gasoso</b>	$(0,6 - 2,0) \times 10^{-3}$	0,1 – 0,4	$(1,0 - 3,0) \times 10^{-4}$
<b>Fluido supercrítico</b>			
P <sub>c</sub> , T <sub>c</sub>	0,2 – 0,5	$0,7 \times 10^{-3}$	$(1,0 - 3,0) \times 10^{-4}$
4P <sub>c</sub> , T <sub>c</sub>	0,4 – 0,9	$0,2 \times 10^{-3}$	$(3,0 - 9,0) \times 10^{-4}$
<b>Líquido</b>	0,6 – 1,6	$(0,2 - 2,0) \times 10^{-5}$	$(0,2 - 3,0) \times 10^{-2}$

Pode ser observado que os gases são os que têm a maior difusividade, portanto as mais altas taxas de transferência de massas. Porém, possuem poder de solvatação limitado devido a sua densidade baixa (BRUNNER, 1994; TAYLOR, 1996).

A densidade relativamente alta dos fluidos supercríticos faz com que possuam um poder de solvatação semelhante aos líquidos e maior em relação aos gases. A principal vantagem dos fluidos supercríticos em relação aos líquidos é que, por apresentarem uma viscosidade menor e um coeficiente de difusividade de massa maior do que no estado líquido, associado com altas densidades, faz com que os fluidos supercríticos possuam um maior poder de solvatação e uma maior habilidade para penetrar nas matrizes porosas das quais o componente ativo será extraído (IMISON & UNTHANK, 2000).

Assim, o fluido supercrítico apresenta propriedade física (transporte) semelhante aos gases e química (solvente) semelhante aos líquidos. Essas propriedades promovem, portanto, maiores taxas de transferência de massa dos solutos no fluido supercrítico do que nos líquidos (ARAÚJO, 1995; MUKHOPADHYAY, 2000; RIZVI, 1994).

Numa separação com fluidos supercríticos, a solubilidade de um produto não depende, somente, da volatilidade deste produto nas condições de processamento como é o caso da destilação, mas também, das interações soluto-solvente que é o mecanismo de controle nas extrações com solventes líquidos. Utilizando fluidos supercríticos pode-se até separar compostos de mesma volatilidade em favor das solubilidades diferenciadas dos compostos no solvente supercrítico (POVH, 2000).

Além disso, os fluidos supercríticos também podem ser seletivos extraíndo combinações designadas de uma mistura complexa. Às vezes a combinação designada é o componente ativo de interesse. Em outros momentos, pode ser um componente indesejável que precisa ser removido do produto final. A dependência da solubilidade de certos solutos em relação a pressão e temperatura de um solvente supercrítico é o fenômeno mais explorado em extração utilizando fluidos supercríticos, uma vez que o poder de solvatação do fluido supercrítico é função de sua densidade. Portanto, iniciando-se a extração à baixa pressão e aumentando-a gradualmente, consegue-se separar componentes de polaridades diferenciadas (ARAÚJO, 1995; MUKHOPADHYAY, 2000).

As propriedades físicas de alguns fluidos utilizados como solventes no estado supercrítico se encontram descritos na Tabela 2.2:

Tabela 2.2 – Propriedades físicas de alguns solventes comumente utilizados no estado supercrítico (ARAÚJO, 1995; MUKHOPADHYAY, 2000).

Fluido	Pressão crítica (bar)	Temperatura crítica (°C)	Densidade crítica (g/cm <sup>3</sup> )
CO <sub>2</sub>	73,8	31,1	0,468
Etano	48,8	32,2	0,203
Etileno	50,4	9,3	0,200
Propano	42,5	96,7	0,220
Tolueno	41,1	318,6	0,290

O solvente mais utilizado na extração supercrítica de produtos naturais é o CO<sub>2</sub>. A grande aceitação do CO<sub>2</sub> deve-se ao fato de ser um solvente natural, atóxico, quimicamente inerte, apolar, facilmente disponível, não inflamável, com temperatura crítica (T<sub>c</sub>) e pressão crítica (P<sub>c</sub>) relativamente baixas (31,1°C e 73,8 bar) e de baixo custo. A baixa temperatura crítica permite que o processo de extração seja conduzido a temperaturas relativamente baixas, o que é útil, pois produtos de origem biológica são freqüentemente termossensíveis. Além disso, como o CO<sub>2</sub> é um gás nas condições ambientes e já se encontra presente no meio ambiente, o mesmo não apresenta risco ambiental, e também garante que nestas condições não existe nenhum resíduo de solvente no extrato (BOSS, 2000, MARENTIS, 2001; MCHUGH & KRUKONIS, 1986; IMISON & UNTHANK, 2000).

A desvantagem da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico é que devido a sua propriedade apolar, este praticamente não extrai os componentes altamente polares. Assim, proteínas solúveis na água, algumas vitaminas e carboidratos devem ser extraídos por métodos que usam co-solventes, para melhorar a polaridade da mistura de solventes e a solubilidade dos componentes polares. Tais co-solventes são adicionados em pequenas quantidades no CO<sub>2</sub> na sua forma pura ou na amostra (ARAÚJO, 1995; IMISON AND UNTHANK, 2000).

O comportamento do CO<sub>2</sub> supercrítico em torno de seu ponto crítico pode ser explicado utilizando o diagrama da Figura 2.4, localizado na próxima página. Neste diagrama é apresentada a variação da pressão em função da temperatura com linhas de densidade expressas de 100 a 1200 g/L, em terceira dimensão para o CO<sub>2</sub> puro. Pode-se observar que uma característica dos fluidos supercríticos é que pequenas variações de pressão e temperatura resultam em grandes variações de densidade (POVH, 2000; STUART, 1999).

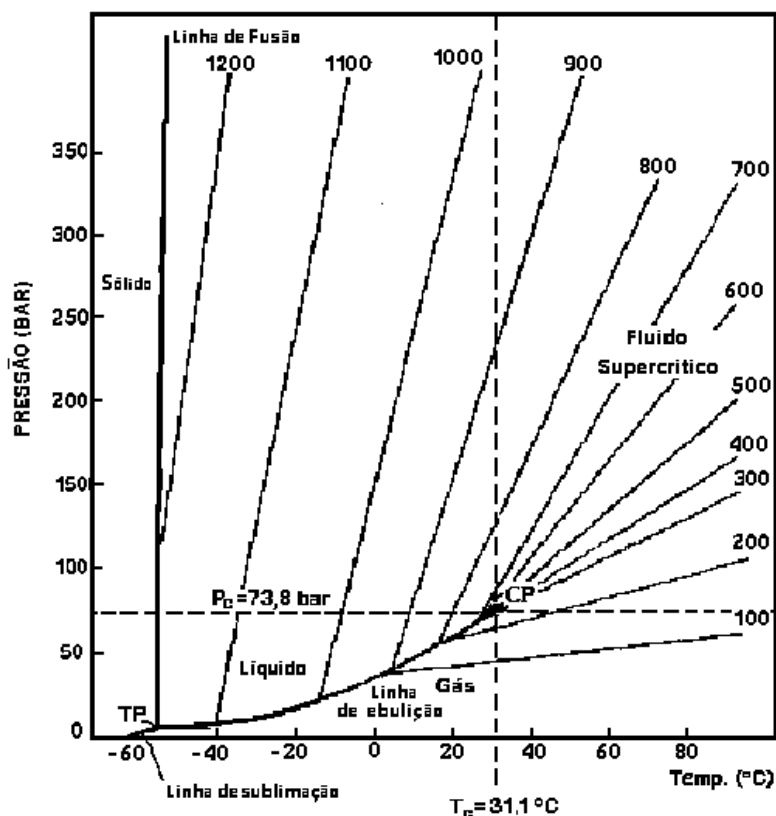


Figura 2.4: Parte do diagrama P-T- $\rho$  do CO<sub>2</sub> (BROGLE apud POVH, 2000).

A sensibilidade da densidade em função da pressão e/ou temperatura está diretamente ligada à variação da solubilidade. Assim a seleção da pressão e temperatura de extração é um fator importante que afeta a composição final do extrato e o rendimento de processo. Utilizando altas densidades do CO<sub>2</sub> supercrítico, terpenos e terpenos oxigenados são completamente dissolvidos no CO<sub>2</sub>, mas outras combinações não voláteis como ceras e parafinas também podem aparecer no extrato (DÍAZ-MAROTO *et al.*, 2002).

Contudo, através da Figura 2.4, pode-se observar que conforme a temperatura aumenta na região supercrítica (a uma pressão fixa), a densidade do solvente diminui rapidamente e também se espera que a solubilidade do soluto diminua apesar do aumento da pressão de vapor. Em pressões altas, no entanto, a pressão de vapor do soluto varia mais fortemente com a temperatura do que a densidade do solvente. Assim, a solubilidade do soluto aumenta com o aumento da

temperatura em pressões altas (RIZVI *et al.*, 1986). Essas conclusões em relação ao comportamento da densidade do solvente e pressão de vapor do soluto nas extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico são ilustradas na Figura 2.5, com a solubilidade da cafeína pura em CO<sub>2</sub> supercrítico.

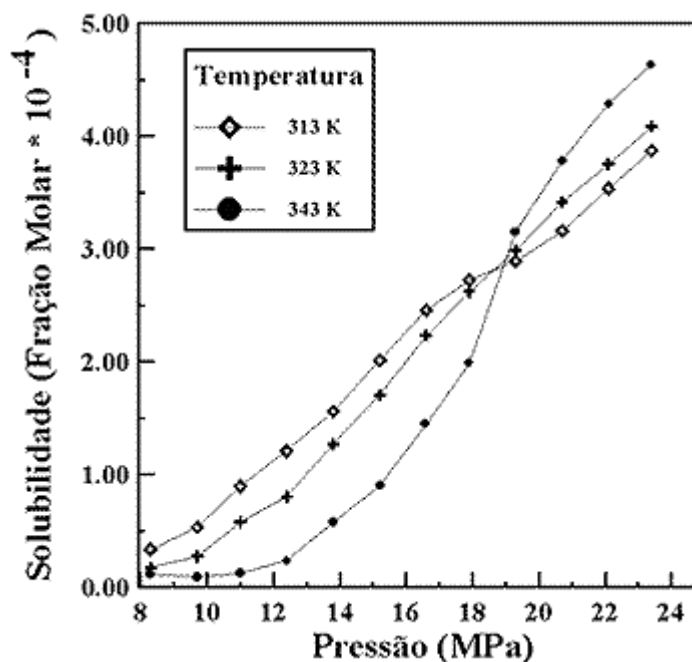


Figura 2.5: Solubilidade da cafeína pura no CO<sub>2</sub> supercrítico (SALDAÑA *et al.*, 1997).

Há duas características distintas influenciando neste comportamento. A primeira é o aumento da solubilidade da cafeína com o aumento da pressão em todas as temperaturas investigadas, apresentando um comportamento retrógrado (uma diminuição na solubilidade com o aumento da temperatura) nas pressões baixas. O comportamento retrógrado é uma característica típica dos processos de extração supercrítica e é atribuído principalmente a um compromisso entre os efeitos de pressão de vapor do soluto que aumenta com a temperatura e o efeito da densidade do solvente que diminui com a temperatura, o que resulta na redução da solubilidade. Assim, este comportamento retrógrado é uma manifestação da predominância do efeito da densidade do solvente que é muito sensível a temperatura nestas condições.



A segunda característica, observada em pressões maiores que 19 MPa (no caso da cafeína pura), é a inversão de comportamento, ou seja, o aumento da solubilidade da cafeína pura no fluido supercrítico, devido ao aumento da temperatura. Neste caso, o aumento da pressão de vapor do soluto é mais que suficiente para compensar a diminuição da solubilidade devido à redução da densidade do solvente (SALDAÑA *et al.*, 1997).

O balanço entre o poder de solubilização e a seletividade, é provavelmente, o fator mais importante a ser otimizado. Maiores densidades de CO<sub>2</sub> induzem a um maior poder de solubilização e conseqüentemente a um decréscimo na seletividade do solvente. Isto acontece, pois apesar do aumento na solubilização aumentar o rendimento do produto obtido na extração, este aumento no rendimento é devido a maior quantidade extraída de graxa cuticular e de outros produtos indesejáveis (POVH, 2000).

O maior atrativo dos fluidos supercríticos é o fato de suas propriedades termodinâmicas e de transporte poderem ser ajustadas através da temperatura e da pressão de operação, alterando-se, desta forma, suas características de seletividade e seu poder solvente (SPRICIGO, 1998).

Normalmente vem sendo utilizadas pressões de 8 a 12 MPa e temperaturas entre 10 e 50°C na extração de óleos essenciais a partir de matrizes vegetais (MOYLER, 1993; REVERCHON & MARRONE, 1997). Muitos investigadores recomendaram temperaturas entre 40 e 50°C para a extração de óleos essenciais (DÍAZ-MAROTO *et al.*, 2002).

A condição da matéria-prima a ser utilizada na extração com fluido supercrítico é muito importante. A água presente na matéria-prima pode afetar a extração por dois motivos: a água ajuda na solubilização de compostos polares, competindo pelos sítios polares da matriz; porém a água pode dificultar a extração de compostos não-polares, atuando como barreira à penetração do CO<sub>2</sub>. Além disso, às vezes os componentes podem ser solúveis no CO<sub>2</sub>, mas estão fisicamente encapsulados. Neste caso, é necessário promover a ruptura física da matriz (ultra-som, agitação em alta velocidade, moagem, etc.), de forma a permitir o contato do

solvente (ARAÚJO, 1995). Assim, esse tratamento prévio diminui o tempo de difusão do solvente dentro da matriz vegetal e pode melhorar a eficiência da extração (REVERCHON & SENATORE, 1992).

Através da variação do fluxo de CO<sub>2</sub> é capaz de verificar se a taxa de transferência de massa (extração) é controlada pela solubilidade de vários componentes ou através da difusão na fase sólida (IMISON & UNTHANK, 2000). Um fluxo de CO<sub>2</sub> mais elevado pode ser usado para dissolver e remover solutos altamente solúveis e de fácil acesso. Em contraste, um fluxo mais baixo deve ser usado para amostra contendo os componentes encapsulados ou ligados (ARAÚJO, 1995).

Aumentando o fluxo de CO<sub>2</sub>, os rendimentos e os custos operacionais também aumentam. Portanto, a otimização das condições de processo é necessária para satisfazer as exigências competitivas do produto durante a extração.

A extração com CO<sub>2</sub> supercrítico é preferível a extração com CO<sub>2</sub> líquido, pois as substâncias a serem extraídas são muito mais solúveis, a taxa de extração é até 2,5 vezes mais alta (tendo em vista a maior difusividade no estado supercrítico). Além disso, o CO<sub>2</sub> supercrítico apresenta uma maior seletividade, pois sua densidade pode variar de 0,2 a 0,9 g/cm<sup>3</sup>, enquanto que CO<sub>2</sub> líquido só pode variar de 0,7 a 1,0 g/cm<sup>3</sup> (CARLSON, 2000; REVERCHON, 1997).

#### **2.2.2.2 Processo de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico**

A tecnologia do fluido supercrítico não é uma técnica nova, porém, somente nas 2 a 3 últimas décadas que pesquisas significantes e o interesse industrial aconteceram com a ênfase na qualidade do produto, características funcionais, nenhum resíduo de solvente no produto final e as considerações ambientais (ARAÚJO, 1995; IMISON & UNTHANK, 2000).

A primeira planta em larga escala utilizando extração supercrítica em alimentos foi construída na Alemanha Ocidental pela HAG A. G. (hoje, General Foods Corp.) para a produção de café descafeinado com CO<sub>2</sub> supercrítico. Essa planta se encontra em operação desde 1979 (RIZVI *et al.*, 1986).

O processo de extração de produtos naturais, principalmente o óleo essencial, com CO<sub>2</sub> supercrítico vem ganhando grande interesse da comunidade científica, das indústrias farmacêuticas, de alimentos e de perfumes. Este interesse é devido, principalmente, às vantagens deste processo em relação aos processos convencionais de extração com solventes orgânicos ou por arraste a vapor. Uma vez que a extração com fluido supercrítico permite o desenvolvimento simultâneo de produtos com maiores concentrações dos ingredientes ativos e com menor degradação de alguns componentes (maior qualidade e pureza) em relação aos processos convencionais (MARENTIS, 2001).

Outra vantagem da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico é a capacidade do fracionamento para a obtenção de novos produtos, ou seja, o CO<sub>2</sub> supercrítico pode ser ajustado para a seleção de certos componentes como a obtenção de uma fração de cor ou uma fração aromática de uma planta. Isso é muito importante na produção de nutracêuticos porque alguns sabores fortes não desejados em certas plantas como alho e alecrim podem ser separados dos componentes nutracêuticos (MARENTIS, 2001).

A solubilidade de óleos essenciais em CO<sub>2</sub> supercrítico é considerada alta, e como regra geral, tende a aumentar com o aumento da massa específica do solvente (REVERCHON, 1997). A capacidade do CO<sub>2</sub> supercrítico de extrair componentes da matriz depende da solubilidade da substância no fluido supercrítico, da interação do componente com a matriz e da porosidade da matriz.

A extração de substâncias a partir de materiais sólidos ocorre quando este último é colocado em contato íntimo com um fluxo contínuo de CO<sub>2</sub> supercrítico. Geralmente, o material sólido constitui um leito fixo em forma de coluna, através do qual passa o solvente que extrai e carrega consigo o extrato. Na saída do extrator, o extrato é precipitado através da simples expansão do solvente (BRUNNER, 1994).

O processo de extração pode ser acompanhado através da determinação da quantidade de extrato obtido por tempo de extração ou por quantidade de CO<sub>2</sub> utilizado, onde com estes dados pode-se construir uma curva de extração.

A Figura 2.6 apresenta duas curvas típicas de extração de óleos essenciais, a curva 'A' e a curva 'B'. A curva 'A' consiste de duas etapas principais, onde se observa que a primeira etapa (etapa I), conhecida como etapa de taxa constante de extração é inicialmente linear. Nesta etapa o óleo facilmente acessível das células abertas pela moagem é extraído pelo solvente com facilidade. Em seguida, ocorre um período de transição, durante o qual a taxa de extração cai rapidamente e a extração continua a uma taxa muito mais lenta (etapa II), onde começa a extração do óleo localizado dentro das partículas sólidas (SOVOVÁ, 1994).

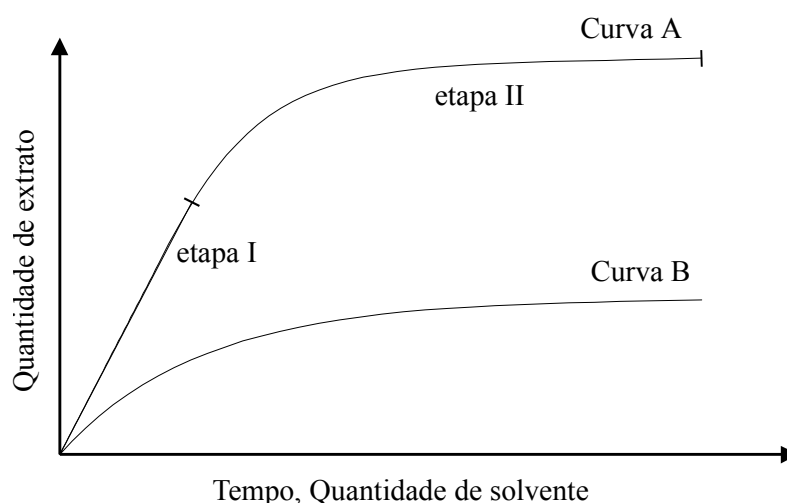


Figura 2.6: Curvas típicas de extração (BRUNNER, 1994).

A curva 'A' da Figura 2.6 é característica de processos onde o sólido possui uma alta concentração inicial de extrato. Durante a primeira parte da extração (etapa I), a transferência de massa é constante, sendo controlada pela relação de equilíbrio entre o extrato e a fase fluida, e também por uma pequena resistência externa a transferência de massa (BRUNNER, 1994; MARRONE et al., 1998). A segunda parte da extração (etapa II) é controlada pela resistência interna a transferência de massa (BRUNNER, 1994; REVERCHON, 1997).

Esse tipo de curva (curva 'A') é muito observado na extração de óleo de sementes (KING & BOTT, 1993). Spricigo (1998) verificou este comportamento na extração do óleo essencial de noz moscada utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico, onde a primeira parte da curva de extração é uma linha reta, correspondente a uma taxa de extração constante. No entanto, o final da extração é conduzido pela difusividade do soluto dentro do sólido e depende fortemente do tamanho da partícula. Povh (2000) também verificou este tipo de comportamento na extração de óleo essencial de camomila com CO<sub>2</sub> supercrítico.

A curva 'B' da Figura 2.6 é característica de processos onde a concentração inicial de soluto na matriz sólida é baixa ou o soluto está inacessível ao solvente. Em ambos os casos, a resistência interna a transferência de massa é dominante desde o início do processo (BRUNNER, 1994). Esse tipo de curva é observada na descafeinação a partir de grãos de café (KING & BOTT, 1993). Carlson (2000) também observou este comportamento na extração de óleo essencial de capim-limão com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Para realizar uma otimização econômica do processo de extração supercrítica deve-se considerar além da pressão e da temperatura de extração, o tempo de extração. Esse tempo de extração ótimo economicamente é função da taxa de extração, onde para matérias-primas de baixo custo, esse tempo corresponde ao final da região de taxa constante de extração (etapa I da Figura 2.6) (ROSA & MEIRELES, 2001).

Além da pressão e da temperatura, outros fatores afetam diretamente o formato da curva de extração. Um deles é a razão de solvente, definida como sendo a razão entre a vazão mássica de solvente e a massa de sólidos. Com o aumento da razão de solvente, a taxa de extração pode ser aumentada muito mais do que seria se fossem alterados outros parâmetros, resultando em um menor tempo de extração. O tamanho da partícula é outro fator importante, pois na maioria dos casos a transferência de massa depende fortemente da taxa de transporte na fase sólida. Em geral, a taxa de extração aumenta com a diminuição do tamanho da partícula (BRUNNER, 1994).

### 2.2.2.3 Extração de produtos naturais com CO<sub>2</sub> supercrítico

Como não foram encontradas informações na literatura a respeito da extração supercrítica do óleo essencial de patchouli, neste item são abordadas algumas extrações supercríticas de diferentes óleos essenciais.

Uma compilação dos dados de rendimentos obtidos em diferentes técnicas de extração a partir de diferentes matérias-primas é apresentada na Tabela 2.3. Essa tabela apresenta alguns espaços em branco indicando falta de dados disponíveis na literatura (MOYLER, 1993).

Tabela 2.3 – Comparação dos percentuais de rendimento dos óleos essenciais a partir de algumas matérias-primas naturais (MOYLER, 1993; \*REVERCHON & SENATORE, 1994).

Matéria-prima	Parte da matéria-prima	Fonte	Origem	Destilação por arraste a vapor	CO <sub>2</sub> líquido	CO <sub>2</sub> supercrítico	Extração com solvente orgânico
Camomila	Flores	<i>Anthemis Nobilis</i>	Rússia	0,3-1,0	2,9	1,2*	-
Patchouli	Folhas	<i>Pogostemon cablin</i>	Indonésia	1,6-3,6	-	-	-
Alecrim	Folhas	<i>Rosmarinus officinalis</i>	Europa	0,5-1,1	-	7,5	5 (etanol)
Sálvia	Folhas	<i>Salvia officinalis</i>	Europa	0,5-1,1	-	4,3	8 (etanol)

Através da Tabela 2.3, pode-se observar que comparando os desempenhos entre a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, a destilação por arraste a vapor e a extração com solvente orgânico de diferentes plantas como alecrim (*Rosmarinus officinalis*) e sálvia (*Salvia officinalis*) indicaram que a extração com solvente orgânico (etanol) resulta no máximo rendimento de extratos da planta, com a extração de alguns componentes indesejáveis como ceras, taninos e clorofila. A avaliação sensorial indicou que os extratos de alecrim obtidos através do CO<sub>2</sub> supercrítico, além de

apresentarem um maior rendimento em relação à destilação por arraste a vapor, são significativamente melhores que os extratos obtidos com outros solventes para aplicações em preparações cosméticas (MOYLER, 1993; MUKHOPADHYAY, 2000).

Além disso, observando a tabela, verificou-se que a faixa de rendimento da destilação por arraste a vapor do óleo essencial de patchouli é semelhante a faixa apresentada anteriormente por Heath (1981). Também é possível verificar que o rendimento fornecido pela extração do óleo essencial de camomila com CO<sub>2</sub> supercrítico se assemelha ao rendimento obtido por destilação por arraste a vapor. No entanto, apesar de fornecerem rendimentos semelhantes, o óleo essencial de camomila obtido a partir das flores dificilmente reproduz a matriz inicial quando obtido por destilação por arraste a vapor, devido a presença de componentes termossensíveis. Reverchon & Senatore (1994) verificaram que o óleo essencial de camomila obtido por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico apresentou uma aparência diferente com odor próximo ao da matriz inicial em relação ao obtido por destilação por arraste a vapor, cujo óleo correspondeu a um líquido azul viscoso com odor diferente da matriz inicial.

Infelizmente, o CO<sub>2</sub> supercrítico apresenta uma afinidade não somente aos componentes do óleo essencial, mas também por outras classes de componentes existentes nas matrizes vegetais, como ceras cuticulares, resinas e outros componentes indesejáveis. No entanto, muitas vezes, a extração destes componentes indesejáveis pode ser controlada através da escolha apropriada das condições de extração (REVERCHON & SENATORE, 1992). As ceras cuticulares se encontram localizadas na superfície de folhas, talos e flores, e a sua presença pode ou não ser desejável, dependendo do uso do produto final (CARLSON *et al.*, 2001).

A presença de componentes pesados, como ceras cuticulares em extratos obtidos por extração supercrítica a partir de matrizes vegetais, foi observada na extração de camomila (REVERCHON & SENATORE, 1994) e de alecrim (REVERCHON & SENATORE, 1992).

Uma outra preocupação que se deve ter em relação a extração de óleos essenciais a partir de matrizes vegetais, como sementes, raízes e folhas é a época de colheita da matriz. Senatore (1996) verificou que a quantidade assim como a composição do óleo essencial obtido a partir do tomilho (*Thymus pulegioides* L.) varia conforme a época de colheita, sendo que o maior rendimento é 1,11%, obtido durante a florescência, podendo chegar até a 0,38% dependendo da época de colheita.

Lee *et al.* (1994) verificou que durante a extração de óleo da semente de prímula com CO<sub>2</sub> supercrítico, a solubilidade e a taxa de extração são afetadas pela pressão e temperatura do CO<sub>2</sub>. Sendo que, no caso da extração do óleo da semente de prímula com CO<sub>2</sub> supercrítico, acima de 250 bar, a densidade do CO<sub>2</sub> foi menos sensível a temperatura e a volatilidade do óleo foi o efeito dominante, fazendo com que a solubilidade do óleo essencial aumentasse com o aumento da temperatura acima desta condição de pressão. Abaixo de 250 bar, devido ao rápido decréscimo na densidade do CO<sub>2</sub>, a solubilidade diminuiu com o aumento da temperatura (comportamento retrógrado). A 250 bar, os efeitos competitivos da densidade do solvente e da volatilidade do soluto se igualaram e a solubilidade permaneceu relativamente constante com o aumento da temperatura.

Comparando os óleos essenciais de alecrim obtido por destilação por arraste a vapor e por extração utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico, Reverchon & Senatore (1992) verificaram que ambos os óleos apresentaram os mesmos componentes, porém o óleo obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico apresentou uma maior quantidade de terpenos oxigenados, sesquiterpenos e diterpenos, que são os componentes que contribuem fortemente para o aroma do óleo. Enquanto o óleo obtido por destilação por arraste a vapor apresentou uma maior quantidade de hidrocarbonetos monoterpênicos, que são os componentes de menor valor uma vez que eles contribuem secundariamente ao aroma e tendem a oxidar por serem insaturados. Além disso, o óleo obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico reproduziu o aroma natural das folhas de alecrim enquanto que o óleo obtido por destilação por arraste a vapor apresentou um aroma diferente do aroma natural das folhas.



Calame & Steiner (1982) compararam a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e a destilação por arraste a vapor do óleo essencial das flores de lilás. Foi verificado que o óleo obtido por extração supercrítica apresentou um odor característico das flores de lilás, enquanto que o óleo obtido por destilação por arraste a vapor apresentou um odor diferente devido à degradação de alguns componentes.

Díaz-Maroto *et al.* (2002) verificou que o maior rendimento das substâncias voláteis da extração supercrítica do óleo essencial de orégano foi obtido utilizando uma densidade de 0,72 g/mL, pois utilizando densidades entre 0,80 e 0,90 g/mL, apesar do rendimento total aumentar, isto acontecia devido à extração de componentes não voláteis. Além disso, verificou-se que o óleo obtido por destilação apresentou maiores quantidades de terpenos, enquanto que os obtidos por extração supercrítica apresentaram quantidades mais elevadas de terpenos oxigenados e componentes de alto-ponto de ebulição (sesquiterpenos), que são os componentes que contribuem fortemente para o aroma do óleo.

Carlson *et al.* (2001) verificou durante a extração do óleo essencial de capim limão com CO<sub>2</sub> supercrítico que as mudanças nas condições de pressão e temperatura tiveram um efeito significativo na composição dos extratos. A co-extração de ceras cuticulares foi verificada em todas as extrações, porém os extratos obtidos nas extrações supercríticas apresentavam os mais baixos conteúdos de ceras em relação ao extrato obtido com CO<sub>2</sub> líquido. Ao longo das extrações foram observadas mudanças na composição dos extratos, sendo que os componentes de alto peso molecular foram identificados em maiores quantidades ao final da extração.

Quando a difusão interna é o fator controlador da transferência de massa durante a extração de óleos essenciais com CO<sub>2</sub> supercrítico, se sugere que dentro da estrutura vegetal, os compostos mais leves têm um tempo de difusão menor que os compostos mais pesados. Então, os terpenos e os terpenos oxigenados são extraídos primeiro que as famílias de compostos de maior peso molecular (CARLSON, 2000).

Contudo, pode-se observar que os óleos essenciais obtidos por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico são geralmente mais concentrados que os obtidos através de destilação por arraste a vapor. Isto se deve a ocorrência de baixos níveis de monoterpenos no óleo obtido por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, uma vez que nenhum monoterpeno adicional é formado como na destilação por arraste a vapor. Estes monoterpenos formados tendem a diluir os componentes aromáticos ativos e não contribuem significativamente ao perfil de odor (MUKHOPADHYAY, 2000).

### **2.3 Planejamento experimental**

A extração de produtos de alto valor agregado utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico envolve a escolha de valores para as variáveis do processo, que apresentam o potencial para afetar a rentabilidade do mesmo. Dentre estas variáveis, pode-se incluir a temperatura, a pressão e o fluxo de CO<sub>2</sub>, como também qualquer pré-tratamento da matéria-prima a ser utilizada (IMISON & UNTHANK, 2000).

A utilização do planejamento experimental tem como um dos principais objetivos determinar a influência entre os fatores (variáveis de entrada do processo) na resposta do sistema. Uma metodologia empregada é o planejamento fatorial que consiste em estudar a influência de diversos fatores, assim como a interação entre eles, sendo que os fatores são variados ao mesmo tempo. Assim, o planejamento experimental permite a máxima produção de dados experimentais a partir de uma quantidade limitada de tempo afim de identificar os efeitos dos fatores para determinar a condição ótima do processo, e conseqüentemente, reduzir tempo experimental e custos (MONTGOMERY, 1996).

O efeito do fator é definido como sendo a mudança na resposta produzida pela mudança no nível do fator, freqüentemente chamado de efeito principal. Em alguns experimentos, a diferença na resposta entre os níveis de um fator não é a mesma para todos os níveis dos outros fatores, o que significa que existe uma interação entre os fatores (BARKER, 1985).

A variável de resposta a ser estudada pode ser um rendimento ou a concentração de um componente específico. A primeira etapa do planejamento

experimental é a caracterização do processo, onde o principal interesse é determinar que variáveis do processo afetam a resposta. Nesta etapa é possível identificar os fatores críticos do processo. A próxima etapa do planejamento é a otimização do processo, onde é determinada a região em que os fatores críticos do processo promovem a melhor resposta possível. Neste trabalho, a região a ser determinada é a de maior rendimento de óleo essencial de patchouli.

O planejamento experimental permite que os dados obtidos sejam analisados por métodos estatísticos resultando em conclusões válidas e objetivas. A metodologia de superfície de resposta foi desenvolvida nos anos sessenta como um conjunto de métodos estatísticos para a análise dos resultados a fim de obter uma estimativa da combinação ótima de valores para as variáveis do processo (MONTGOMERY, 1996).

Quando os fatores a serem estudados são quantitativos como neste trabalho, onde os fatores são a temperatura e a pressão do CO<sub>2</sub> supercrítico e a resposta é o rendimento, a interação entre os fatores pode ser representada através de um modelo empírico de regressão que se encontra ilustrado e descrito pela equação (2.1). Neste trabalho, o fluxo de CO<sub>2</sub> não se encontra no planejamento, uma vez que sua análise foi realizada separadamente:

$$r = \beta_0 + \beta_1P + \beta_2T + \beta_3P^2 + \beta_4T^2 + \beta_{12}PT + c$$

onde  $r$  é o rendimento,  $\beta$ 's são os coeficientes de regressão cujos valores devem ser determinados,  $P$  é a variável que representa o fator pressão,  $T$  é a variável que representa o fator temperatura e  $c$  é o termo referente ao erro. O termo  $PT$  representa a interação entre a pressão e a temperatura.

Esse modelo pode ser utilizado para prever a resposta conforme os valores dos fatores, dentre as faixas de valores utilizadas nos experimentos (LOPES, 2002). Além disso, o modelo pode ser representado graficamente, através de um plano dos valores preditos, gerados a partir das diversas combinações da pressão e da temperatura. Este gráfico tridimensional é chamado de superfície de resposta.

## **2.4 Considerações finais**

A partir da revisão bibliográfica apresentada pode-se verificar que os estudos acerca da extração de óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico estão em fase inicial, sendo que não foi encontrado nenhum trabalho publicado a respeito. As maiores vantagens deste processo referem-se ao aumento no rendimento da extração e na seletividade do processo, obtendo os principais componentes.

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar a extração de óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico. Os dados experimentais obtidos foram submetidos a uma análise estatística a fim de otimizar o processo de extração e obter a condição ótima de extração para a obtenção do óleo essencial de patchouli com maior qualidade e rendimento.

No próximo capítulo serão apresentados os insumos, equipamentos e procedimentos utilizados na obtenção e na caracterização do óleo essencial de patchouli. Assim como a metodologia utilizada na otimização da extração e determinação dos parâmetros físicos do processo de obtenção do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados através de itens, os insumos, equipamentos e procedimentos utilizados na obtenção e na caracterização do óleo essencial de patchouli. A metodologia utilizada na otimização da extração e determinação dos parâmetros físicos do processo de obtenção do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico também é descrita de forma detalhada.

O primeiro item deste capítulo descreve os insumos, equipamentos e a metodologia utilizada para a obtenção do óleo essencial de patchouli através da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico. O segundo item apresenta o processo de obtenção do óleo por destilação com água e vapor e o terceiro item apresenta o processo de extração por destilação com água.

No quarto item são apresentados os procedimentos utilizados na caracterização dos óleos essenciais de patchouli.

A metodologia utilizada para a otimização da extração do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico é descrita no quinto item. As extrações de óleo essencial de patchouli variando o fluxo de CO<sub>2</sub> supercrítico são descritas no sexto item.

Alguns procedimentos experimentais complementares como determinação dos parâmetros físicos do processo de obtenção do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico foram determinados conforme os procedimentos descritos no sétimo item. Por fim, o oitavo item apresenta através de uma tabela, um resumo de todos os experimentos realizados.

### 3.1 Extração do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico

#### 3.1.1 Matéria-prima

A fim de avaliar a variação no rendimento e na composição do óleo essencial de patchouli conforme as diferentes técnicas de extração, foram fixados alguns parâmetros, como a origem geográfica do patchouli e a hora de colheita, uma vez que estes parâmetros influenciam no rendimento e na composição do óleo essencial segundo Silva *et al.* (2001) e Mukhopadhyay (2000).

As folhas de patchouli [*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth] foram adquiridas diretamente da Colônia Penal Agrícola (Palhoça, SC) em novembro de 2002 (lote 0), em setembro de 2003 (lote 1) e em janeiro de 2004 (lote 2). O patchouli fornecido pela Colônia Penal Agrícola é originário da Epagri de Itajaí (SC) e recebeu o código de EEI-045 no Banco de Germoplasma. As colheitas foram realizadas manualmente no período da manhã. Em seguida, as folhas foram separadas manualmente e secas em estufa com circulação e renovação de ar (TECNAL, Piracicaba, SP) por 24 horas a 30°C e 3 horas a 35°C. Essas temperaturas foram empregadas por serem temperaturas utilizadas em processos de secagem de folhas de patchouli para a extração do óleo essencial segundo Silva Júnior (2003) como pode ser observado no item 2.1.1. do capítulo 2.

São apresentadas na Figura 3.1, fotografias das folhas de patchouli.



Figura 3.1: Fotografias das folhas de patchouli.

As folhas de patchouli secas foram moídas em um moedor a facas (Marconi, Piracicaba, SP) acoplado a uma peneira de mesh 30, utilizada para padronizar o tamanho das partículas. Estas folhas de patchouli moídas e peneiradas foram armazenadas num recipiente plástico hermeticamente fechado para posterior utilização, enquanto que as folhas moídas que permaneceram na peneira foram descartadas.

### 3.1.2 Equipamento

As extrações de óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico foram realizadas na unidade experimental do LCP – Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Os equipamentos utilizados para a extração estão esquematizados na Figura 3.2.

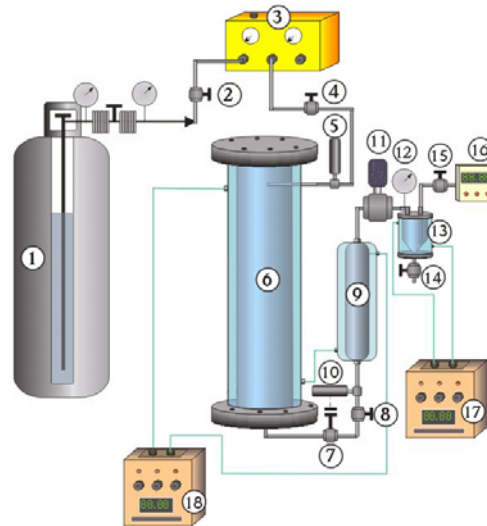


Figura 3.2: Unidade experimental utilizada para extração do óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Legenda:

(1) – Cilindro de CO<sub>2</sub> líquido

(3) – Compressor (Booster)

(5) (10) – Transdutores de pressão

(6) – Tanque pulmão encamisado

(7) – Válvula de controle de pressão

(2) (4) (8) (14) (15) – Válvulas controladoras de fluxo

(9) – Extrator encamisado

(11) – Válvula reguladora de pressão

(12) – Manômetro

(13) – Separador de óleo essencial

(15) – Válvula micrométrica

(16) – Medidor de fluxo

(17) (18) – Banhos termostáticos

Inicialmente o cilindro (1) contendo CO<sub>2</sub> com 99,9% de pureza (White Martins, Brasil) fornece CO<sub>2</sub> líquido a temperatura ambiente ao tanque pulmão encamisado (6), construído em aço inoxidável 316L (Labsolda, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil), um cilindro com volume de 4600 cm<sup>3</sup> e 60 cm de altura. Para suprir o sistema com a quantidade de CO<sub>2</sub> necessária, foi utilizado o compressor (3) (MAXPRO Technologies, DLE 15-1, Alemanha) para pressurizar o CO<sub>2</sub> proveniente do cilindro (1) a uma pressão maior que a pressão desejada na extração.

Após devidamente carregado com CO<sub>2</sub>, o tanque pulmão fornece o solvente para o extrator cilíndrico encamisado (9) e em aço inoxidável 316L (Suprilab, SP, Brasil) com um volume interno de 1000 cm<sup>3</sup> e 55 cm de altura. A temperatura do tanque pulmão e do extrator foram mantidas pelo banho termostático (18). A pressão de operação foi mantida pelo compressor (3), monitorada através de um transdutor de pressão (10) (AEP RTP12/BE53R, precisão de  $\pm 0,05$  bar, Modena, Itália) localizado na entrada do extrator, e controlada através de uma válvula de controle de pressão agulha (tipo igual porcentagem ar-abre/falha-fecha) acionada pneumáticamente (7) (Modelo 807, Badger Meter, EUA). A manipulação da válvula de controle (7) foi realizada por um controlador PID através de um software de monitoramento desenvolvido no LCP. O óleo essencial de patchouli foi coletado, em tubos de ensaio previamente pesados, na saída do separador de óleo essencial (13) que tem a temperatura mantida pelo banho termostático (17) e a pressão reduzida à pressão atmosférica pela válvula (11) permitindo a separação do óleo pela mudança de fase do CO<sub>2</sub>. As pesagens foram realizadas numa balança digital (Modelo KN 500, Digimed, precisão de  $\pm 0,001$ g). O fluxo de CO<sub>2</sub> foi controlado manualmente através de uma válvula micrométrica (15) (Swagelok, SS-21RS4), Ohio, EUA) e foi medido à pressão atmosférica e temperatura ambiente por um medidor de fluxo (16) (Modelo PV005LPM0CC, precisão  $\pm 10$  cm<sup>3</sup>/min, Key Instruments, Treviso, PA, EUA).



### 3.1.3 Operação da extração

Inicialmente, o extrator com capacidade de 1000 cm<sup>3</sup> (9) foi carregado com uma quantidade pré-estabelecida de folhas de patchouli secas, moídas e peneiradas. Após a carga do extrator, o banho termostático (18) era ligado e a temperatura era ajustada em 1°C acima da temperatura de extração, enquanto que o banho termostático (17) era ligado e a temperatura era ajustada e mantida a 36°C em todas as extrações.

Em seguida, as válvulas (2) e (4) eram abertas e o compressor (3) era ligado e ajustado, verificando o transdutor de pressão (5), para uma pressão 10 bar acima da pressão de extração. Com o compressor ligado, o tanque pulmão (6) era carregado com uma quantidade de CO<sub>2</sub> suficiente para realizar os experimentos. Para promover a pressurização do sistema, a válvula de entrada (8) do extrator de 1000 cm<sup>3</sup> (9) era aberta e o valor de referência (*set point*) da válvula de controle pneumática (7) era fixado no *software* de monitoramento desenvolvido no LCP, com o objetivo de garantir que a válvula (7) controle automaticamente a pressão de entrada no extrator conforme a determinada no *set point*.

Assim que a temperatura e a pressão de extração fossem atingidas no extrator (9), imediatamente iniciava o processo de extração (sem tempo de repouso). O fluxo do CO<sub>2</sub> foi controlado manualmente através da abertura da válvula micrométrica (15) e foi medido à pressão atmosférica e temperatura ambiente por um medidor de fluxo (16). A variação do fluxo do CO<sub>2</sub>, devido ao ajuste manual, foi de aproximadamente  $\pm 0,2$  L/min.

A pressão no separador de óleo essencial (13) foi mantida a 24 bar observando a pressão no manômetro (12) e regulando a válvula reguladora de pressão (11). Desta forma, o CO<sub>2</sub> mudava da fase supercrítica para a fase gasosa, promovendo a separação do óleo essencial, que era coletado em tubos de ensaio previamente pesados durante intervalos de tempo pré-determinados, diferentes conforme o experimento realizado. Os intervalos de tempo foram mais curtos no começo da extração e aumentavam progressivamente até o final da extração.

Após cada coleta, as pequenas quantidades de água que precipitaram junto com o óleo essencial foram separadas por centrifugação. Essa água era proveniente das folhas de patchouli, uma vez que o processo de secagem não garantia que toda água tivesse sido eliminada. O tubo de ensaio contendo somente o óleo essencial foi pesado para determinação da quantidade do óleo essencial extraído ao longo da extração. Ao final de cada extração, a válvula (8) era fechada, a válvula de controle pneumática (7) era desligada e o extrator era despressurizado lentamente através da válvula micrométrica (15).

Os primeiros experimentos referentes à extração de óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico foram realizados com o objetivo de fazer uma triagem entre as variáveis de entrada (fatores) que poderiam ter uma influência significativa nas variáveis de saída (respostas). Os fatores avaliados foram a pressão e a temperatura do CO<sub>2</sub> e as respostas de interesse foram o rendimento da extração e a composição do óleo essencial obtido. Os fatores e seus respectivos níveis de variação são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Fatores e níveis estudados durante a triagem no planejamento experimental.

Fatores	Níveis de variação dos fatores	
	-1	+1
Pressão (bar)	85	140
Temperatura (°C)	40	50

As condições de temperatura e pressão utilizadas foram 85 bar e 40°C, 85 bar e 50°C, 140 bar e 40°C e 140 bar e 50°C. Estas temperaturas foram definidas em função de se encontrarem na faixa de temperaturas comumente empregadas na extração de óleo essencial com CO<sub>2</sub> supercrítico conforme descrito por Moyler (1993) e por Reverchon & Marrone (1997). Os valores das pressões e temperaturas foram definidos de modo a garantir que as extrações utilizassem somente CO<sub>2</sub> supercrítico, sendo que 85 bar se encontra acima da pressão crítica do CO<sub>2</sub> (73,8 bar) e 140 bar é a pressão máxima de operação no equipamento.

As extrações foram realizadas utilizando aproximadamente 150,0 gramas de patchouli seco, moído e peneirado pertencente ao lote 0 referente ao mês de novembro de 2002. Cada extração teve duração de 340 minutos e o fluxo médio do CO<sub>2</sub> foi fixado em 3,00 L/min, correspondente a 0,36 kg/h considerando a densidade do CO<sub>2</sub> a pressão atmosférica e temperatura ambiente igual a 0,002 kg/L. Esse fluxo foi definido por estar próximo ao fluxo médio de 0,28 kg/h utilizado por Carlson *et al.* (2001) na extração de óleo essencial de capim-limão, e também, por ser um valor médio de fluxo que o medidor de fluxo é capaz de medir com precisão, uma vez que o valor máximo medido com precisão é de 0,66 kg/h.

A densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico foi obtida através do programa *Equation of State* para *Windows 95* versão 1.014 (desenvolvido por David Bush do Instituto de Tecnologia da Geórgia). O programa utiliza a equação de estado BWR modificada (Benedict, Webb and Rubin) para o cálculo da densidade, sendo que os parâmetros da equação foram obtidos a partir de dados experimentais. Este programa é capaz de reproduzir, dentro da faixa de pressão (74 bar a 140 bar) e temperatura (32°C a 50°C) estudadas, exatamente os mesmos valores de densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico obtidos experimentalmente.

A quantidade do óleo essencial extraído foi determinada pela sua massa coletada em intervalos regulares de tempo. Os óleos essenciais extraídos foram armazenados em recipiente de vidro âmbar, fechados com tampas de plásticos envoltas em fita teflon tipo veda rosca e guardados no refrigerador para posterior análise cromatográfica.

Outros experimentos foram realizados fixando a pressão em 140 bar e variando a temperatura em 32°C e 45°C, com o intuito de verificar a variação do rendimento em função da variação da temperatura para uma pressão fixa. As extrações foram realizadas utilizando aproximadamente 180,0 gramas de patchouli seco, moído e peneirado pertencente ao lote 0. As extrações duraram 340 minutos e o fluxo do CO<sub>2</sub> foi fixado em 3,00 L/min. A quantidade do óleo essencial extraído foi determinada pela sua massa coletada em intervalos regulares de tempo.

## 3.2 Extração do óleo essencial de patchouli por destilação com água e vapor

### 3.2.1 Matéria-prima

Conforme descrito no item 3.1.1 do capítulo 3. As folhas de patchouli utilizadas foram adquiridas no mês de novembro de 2002 (lote 0).

### 3.2.2 Equipamento

O equipamento utilizado na extração do óleo essencial de patchouli por destilação com água e vapor se encontra esquematizado na Figura 3.3.

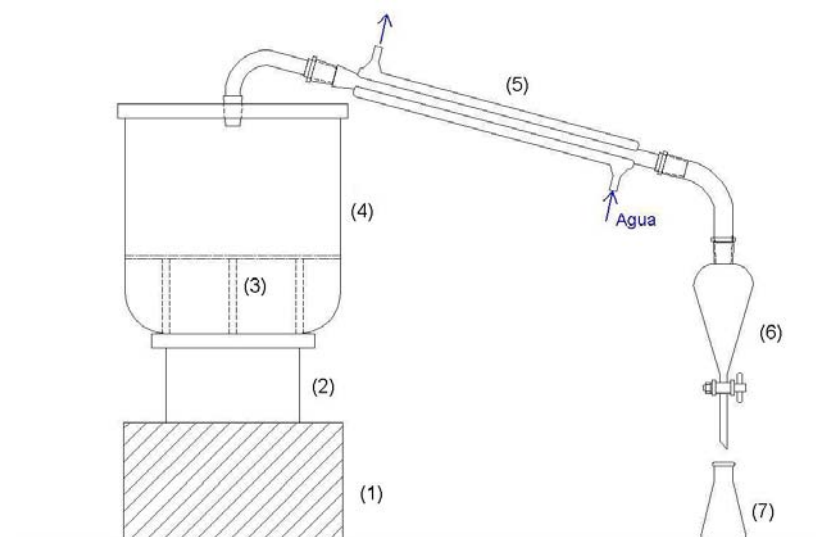


Figura 3.3: Esquema do equipamento utilizado na extração por destilação com água e vapor.

Legenda:

(1) – Suporte

(2) – Chapa de aquecimento

(3) – Placa perfurada

(4) – Destilador

(5) – Condensador

(6) – Funil de separação

(7) – Erlenmeyer

### 3.2.3 Operação da extração

Para a realização da extração por destilação com água e vapor, as folhas de patchouli, previamente secas, moídas e peneiradas foram colocadas sobre um prato perfurado (3), localizada a uma certa distância do fundo do destilador (4). A parte

inferior do destilador foi preenchida com água até a placa perfurada, a uma altura em que a água não entrava em contato com as folhas de patchouli. O prato perfurado, contendo aproximadamente 100,0 g de patchouli pertencente ao lote 0 referente ao mês de novembro de 2002 era colocado dentro do destilador pela sua parte superior e em seguida fechava-se o destilador.

Em seguida, o destilador previamente fechado foi colocado sobre uma chapa de aquecimento (2) que foi ligada com o objetivo de esquentar o sistema e produzir vapor, iniciando a destilação. Após permear o leito contendo o patchouli, o vapor foi condensado pelo resfriamento com água a temperatura ambiente, sendo coletado em um funil de separação (6), junto com o óleo essencial extraído. No funil de separação, a fase oleosa se encontrava separada da fase aquosa, permitindo que fosse coletado o óleo essencial em um erlenmeyer (7) previamente pesado, para determinação da quantidade de óleo essencial extraída.

A extração durou 120 minutos, tempo suficiente para que não fosse mais observado visivelmente gotas de óleo condensando no destilado. O óleo essencial extraído foi armazenado em recipiente de vidro âmbar, fechado com tampa de plástico envolta em fita teflon tipo veda rosca e guardado no refrigerador para posterior análise cromatográfica.

### **3.3 Composição do óleo essencial de patchouli obtido em função do tempo de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e extração do óleo essencial por destilação com água**

#### **3.3.1 Matéria-prima**

Conforme descrito no item 3.1.1 do capítulo 3. As folhas de patchouli utilizadas foram adquiridas no mês de setembro de 2003 (lote 1).

### 3.3.2 Equipamento

Na extração com CO<sub>2</sub> supercrítico foi utilizado o equipamento descrito no item 3.1.2 e esquematizado na Figura 3.2, enquanto, o equipamento utilizado na extração do óleo essencial de patchouli por destilação com água se encontra esquematizado na Figura 3.4.

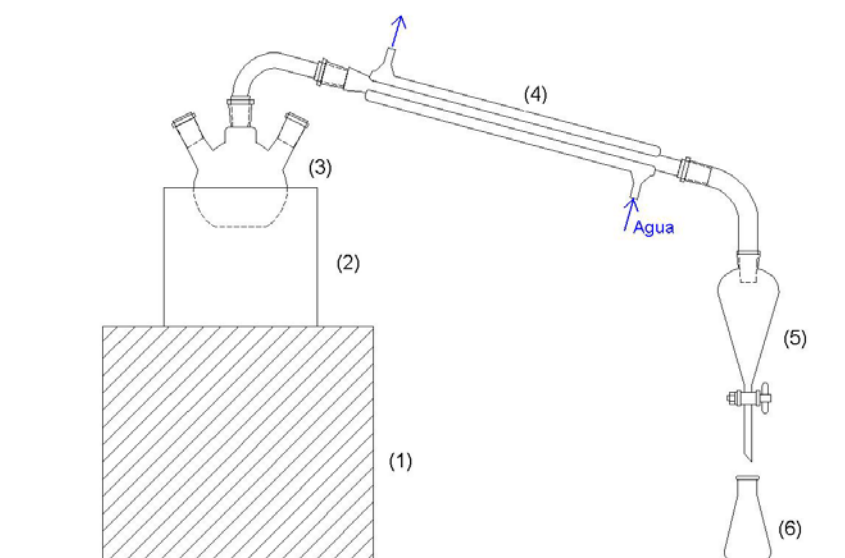


Figura 3.4: Esquema do equipamento utilizado na extração por destilação com água.

Legenda:

(4) – Suporte

(5) – Manta de aquecimento

(6) – Destilador (balão de 1000 mL)

(4) – Condensado

(5) – Funil de separação

(6) – Erlenmeyer

### 3.3.3 Operação da extração

Na extração supercrítica, foram realizadas duas extrações (extração supercrítica total e parcial) com CO<sub>2</sub> a uma pressão de 140 bar e uma temperatura de 32°C. Essa condição foi escolhida por ser a que obteve o maior rendimento de óleo essencial de patchouli dentre as condições testadas no item 3.1.3. As extrações foram realizadas utilizando aproximadamente 30,0 gramas de patchouli seco, moído e peneirado pertencente ao lote 1 referente ao mês de setembro de 2003. As extrações duraram 420 minutos e o fluxo do CO<sub>2</sub> supercrítico foi fixado em 3,00 L/min. A quantidade do óleo essencial extraído foi determinada pela sua massa coletada em intervalos regulares de tempo.

Na extração supercrítica total foi coletado no mesmo recipiente todo o óleo extraído ao longo da extração. No entanto, na extração supercrítica parcial, o óleo essencial foi coletado separadamente em intervalos de tempo determinados (30; 60; 90; 120; 150-180-210; 240-270-300; 340-380-420 minutos). Os óleos essenciais extraídos foram armazenados em recipiente de vidro âmbar, fechados com tampas de plásticos envoltas em fita teflon tipo veda rosca e guardados no refrigerador para posterior análise cromatográfica.

Para a realização da extração por destilação com água, as folhas de patchouli secas, moídas e peneiradas foram adicionadas, juntamente com 500 mL de água, em um balão com capacidade de 1000 mL (3). O balão, contendo a água e as folhas de patchouli, foi colocado sobre uma manta de aquecimento (2) que foi ligada com o objetivo de esquentar o sistema e produzir vapor.

O vapor produzido foi condensado pelo resfriamento com água a temperatura ambiente, sendo coletado em um funil de separação (5), junto com o óleo essencial extraído. No funil de separação, a fase oleosa se encontrava separada da fase aquosa, permitindo que a cada 30 minutos fosse coletada a água condensada e ocorresse o refluxo da água ao sistema. Este procedimento foi sugerido por Povh (2000), pois freqüentemente esta água contém alguns constituintes importantes e, além disso, tem a vantagem de já entrar no sistema pré-aquecida. O óleo essencial foi coletado em um erlenmeyer (6) previamente pesado, para determinação da quantidade de óleo essencial extraída.

Na extração por destilação com água, para garantir que todo o óleo essencial fosse separado, a fase aquosa obtida após a condensação e separação foi tratada com 120 mL de diclorometano em 3 frações. Após tratamento, foi adicionado sulfato de sódio anidro ao diclorometano separado. Em seguida o recipiente foi agitado, ficando em repouso por 24 horas, porém não houve separação de fase. Este procedimento é utilizado quando a camada de óleo formada não se encontra bem definida, como pode ser observado no item 2.2.1. do capítulo 2 segundo Povh (2000), Santos (2002) e Sonwa (2000), o que garante que todo o óleo extraído seja separado da água condensada.

O experimento referente à extração de óleo essencial de patchouli por destilação com água foi realizado utilizando 100,0 gramas de patchouli seco, moído e peneirado pertencente ao lote 1. A extração durou 420 minutos.

### 3.4 Caracterização dos óleos essenciais de patchouli

A avaliação da composição do óleo essencial de patchouli obtido nas diferentes condições de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico assim como em função do tempo de extração, e por destilação com água e vapor foi realizada através de cromatografia gasosa e espectrometria de massas pela Embrapa, Rio de Janeiro.

A separação dos compostos existentes no óleo essencial de patchouli foi realizada em um cromatógrafo gasoso (Modelo HP 5890 series II, Hewlett Packard, EUA) utilizando uma coluna capilar de sílica fundida com fase HP5-MS (25 m x 0,25 mm diâmetro interno x 0,33 µm espessura de filme). A injeção foi realizada com uma taxa de *split* de 1:100, sendo que o volume injetado da amostra de óleo puro foi de 0,03µL e o gás utilizado foi o hélio a uma taxa de fluxo de 1,0 mL/min. O detector de ionização de chama foi mantido a 280°C e a temperatura do injetor foi de 250°C. A temperatura do forno foi programada para aumentar de 60°C a 240°C a uma taxa de 3°C/min.

A identificação dos compostos foi obtida através da comparação dos espectros de massa dos compostos obtidos a partir das análises de cromatografia gasosa com os dados da literatura da biblioteca de espectros (WILEY 6<sup>th</sup> ed.). A cromatografia foi realizada em um cromatógrafo gasoso (Modelo Agilent 6890), utilizando uma coluna capilar de sílica fundida com fase HP5-MS (30 m x 0,25 mm diâmetro interno x 0,25 µm espessura de filme), acoplado a detector seletivo de massas (Modelo 5973N).

A injeção foi realizada com uma taxa de *split* de 1:100, sendo que o volume injetado da amostra de óleo puro foi de 0,03µL e o gás utilizado foi o hélio a uma taxa de fluxo de 1,0 mL/min. A temperatura do injetor foi de 250°C e a temperatura



do forno foi programada para aumentar de 60°C a 240°C a uma taxa de 3°C/min. A temperatura da linha de transferência foi mantida a 260°C, a da fonte de íons a 230°C e a do quadrupolo a 150°C. O modo de ionização utilizado foi o impacto de elétrons a 70eV.

### **3.5 Otimização da extração do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico**

#### **3.5.1 Planejamento experimental**

O planejamento experimental é uma técnica através da qual se pode avaliar os fatores que influem significativamente sobre uma determinada resposta, bem como os efeitos de interação entre estas variáveis (BARROS NETO *et al.*, 2001).

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que procuramos. Segundo Barros Neto *et al.* (2001) para otimizar experimentos, deve ser desenvolvido o planejamento fatorial completo em nível maior que 2. No estudo do processo de extração do óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico foi realizado um planejamento fatorial completo de 5 níveis (planejamento em estrela), com a finalidade de avaliar e quantificar as influências de dois fatores, bem como suas possíveis interações, sobre o rendimento da extração. Este planejamento consistiu na análise de uma série de 10 experimentos com repetições envolvendo dois fatores, cada um com cinco níveis, sendo a pressão e a temperatura do CO<sub>2</sub> supercrítico os fatores selecionados. A pressão e a temperatura do CO<sub>2</sub> supercrítico foram analisadas, pois foi verificado na triagem que ambas apresentam influência direta na seletividade e na solubilidade do solvente assim como no rendimento da extração.

A resposta obtida para cada experimento foi o rendimento da extração do óleo essencial de patchouli. O rendimento foi escolhido como resposta, baseado nos resultados iniciais, em que foi verificado que quanto maior o rendimento, maior era a concentração do principal componente do óleo essencial de patchouli.

A faixa de pressão estudada foi de 74 bar (próxima à pressão crítica do CO<sub>2</sub> = 73,8 bar) a 140 bar (pressão máxima de operação no equipamento). A faixa de temperatura estudada foi de 32°C (próxima à temperatura crítica do CO<sub>2</sub> = 31,1°C) a 50°C para evitar qualquer tipo de degradação térmica de alguns constituintes do óleo essencial. Os valores das pressões e temperaturas foram definidos de modo a garantir que as extrações utilizassem somente CO<sub>2</sub> supercrítico.

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

No planejamento em estrela, os níveis estudados são:  $\pm \alpha$ ,  $\pm 1$  e 0, onde

$$\alpha = 2^{n/4} = 2^{2/4} = 1,41 \quad (3.1)$$

e n é o número de fatores estudados.

A Tabela 3.2 apresenta os fatores selecionados e os seus níveis.

Tabela 3.2 – Fatores e níveis utilizados no planejamento em estrela.

Fator	Níveis				
	$-\alpha$ (-1,41)	-1	0	1	$\alpha$ (1,41)
Pressão (bar)	74,0	83,6	107,0	130,4	140,0
Temperatura (°C)	32,0	34,6	41,0	47,4	50,0

A matriz do planejamento em estrela encontra-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Matriz do planejamento em estrela.

Ensaio	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	83,6	34,6
2	1	-1	130,4	34,6
3	-1	1	83,6	47,4
4	1	1	130,4	47,4
5	$-\alpha$	0	74,0	41,0
6	$\alpha$	0	140,0	41,0
7	0	$-\alpha$	107,0	32,0
8	0	$\alpha$	107,0	50,0
9	0	0	107,0	41,0
10	0	0	107,0	41,0

### 3.5.2 Experimentos

Os experimentos foram realizados utilizando 150,0 gramas de patchouli seco, moído e peneirado pertencente ao lote 2, conforme o sistema experimental descrito no tópico 3.1. Foram realizados 9 experimentos para estimar os coeficientes do modelo empírico e mais 1 experimento para determinar o erro experimental. As extrações duraram 420 minutos e o fluxo do CO<sub>2</sub> supercrítico foi fixado em 3,00 L/min. A quantidade do óleo essencial extraído foi determinada pela sua massa coletada em intervalos regulares de tempo.

### 3.5.3 Análise estatística

A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando o *software* STATISTICA<sup>®</sup>, versão 5.1. Aplicou-se a Metodologia das Superfícies de Resposta (MSR) com o objetivo de obter as condições ótimas de extração. Os resultados foram considerados estatisticamente significativos ao nível de 5% ( $p < 0,05$ ).

### **3.6 Extração de óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico variando o fluxo de CO<sub>2</sub>**

Foram realizadas extrações variando o fluxo de CO<sub>2</sub> supercrítico com o intuito de verificar a influência do fluxo de CO<sub>2</sub> no processo de extração. Os fluxos de CO<sub>2</sub> supercrítico analisados foram 1,50 L/min, 3,0 L/min e 5,5 L/min que correspondem a 0,18 kg/h, 0,36 kg/h e 0,66 kg/h, respectivamente. O fluxo máximo de CO<sub>2</sub> analisado foi de 5,5 L/min (0,66 kg/h), pois é o fluxo máximo que o medidor de fluxo é capaz de medir com precisão.

As extrações foram realizadas com CO<sub>2</sub> supercrítico a 107 bar e 41°C. Essa condição de pressão e temperatura foi escolhida, pois devido a pequena quantidade de folhas pertencentes ao lote 2, procurou-se utilizar uma condição que já havia sido realizada no planejamento em estrela (que utiliza o lote 2) a um fluxo de CO<sub>2</sub> de 3,00 L/min. Desta forma, não seria necessário realizar uma nova extração na condição de fluxo de CO<sub>2</sub> de 3,00 L/min. Portanto, somente foram realizadas mais duas extrações com fluxos de 1,50 L/min e 5,5 L/min.

Os experimentos foram realizados utilizando 150,0 gramas de patchouli seco, moído e peneirado pertencente ao lote 2, conforme o sistema experimental descrito no tópico 3.1. As extrações duraram 420 minutos e a quantidade do óleo essencial extraído foi determinada pela sua massa coletada em intervalos regulares de tempo.

### **3.7 Procedimentos experimentais complementares**

Estes procedimentos foram realizados com o intuito de fornecer um maior conhecimento do processo de extração de óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico.

### 3.7.1 Determinação do rendimento da extração de óleo essencial das folhas de patchouli

O rendimento ( $r$ ) foi determinado através da equação (3.2) abaixo:

$$r = \frac{m_o}{m_{sólido}} * 100 \quad (3.2)$$

onde  $r$  é o rendimento da extração de óleo essencial de patchouli (%),  $m_o$  é a massa de óleo extraído ( $g_{óleo}$ ) em um tempo determinado de extração e  $m_{sólido}$  é a massa de sólidos inicial ( $g_{sólidos}$ ).

Os rendimentos obtidos em extrações somente foram comparados quando pertenciam a um mesmo lote de folhas de patchouli. Além disso, para comparação, foi fixado um valor de tempo total de extração igual para todas extrações realizadas com um mesmo lote. Desta forma, o rendimento final apresentado se refere à quantidade de óleo essencial obtida neste tempo, o que não garante que todo óleo essencial existente nas folhas tenha sido extraído.

### 3.7.2 Determinação da densidade dos sólidos ( $\rho_s$ )

A densidade real ou absoluta para o patchouli foi determinada pelo Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas do Departamento de Engenharia Mecânica – EMC/UFSC através do método de porosimetria por mercúrio numa amostra de patchouli seco, moído e peneirado pertencente ao lote 2. Esta técnica utiliza o mercúrio para medir o volume ocupado por uma massa determinada das partículas sólidas.

### 3.7.3 Determinação da densidade aparente dos sólidos ( $\rho_a$ )

A densidade aparente considera a densidade do leito de sólidos e para a sua determinação empregou-se a massa de sólidos pertencente ao lote 2 utilizada no empacotamento da coluna e o volume total da coluna de extração. A partir destes resultados é possível calcular a porosidade do leito de patchouli.

A densidade aparente foi determinada usando a própria coluna extratora e a quantidade de amostra de patchouli usada nos experimentos. A densidade aparente foi calculada utilizando a equação (3.3):

$$\rho_a = \frac{m_{\text{patchouli}} (\text{g})}{v_{\text{ocupado}} (\text{cm}^3)} \quad (3.3)$$

onde  $v_{\text{ocupado}}$  é o volume ocupado pela amostra no extrator

### 3.7.4 Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito foi determinada usando-se a equação (3.4) que relaciona a densidade aparente à densidade real.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad (3.4)$$

onde  $\rho_a$  é a densidade aparente dos sólidos ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e  $\rho_s$  é a densidade dos sólidos ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

### 3.7.5 Determinação da geometria e do tamanho médio da partícula

Para a determinação da geometria e do tamanho médio da partícula, as folhas de patchouli secas, moídas e peneiradas pertencente ao lote 2 foram microfotografadas em um microscópio eletrônico de varredura (modelo PHILIPS XL 30) no Laboratório de Materiais, LABMAT/EMC/UFSC e a determinação do tamanho médio foi realizada utilizando-se um *software* de determinação de tamanho de partículas (*Size Meter*, LCP/EQA/UFSC), onde o comprimento foi determinado pela média das medidas feitas nas partículas encontradas nas microfotografias obtidas.

### 3.8 Resumo dos experimentos

A seguir é apresentado um resumo de todos os experimentos realizados em forma de tabela.

**Tabela 3.4 – Resumo dos experimentos.**

Ensaio	Objetivo	P (bar) e T (°C)	m <sub>patchouli</sub> (g) / Lote	Duração da extração (min)	Fluxo de CO <sub>2</sub> supercrítico (L/min)	Análises realizadas
1	Extração do óleo essencial de patchouli utilizando CO <sub>2</sub> supercrítico variando a pressão e a temperatura	85 bar e 40°C	150,0 / Lote 0	340	3,00	Rendimento e análise cromatográfica
		85 bar e 50°C				
		140 bar e 40°C				
		140 bar e 50°C				
2	Extração do óleo essencial de patchouli utilizando CO <sub>2</sub> supercrítico fixando a pressão e variando a temperatura	140 bar e 32°C	180,0 / Lote 0	340	3,00	Rendimento
		140 bar e 40°C	150,0 / Lote 0			
		140 bar e 45°C	180,0 / Lote 0			
		140 bar e 50°C	150,0 / Lote 0			
3	Extração do óleo essencial de patchouli por destilação com água e vapor	-----	100,0 / Lote 0	120	-----	Rendimento e análise cromatográfica
4	Estudo da composição do óleo essencial de patchouli em função do tempo de extração com CO <sub>2</sub> supercrítico (extração total e parcial)	140 bar e 32°C	30,0 / Lote 1	420	3,00	Rendimento e análise cromatográfica

Ensaio	Objetivo	P (bar) e T (°C)	m <sub>patchouli</sub> (g) / Lote	Duração da extração (min)	Fluxo de CO <sub>2</sub> supercrítico (L/min)	Análises realizadas
5	Extração do óleo essencial de patchouli por destilação com água	-----	100,0/ Lote 1	420	-----	Rendimento
6	Otimização da extração do óleo essencial de patchouli com CO <sub>2</sub> supercrítico	83,6 bar e 34,6°C	150,0/ Lote 2	420	3,00	Rendimento e análise estatística
		130,4 bar e 34,6°C				
		83,6 bar e 47,4°C				
		130,4 bar e 47,4°C				
		74,0 bar e 41,0°C				
		140,0 bar e 41,0°C				
		107,0 bar e 32,0°C				
		107,0 bar e 50,0°C				
		107,0 bar e 41,0°C				
7	Extração do óleo essencial de patchouli variando o fluxo de CO <sub>2</sub> supercrítico	107 bar e 41°C	150,0/ Lote 2	420	1,50 3,00 5,50	Rendimento
8	Determinação de parâmetros físicos do processo de extração do óleo essencial de patchouli com CO <sub>2</sub> supercrítico	-----	-----	-----	-----	Densidade dos sólidos, densidade aparente dos sólidos, porosidade do leito, geometria e tamanho médio de partícula.



## 4. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados através de tópicos, os resultados obtidos a partir dos experimentos descritos no capítulo de material e métodos.

O primeiro item deste capítulo apresenta os resultados da obtenção do óleo essencial de patchouli através da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, enquanto que o segundo item apresenta os resultados do processo de obtenção do óleo por destilação com água e vapor.

No terceiro item são apresentados a composição do óleo essencial de patchouli obtido ao longo da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e o resultado do processo de obtenção do óleo essencial por destilação com água.

No quarto item é apresentada a otimização da extração do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico. Os valores dos parâmetros físicos do processo de obtenção do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico são apresentados no quinto item.

### 4.1 Extração do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico

A variação da solubilidade de certos componentes em relação a pressão e a temperatura de um solvente supercrítico é o fenômeno mais explorado em extração utilizando fluidos supercríticos, uma vez que o poder de solvatação do fluido supercrítico é função de sua densidade, assim a seleção da pressão e temperatura de extração é um fator importante que afeta a composição final do extrato e o rendimento de processo (ARAÚJO, 1995; MUKHOPADHYAY, 2000).

Inicialmente foram realizadas extrações supercríticas variando as condições de pressão e temperatura (85 bar e 40°C; 85 bar e 50°C; 140 bar e 40°C; 140 bar e 50°C) com duração de 340 minutos. As curvas de rendimento (massa de óleo/massa de sólido seco \*100) das extrações estão apresentadas abaixo na Figura 4.1. O rendimento foi calculado conforme a equação 3.2, descrita no capítulo 3.

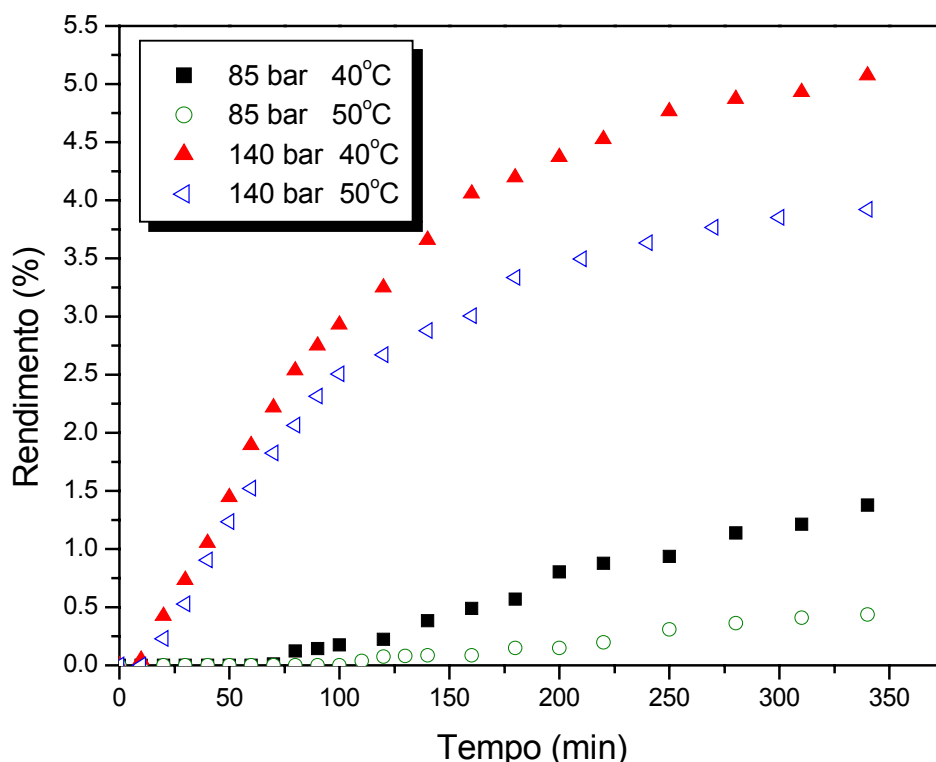


Figura 4.1: Curvas de rendimento das extrações em diferentes condições de pressão e temperatura.

O comportamento da curva de extração do óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico é semelhante as demais extrações de óleo essencial com CO<sub>2</sub> supercrítico como foi verificado por Brunner (1994). O processo consiste em duas etapas principais: a primeira etapa, conhecida como etapa de taxa constante de extração que é inicialmente linear. Nesta etapa o óleo facilmente acessível das células abertas pela moagem é extraído pelo solvente com facilidade, sendo que a extração é controlada pela relação de equilíbrio entre o extrato e a fase fluida. Após um determinado tempo que depende da condição de extração, por exemplo, a partir dos 100 minutos a 140 bar e 40°C, ocorre um período de transição, durante o qual a

taxa de extração cai rapidamente e a extração continua a uma taxa muito mais lenta, onde começa a extração do óleo localizado dentro dos vacúolos (segunda etapa).

As curvas da Figura 4.1 a pressão de 140 bar são características de processos onde o sólido possui uma alta concentração inicial de óleo (BRUNNER,1994). No entanto, as extrações a pressão de 85 bar não apresentaram curvas com o mesmo comportamento das extrações a 140 bar, pois as densidades do CO<sub>2</sub> supercrítico nas extrações a 85 bar são muito pequenas, como pode ser observado na Tabela 4.1, diminuindo o poder de solubilização do óleo essencial no CO<sub>2</sub> supercrítico.

Também se pode verificar que a extração do óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 40°C forneceu o maior rendimento de 5,072% (em base seca), um rendimento maior do que o encontrado na literatura, pois segundo Heath (1981), o rendimento médio em base seca da extração de óleo essencial de patchouli a partir de folhas de Pogostemon cablin se encontra entre 1,5 a 3,0%. No entanto este rendimento teórico se refere a destilação por arraste a vapor, pois não foi encontrado nenhum estudo científico ou publicação referente a extração de óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico.

A Tabela 4.1 mostra o rendimento de óleo essencial de patchouli nas diferentes condições de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Tabela 4.1 – Rendimento de óleo de patchouli e densidade do CO<sub>2</sub> nas extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Densidade (g/mL)	Rendimento (%)
85	40	0,357	1,376
85	50	0,248	0,437
140	40	0,764	5,072
140	50	0,674	3,921

A temperatura, a pressão e a densidade não são variáveis simultaneamente independentes. A densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico foi obtida conforme descrito no capítulo 3, no item 3.1.3.

Através da Tabela 4.1, localizada na página anterior, pode-se verificar que na extração supercrítica de óleo essencial de patchouli, a pressão e a temperatura exercem influência sobre o rendimento, sendo que a pressão possui um efeito positivo, enquanto que a temperatura possui um efeito negativo no rendimento. Ao analisar os rendimentos obtidos a pressão fixa de 140 bar, verifica-se que aumentando a temperatura em 10°C, de 40°C para 50°C, ocorreu uma diminuição de 22,6% no rendimento. Ou seja, conforme a temperatura aumenta a uma pressão constante, a densidade do solvente diminui rapidamente e o rendimento também diminui, indicando que nesta condição, a volatilidade do soluto é menos sensível ao aumento de temperatura e a densidade é o efeito dominante na solubilidade do soluto. Contudo, pode-se observar que com pequenas mudanças de temperatura e pressão na fase supercrítica, ocorrem grandes variações de densidades, e conseqüentemente de rendimento.

Em geral, um componente químico encontra-se em maior proporção caracterizando-se como fator determinante da exploração econômica do óleo essencial e da respectiva fonte vegetal (SANTOS, 2002), sendo assim, o maior interesse das indústrias é adquirir um produto com maior concentração de seus princípios ativos (POVH, 2000). No caso do óleo essencial de patchouli, o principal componente é o patchoulol, um álcool sesquiterpeno, e o segundo mais importante é o  $\alpha$ -patchouleno.

Assim para poder avaliar a qualidade do óleo essencial de patchouli obtido nas diversas condições de extração, foi verificada a variação da concentração de patchoulol e de  $\alpha$ -patchouleno no óleo. Isto foi realizado, pois maiores densidades de CO<sub>2</sub> induzem a um maior poder de solubilização, aumentando o rendimento obtido na extração, no entanto, este aumento pode ocorrer devido ao aumento da quantidade extraída de graxa cuticular e de outros produtos indesejáveis, que conseqüentemente, diminuem a qualidade do óleo essencial.

Os componentes identificados no óleo essencial de patchouli obtido nas diferentes condições de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico são apresentados na Tabela 4.2, localizada na próxima página. No total foram identificados 24 componentes

diferentes. Os resultados completos das análises cromatográficas se encontram descritos nos anexos A.1, A.2, A.3 e A.4.

Tabela 4.2 – Componentes identificados nos óleos essenciais de patchouli.

Componentes identificados	Quantidade (%)			
	85 bar e 40°C	85 bar e 50°C	140 bar e 40°C	140 bar e 50°C
1-octen-3-ol	0,12	0,18	0,79	0,08
Limoneno	0,78	0,40	0,08	0,07
Linalool	0,07	0,09	-	0,02
$\delta$ -elemeno	0,26	0,22	0,17	0,16
$\beta$ -patchouleno	2,89	3,26	1,72	1,62
$\beta$ -elemeno	0,99	0,65	0,52	0,50
$\beta$ -cariofileno	5,67	5,85	3,29	3,13
Gama-elemeno	0,03	-	-	0,03
$\alpha$ -guaieno	23,05	24,16	14,09	13,38
$\alpha$ -himachaleno	0,16	0,17	0,11	0,10
$\alpha$ -patchouleno	5,73	6,21	4,80	4,59
Seicheleno	2,14	2,31	1,83	1,72
9-epi-cariofileno	0,68	0,69	0,48	0,45
cis- $\beta$ -guaieno	0,08	0,09	0,06	0,06
Ledeno	0,39	0,41	0,03	0,28
$\alpha$ -selineno	0,21	0,24	0,49	0,46
$\delta$ -guaieno	20,75	21,16	16,79	15,55
$\beta$ -curcumeno	0,08	0,10	0,08	0,09
7-epi- $\alpha$ -selineno	0,19	0,20	0,18	0,17
longicanfenolona	0,41	0,37	0,61	0,62
Óxido de cariofileno	0,19	0,16	0,15	0,16
Globulol	0,16	0,15	0,24	0,30
epi- $\alpha$ -cadinol	0,07	-	0,12	0,12
Patchoulol	14,90	12,93	31,39	32,23
Total identificado	80,00	80,00	78,02	75,89

Através da Tabela 4.2, localizada na página anterior, pode-se verificar que o óleo essencial de patchouli é constituído por uma mistura de componentes químicos, sendo a maioria deles em pequenas quantidades. Os compostos presentes em maior quantidade no óleo essencial de patchouli são o patchoulol, o  $\delta$ -guaieno e o  $\alpha$ -guaieno. Foi verificado que os componentes identificados são os mesmos descritos por Betts (1994) e Singh *et al.* (2002).

Observou-se também que a concentração de patchoulol no óleo essencial de patchouli foi maior nas extrações a 140 bar e 40°C e a 140 bar e 50°C, enquanto que a concentração de  $\alpha$ -patchouleno foi maior a 85 bar e 40°C e a 85 bar e 50°C. No entanto a concentração de  $\alpha$ -patchouleno diminuiu 16,23% a 40°C e 26,09% a 50°C com o aumento da pressão, enquanto a concentração de patchoulol aumentou 110,67% a 40°C e 149,26% a 50°C com o aumento da pressão. Contudo, pode-se observar que a variação na concentração de  $\alpha$ -patchouleno é relativamente pequena comparada a variação na concentração de patchoulol.

O número de componentes existentes nos óleos essenciais analisados e que não foram identificados na análise cromatográfica são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Componentes não identificados nos óleos essenciais de patchouli.

Componentes não identificados	85 bar e 40°C	85 bar e 50°C	140 bar e 40°C	140 bar e 50°C
Número de componentes	32	23	39	49

Através da Tabela 4.2 e 4.3, pode-se verificar que as extrações em que foram obtidos os maiores rendimentos, 140 bar e 40°C e 140 bar e 50°C, apresentaram as maiores concentrações de patchoulol, 31,39% e 32,23% respectivamente. Além disso, estas extrações apresentaram um óleo essencial com um número maior de componentes não identificados, o que indica que nestas condições, o CO<sub>2</sub> supercrítico foi capaz de extrair um maior número de componentes existentes no óleo essencial da folha de patchouli.

Segundo Magalhães (1985), os componentes terpenóides oxigenados, como o patchoulol, são os maiores contribuintes dos odores e sabores nos óleos essenciais. Assim, como a qualidade do óleo essencial de patchouli está diretamente relacionada com a concentração de patchoulol e  $\alpha$ -patchouleno conforme observado no item 2.1.1 do capítulo 2, verificou-se que a qualidade do óleo melhorou com o aumento da pressão, pois apesar de ocorrer uma diminuição na concentração de  $\alpha$ -patchouleno, o aumento na concentração de patchoulol foi mais significativo. Além disso, apesar da concentração de patchoulol a 140 bar ter aumentado 2,68% com o aumento da temperatura de 40°C para 50°C, esse aumento é relativamente pequeno quando comparado com o aumento de 29,35% do rendimento provocado pela diminuição da temperatura de 50°C para 40°C. Sendo assim, a condição de pressão e temperatura do CO<sub>2</sub> supercrítico em que a extração obtenha o maior rendimento, será conseqüentemente, a condição em que pode ser obtido um óleo essencial de patchouli de boa qualidade.

Como as extrações a 85 bar apresentaram uma densidade muito baixa, foram realizados outros experimentos a uma pressão fixa de 140 bar e nas temperaturas de 32°C e 45°C com duração de 340 minutos. Estes experimentos tiveram como objetivo, avaliar a extração supercrítica fixando a pressão e variando a temperatura. As curvas de rendimento destas extrações em conjunto com as extrações realizadas anteriormente a 140 bar estão apresentadas na Figura 4.2, localizada na próxima página.

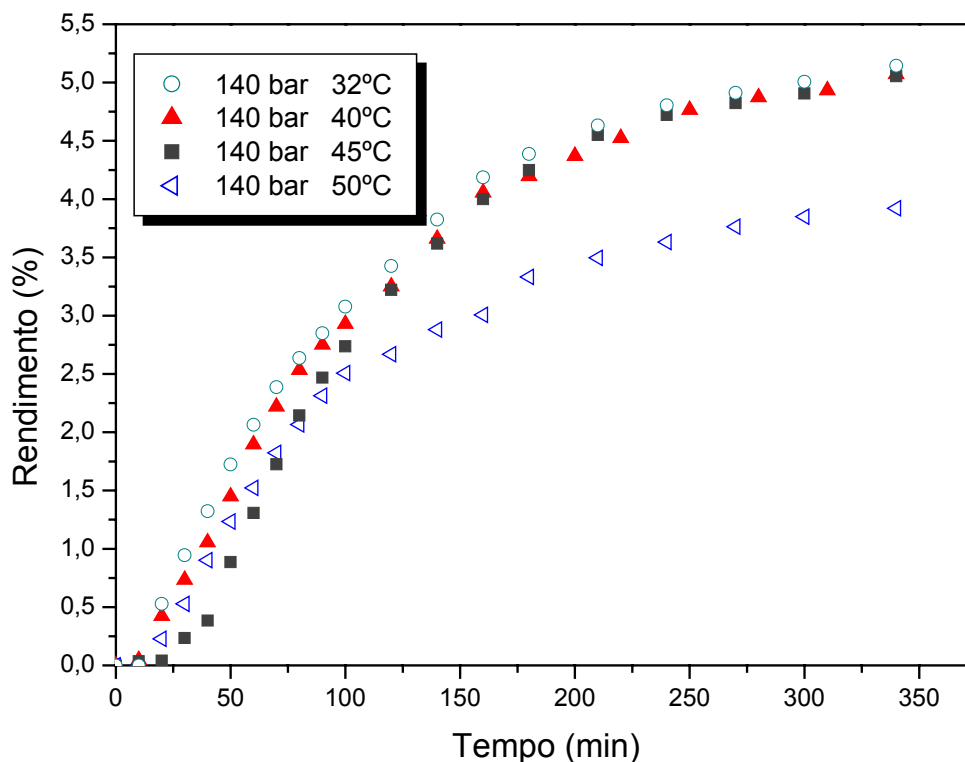


Figura 4.2: Curvas de rendimento das extrações em diferentes condições de temperatura.

A Tabela 4.4 mostra o rendimento de óleo essencial de patchouli nas diferentes condições de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico. Verifica-se que quanto maior a densidade do solvente, maior é o rendimento, pois maior é a quantidade de componentes solúveis no solvente (CO<sub>2</sub> supercrítico), assim como observado na Tabela 4.1, apresentada anteriormente.

Tabela 4.4 – Rendimento de óleo de patchouli e densidade do CO<sub>2</sub> nas diferentes condições de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Densidade (g/mL)	Rendimento (%)
140	32	0,823	5,143
140	40	0,764	5,072
140	45	0,722	5,055
140	50	0,674	3,921



Pode-se verificar que mantendo a pressão constante, o rendimento das extrações aumentou com a diminuição da temperatura, pois na região supercrítica, a densidade aumenta com a diminuição da temperatura a uma pressão constante. Através dos valores de densidade e rendimento apresentados na Tabela 4.4, pode-se observar que embora a densidade seja conhecida para uma determinada temperatura e pressão, é necessário conhecer a interação entre o extrato de patchouli e o CO<sub>2</sub> supercrítico para determinar a influência da densidade no rendimento da extração. A interação pode ser descrita em termos de solubilidade do extrato de patchouli no CO<sub>2</sub> supercrítico ou pela determinação do rendimento da extração supercrítica. Esta interação será comentada com mais detalhes no item 4.4 deste capítulo.

Sendo assim, sabendo que a pressão e a temperatura do CO<sub>2</sub> supercrítico tem influência no rendimento, o próximo passo foi investigar como estas variáveis influenciam no rendimento e se existe alguma interação entre elas. Estas informações permitem identificar as condições ótimas de pressão e temperatura do CO<sub>2</sub> supercrítico para que se maximize o rendimento da extração de óleo essencial de patchouli. Portanto, para a obtenção das condições ótimas de pressão e temperatura foi realizado um planejamento em estrela descrito no item 4.4.

## **4.2 Extração do óleo essencial de patchouli por destilação com água e vapor**

A extração do óleo essencial de patchouli por destilação por arraste a vapor, foi realizada por ser o método mais comumente utilizado para a obtenção do óleo essencial de patchouli a partir das folhas de patchouli (SILVA JÚNIOR, 2003; SINGH *et al.*, 2002). Neste caso, foi realizada a destilação com água e vapor por ser o método geralmente mais utilizado, dentre os métodos de destilação por arraste a vapor (DURVELLE, 1930; MUKHOPADHYAY, 2000; POVH, 2000). A extração teve duração de 120 minutos, obtendo um rendimento de 1,50%.

Observando as Tabelas 4.1 e 4.4, cujas extrações foram realizadas com o mesmo lote de folhas de patchouli, verifica-se que o melhor rendimento de extração de óleo essencial de patchouli foi de 5,143%, obtido pela extração com CO<sub>2</sub>

supercrítico a 140 bar e 32°C, um rendimento muito maior do que o 1,50% obtido na destilação com água e vapor.

A Tabela 4.5 mostra os componentes identificados no óleo essencial de patchouli obtido por destilação com água e vapor. No total o óleo essencial apresentou 18 componentes diferentes, dos quais 14 foram identificados e 4 não foram identificados. O resultado completo da análise cromatográfica se encontra descrito no anexo A.5.

Tabela 4.5 – Componentes identificados no óleo essencial de patchouli.

Componentes	Quantidade %
$\beta$ -patchouleno	2,6
$\beta$ -elemeno	1,8
$\beta$ -cariofileno	4,8
$\alpha$ -guaiano	20,0
gama-patchouleno	8,0
$\alpha$ -himachaleno	0,9
$\alpha$ -patchouleno	5,8
Seicheleno	3,3
9-epi-cariofileno	0,7
gama-himachaleno	0,6
$\alpha$ -selineno	3,9
$\delta$ -guaiano	23,3
Patchoulol	19,4
Ftalato	1,7
Total identificado	96,8

Os compostos presentes em maior quantidade no óleo essencial de patchouli são o patchoulol, o  $\delta$ -guaiano e o  $\alpha$ -guaiano. Observando as Tabelas 4.2 e 4.5, verificou-se que a concentração de patchoulol no óleo essencial de patchouli obtido por destilação com água e vapor (19,4%) foi menor que em relação as obtidas nas extrações supercríticas cuja pressão era 140 bar (31,39% a 40°C e 32,23% a 50°C),

porém foi maior em relação as obtidas nas extrações cuja pressão era de 85 bar (14,90% a 40°C e 12,93% a 50°C). No entanto, a concentração de  $\alpha$ -patchouleno no óleo essencial obtido por destilação com água e vapor (5,8%) foi maior que a concentração obtida nas extrações supercríticas a 140 bar (4,80% a 40°C e 4,59% a 50°C) e próxima às obtidas a 85 bar (5,73% a 40°C e 6,21% a 50°C).

Além disso, pode-se verificar que a quantidade total de componentes existentes no óleo essencial de patchouli (componentes identificados e não identificados) obtido por destilação com água e vapor foi de 18 componentes, que é um número menor do que os encontrados nos óleos obtidos por extração supercrítica (56, 45, 61, 73 correspondente a 85 bar e 40°C, 85 bar e 50°C, 140 bar e 40°C e 140 bar e 50°C respectivamente). Esta diferença na quantidade total de componentes e na composição do óleo essencial de patchouli obtido por extração supercrítica com o obtido por destilação com água e vapor pode ter ocorrido, pois alguns componentes podem ter sido decompostos pela elevada temperatura utilizada no processo de destilação com água e vapor (aproximadamente 100°C).

Contudo, verificou-se que a qualidade do óleo obtido por destilação com água e vapor é muito semelhante a qualidade do óleo obtido em extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico a baixa pressão (85 bar) e inferior a qualidade obtida a pressões mais elevadas (140 bar). Sendo assim, dependendo da condição de pressão do CO<sub>2</sub> supercrítico é possível obter um óleo essencial de melhor qualidade e maior rendimento que o obtido por destilação com água e vapor.

Reverchon & Senatore (1992) também verificaram, no caso do óleo essencial de alecrim, que a extração supercrítica é capaz de fornecer um óleo essencial de melhor qualidade que a destilação por arraste a vapor. Uma vez que os óleos essenciais de alecrim obtido por destilação por arraste a vapor e por extração utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico apresentaram os mesmos componentes, porém o óleo obtido por CO<sub>2</sub> supercrítico apresentou uma melhor qualidade, devido a maior quantidade de terpenos oxigenados, sesquiterpenos e diterpenos, que são os componentes que contribuem fortemente para o aroma do óleo.

### 4.3 Composição do óleo essencial de patchouli obtido em função do tempo de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e extração do óleo essencial por destilação com água

Através dos resultados obtidos no tópico 4.1, verificou-se que a condição de pressão e temperatura do CO<sub>2</sub> supercrítico em que se obtém o maior rendimento de óleo essencial de patchouli extraído é conseqüentemente a condição em que se obtém o óleo essencial de melhor qualidade. A partir desta observação foram realizadas análises da composição do óleo essencial de patchouli obtido em função do tempo de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico a uma pressão de 140 bar e temperatura de 32°C, uma vez que esta condição é a que forneceu o maior rendimento dentre as faixas de pressão e temperatura analisadas, como pode ser observado anteriormente na Tabela 4.4.

A extração foi realizada com um outro lote de folhas de patchouli (lote 1) e duraram 420 minutos. A curva de rendimento da extração está apresentada abaixo na Figura 4.3.

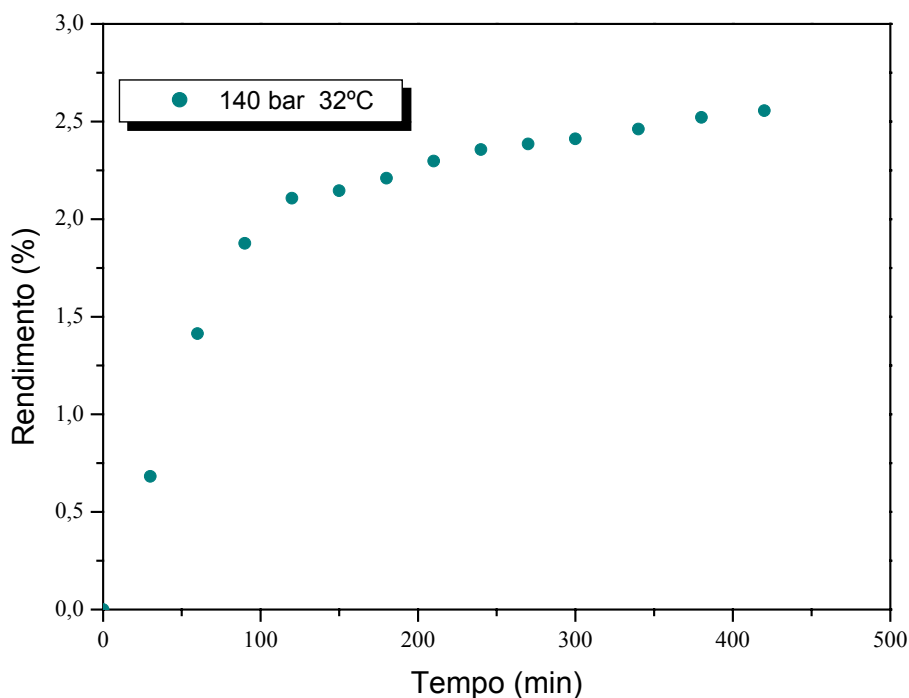


Figura 4.3: Curva de rendimento da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C.

A Tabela 4.6. mostra o rendimento obtido nas extrações do óleo essencial de patchouli a 140 bar e 32°C.

**Tabela 4.6 – Rendimento de óleo de patchouli e densidade do CO<sub>2</sub> na extração com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C.**

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Densidade (g/mL)	Rendimento (%)
140	32	0,823	2,556
140	32	0,823	2,658

A diferença no rendimento não é significativa, uma vez que essa diferença se encontra dentro do erro experimental conforme descrito a seguir no item 4.4. Uma otimização econômica do processo de extração supercrítica deve considerar além da pressão e da temperatura de extração, o tempo de extração, assim foi analisada a composição do óleo essencial de patchouli em função do tempo de extração a fim de verificar em qual etapa é obtida a maior concentração de patchoulol, e conseqüentemente, um óleo de melhor qualidade.

A Tabela 4.7, localizada na próxima página, mostra os componentes identificados no óleo essencial de patchouli obtido em função do tempo de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C. No total foram identificados 20 componentes diferentes. Os resultados completos das análises cromatográficas se encontram descritos nos anexos A.6, A.7, A.8, A.9, A.10, A.11, A.12 e A.13.

Os compostos presentes em maior quantidade no óleo essencial de patchouli são o patchoulol, o  $\delta$ -guaieno e o  $\alpha$ -guaieno. Além disso, ao longo da extração foram observadas mudanças na composição do óleo essencial, sendo que alguns componentes, como o patchoulol, foram identificados em maiores quantidades ao final da extração. Carlson *et al.* (2001) também verificou uma variação na composição do óleo essencial de capim limão ao longo da extração supercrítica.

Tabela 4.7 – Componentes identificados nos óleos essenciais de patchouli obtidos em função do tempo de extração.

Componentes	Quantidade (%)							
	30 min	60 min	90 min	120 min	150/ 180/ 210 min	240/ 270/ 300 min	340/ 380/ 420 min	Total
Limoneno	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	-	-	0,7
$\beta$ -patchouleno	2,0	1,7	1,5	1,2	1,1	1,0	1,0	1,6
$\beta$ -elemeno	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	-	-	0,4
$\beta$ -cariofileno	3,8	3,1	2,6	2,0	1,8	1,7	1,7	2,8
$\alpha$ -guaiano	15,6	12,9	11,1	9,0	7,9	7,4	7,7	11,9
Gama-patchouleno	7,7	7,2	6,8	6,2	5,5	5,1	5,0	6,6
$\alpha$ -patchouleno	6,1	5,6	5,3	4,8	4,2	3,9	3,8	5,3
muuro-la-4(14)-5-dieno	2,9	2,7	2,6	2,4	2,1	2,0	2,0	2,6
9-epi-cariofileno	0,4	0,4	0,3	-	-	-	-	0,3
Gama-himachaleno	0,3	0,3	0,3	0,2	-	-	-	0,3
$\beta$ -selineno	0,3	0,2	-	-	-	-	-	-
Guaiano	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-
$\alpha$ -selineno	2,4	2,2	2,0	1,7	1,5	1,4	1,5	2,2
$\delta$ -guaiano	11,2	10,3	8,9	8,0	7,0	6,1	7,5	10,2
Longicanfenolona	1,0	1,2	1,2	1,4	1,4	1,4	1,3	1,2
Espatuleno	0,1	0,4	0,3	0,3	-	0,3	0,4	0,4
Óxido de cariofileno	0,6	0,5	0,4	-	-	-	-	0,4
Globulol	1,0	0,3	0,3	0,3	-	-	-	0,3
Cis-isolongifolanona	0,5	0,2	-	-	-	-	-	-
Patchoulol	28,2	34,9	38,6	43,9	46,8	48,1	47,4	37,1
Total identificado	85,0	84,9	82,6	81,9	79,6	78,4	79,3	84,3

Observando a Tabela 4.7, verificou-se que a concentração de patchoulol no óleo essencial de patchouli aumentou em função do tempo de extração, com uma diminuição relativamente pequena no final. No entanto, a concentração de  $\alpha$ -patchouleno diminuiu ao longo da extração. Embora a concentração de  $\alpha$ -patchouleno tenha diminuído 37,70% ao final da extração, a concentração de patchoulol aumentou 68,08%, o que indica que a concentração de patchoulol aumentou mais significativamente. O fato do patchoulol ser extraído mais intensamente no final da extração, pode ser devido a sua estrutura molecular ser diferente do  $\alpha$ -patchouleno, como pode ser observada na Figura 2.2 apresentada no capítulo 2. Ou seja, como o patchoulol é um componente polar e o CO<sub>2</sub> supercrítico é um solvente apolar, isso faz com que primeiramente sejam extraídos os componentes apolares (como o  $\alpha$ -patchouleno) para que em seguida, comece a ser extraído através de arraste os componentes polares.

As maiores concentrações de patchoulol foram obtidas a partir dos 150 minutos de extração, o que indica que a qualidade do óleo essencial de patchouli, representada pela concentração de patchoulol, aumenta ao longo da extração.

A composição química do óleo essencial obtido em toda a extração é muito semelhante a do óleo essencial obtido no início da extração, principalmente até os primeiros 90 minutos. Isso acontece porque se observarmos a Figura 4.3, no começo da extração o rendimento é maior, ou seja, a quantidade de óleo com a composição química definida na Tabela 4.7 para os primeiros minutos de extração é muito maior comparada a quantidade do óleo obtido nos demais minutos de extração.

Contudo a composição final do óleo essencial de patchouli obtida foi de 37,1% de patchoulol, 10,2% de  $\delta$ -guaiano, 11,9% de  $\alpha$ -guaiano, 5,3% de  $\alpha$ -patchouleno e 1,6% de  $\beta$ -patchouleno. Sendo que a concentração de patchoulol de 37,1% foi maior que a identificada por Bates e Slagel (1962) de 35% de patchoulol, e por Betts (1994) de 28,5% de patchoulol, que é a quantidade existente de patchoulol num óleo essencial de patchouli comercial (Rivendell, Bunbury, Western Austrália).

O número de componentes existentes nos óleos essenciais analisados e que não foram identificados na análise cromatográfica são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Componentes não identificados nos óleos essenciais de patchouli obtidos em função do tempo de extração.

Componentes não identificados	30 min	60 min	90 min	120 min	150/ 180/ 210 min	240/ 270/ 300 min	340/ 380/ 420 min	Total
Número de componentes	16	16	15	14	12	14	9	13

Através da Tabela 4.7 e 4.8, pode-se verificar que ao considerarmos todos os componentes existentes no óleo essencial de patchouli (componentes identificados e não identificados), os óleos obtidos no início da extração, principalmente até os primeiros 90 minutos, apresentam um maior número de componentes. Isto indica que alguns componentes existentes no óleo essencial presente na folha de patchouli são somente extraídos no início da extração, como por exemplo: o  $\beta$ -selineno, o guaieno e o cis-isolongifolanona, dentre os componentes identificados.

Com o objetivo de comparar o processo de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico com o de destilação com água em relação ao rendimento de óleo essencial, foi realizada uma destilação com o mesmo lote de folhas de patchouli (lote 1) com duração de 420 minutos.

Na extração por destilação com água, para a garantir que todo o óleo essencial fosse separado, a fase aquosa obtida após a condensação e separação foi tratada com diclorometano e sulfato de sódio anidro. No entanto, não foi obtido nenhum óleo após esse tratamento, o que indica que na destilação com água, o óleo se separa da água totalmente após a condensação. A extração do óleo essencial de patchouli por destilação com água obteve um rendimento de 0,627%, inferior ao melhor rendimento obtido pela extração com CO<sub>2</sub> supercrítico com o lote 1 de patchouli, de 2,658%, conforme observado anteriormente na Tabela 4.6. Portanto,



verifica-se que a extração supercrítica do óleo essencial de patchouli fornece um rendimento maior do que a destilação com água.

Observando as Tabelas 4.4 e 4.6, verificou-se que o rendimento obtido nas extrações com o CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C foram diferentes conforme o lote de folhas de patchouli utilizado. As extrações utilizando o lote 1 de folhas de patchouli apresentaram um rendimento menor. Isso ocorreu, pois o lote 1 foi obtido em setembro de 2003, numa época de seca, e conforme Singh *et al.* (2002) na falta de umidade, o crescimento de patchouli é reprimido, conduzindo a uma diminuição no rendimento do óleo essencial obtido. Silva Júnior (2003) também verificou que o rendimento da extração de óleo essencial de patchouli obtido a partir de folhas frescas variou conforme a época da colheita, sendo que o rendimento obtido por destilação por arraste a vapor variou de 0,24% no outono e no inverno a 0,80% e 0,84% respectivamente, na primavera e no verão. Contudo, se observa que o rendimento da extração de óleo essencial de patchouli depende da qualidade das folhas utilizadas.

#### **4.4 Otimização da extração do óleo essencial de patchouli utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico**

##### **4.4.1 Planejamento experimental**

O planejamento em estrela consistiu na análise de uma série de 10 experimentos com repetições envolvendo dois fatores, cada um com cinco níveis, sendo a pressão e a temperatura do CO<sub>2</sub> supercrítico os fatores selecionados. A resposta obtida para cada experimento foi o rendimento da extração do óleo essencial de patchouli.

O planejamento em estrela, juntamente com a duplicata do ponto central e as respostas obtidas encontram-se na Tabela 4.9, localizada na próxima página. As faixas de pressão e temperatura da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico analisadas foram escolhidas a fim de garantir o estado supercrítico do solvente, uma vez que este estado é preferível a extração com CO<sub>2</sub> líquido, pois a taxa de extração é até 2,5 vezes mais alta (tendo em vista a maior difusividade no estado supercrítico).

Tabela 4.9 – Matriz e resposta do planejamento em estrela.

Ensaio	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Densidade (g/mL)	Rendimento (%)
1	83,6	34,6	0,603	3,926
2	130,4	34,6	0,790	5,749
3	83,6	47,4	0,253	1,531
4	130,4	47,4	0,670	5,483
5	74,0	41,0	0,219	0,547
6	140,0	41,0	0,756	5,595
7	107,0	32,0	0,768	5,587
8	107,0	50,0	0,470	3,716
9	107,0	41,0	0,655	5,448
10	107,0	41,0	0,655	5,351

Os experimentos foram realizados com amostras de folhas de patchouli pertencentes ao lote 2, no sistema experimental descrito no tópico 3.1 e duraram 420 minutos. Os ensaios 1 ao 9 foram realizados para estimar os coeficientes do modelo, enquanto os ensaios 9 e 10 foram realizados para determinar o erro experimental. As curvas de rendimento das extrações obtidas no planejamento estrela estão apresentadas na Figura 4.4 na página seguinte. O rendimento foi calculado conforme a equação 3.2, descrita no capítulo 3.

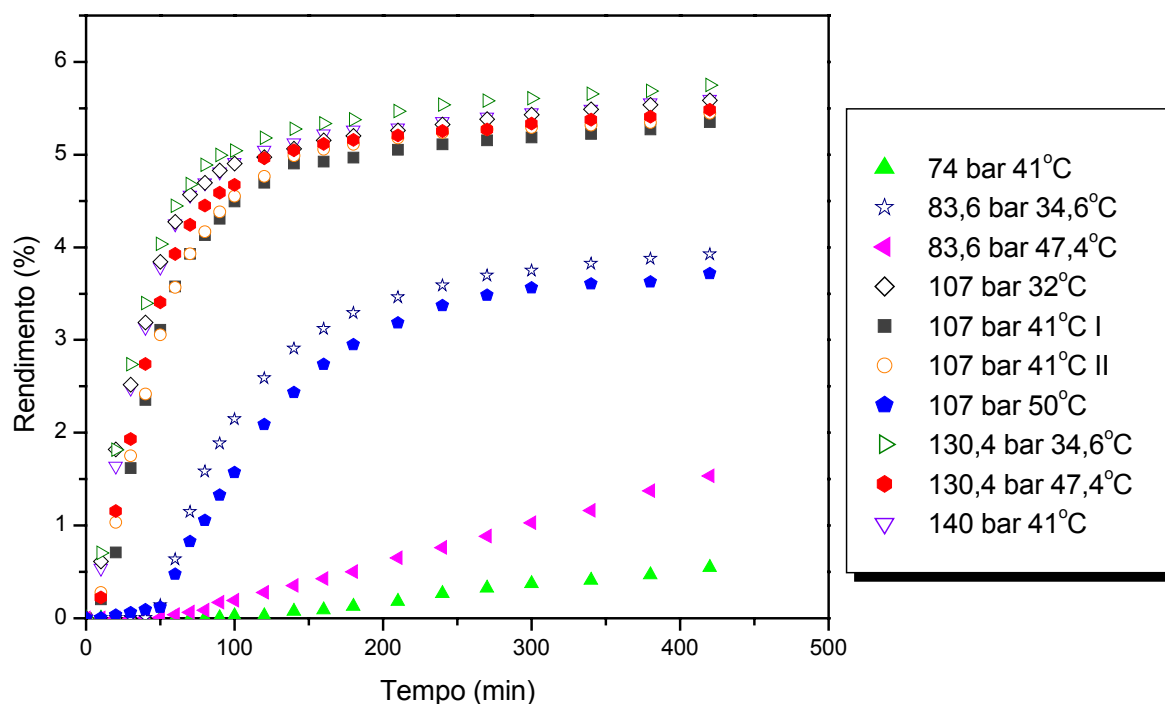


Figura 4.4: Curvas de rendimento por tempo das extrações realizadas no planejamento em estrela.

Para avaliar a interação do extrato de patchouli com o CO<sub>2</sub> supercrítico na extração supercrítica do óleo essencial de patchouli foi analisada a Figura 4.5. Esta figura apresenta a variação no rendimento das extrações obtidas no planejamento em estrela em relação à densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico. Observa-se que entre os valores de densidades de 0,20 a 0,65 g/mL, o aumento na densidade fornece um significativo aumento no rendimento, proveniente do efeito dominante da densidade na solubilidade do soluto, enquanto que em densidades mais elevadas, entre 0,65 e 0,85 g/mL, o aumento da densidade não apresentou um aumento significativo no rendimento em comparação a esta variação em densidades baixas. Isto pode ser explicado, pois aumentando a densidade, diminui a distância entre as moléculas do solvente e do soluto, aumentando a interação entre elas. Porém este efeito é limitado até 0,65 g/mL, para as condições estudadas, uma vez que em densidades acima deste valor, a variação na densidade, assim como na distância entre as moléculas não promove uma variação muito significativa no rendimento.

Provavelmente, se aumentarmos ainda mais o valor da densidade, poderá ocorrer um aumento no rendimento, no entanto, este aumento seria provocado pela extração de ceras cuticulares que não foram extraídas anteriormente.

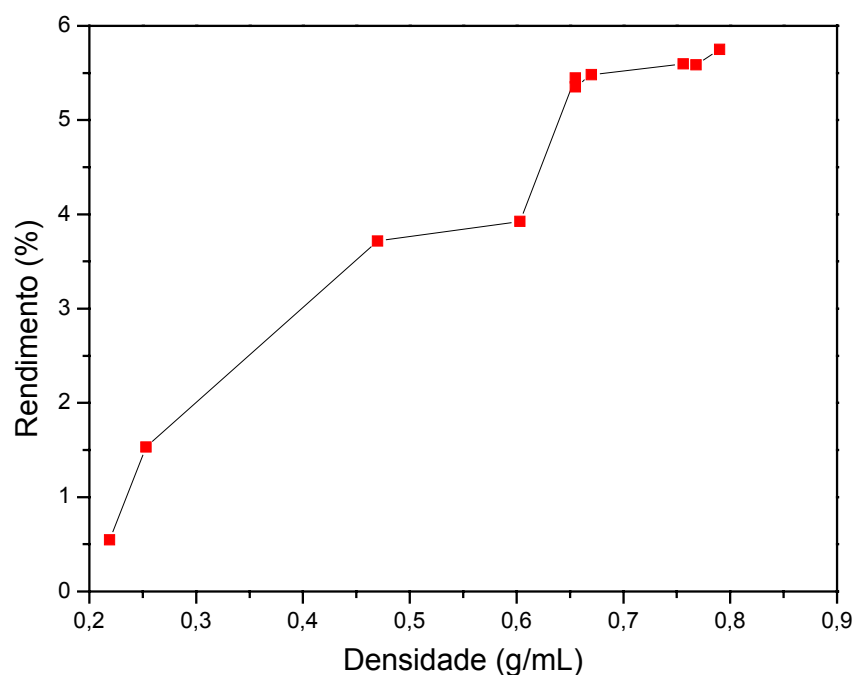


Figura 4.5: Gráfico do rendimento das extrações do planejamento em estrela em relação à densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico.

#### 4.4.2 Análise estatística

A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando o *software* STATISTICA<sup>®</sup>, versão 5.1. O melhor ajuste dos pontos experimentais para um modelo foi obtido considerando os termos lineares e quadráticos da pressão e temperatura e a interação entre eles.

Através dos resultados obtidos na Tabela 4.9 realizou-se uma análise dos efeitos dos fatores pressão e temperatura do CO<sub>2</sub> supercrítico e da interação entre eles, em relação à resposta do experimento (rendimento da extração). Os efeitos foram comparados com a estimativa do erro padrão da resposta e considerados

estatisticamente significativos caso fossem maiores do que este erro padrão (Barros Neto *et al.*,1995). Os resultados foram considerados estatisticamente significativos ao nível de 5% ( $p < 0,05$ ).

Quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, como neste caso, as variações interagem e pode-se calcular o efeito de interação entre elas. Os valores obtidos para os efeitos e seus respectivos índices estatísticos podem ser observados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Valores dos efeitos e respectivos índices estatísticos.

	Efeito	Erro Padrão	Teste t (1) de Student t	Nível p	-95% Limite de Confiança	+95% Limite de Confiança
<b>Média/Interações</b>	<b>5,397</b>	<b>0,049</b>	<b>111,278</b>	<b>0,006</b>	<b>4,781</b>	<b>6,014</b>
<b>(1) Pressão (L)</b>	<b>3,233</b>	<b>0,049</b>	<b>66,557</b>	<b>0,010</b>	<b>2,615</b>	<b>3,850</b>
<b>Pressão (Q)</b>	<b>-2,178</b>	<b>0,064</b>	<b>-33,839</b>	<b>0,018</b>	<b>-2,995</b>	<b>-1,360</b>
<b>(2) Temperatura (L)</b>	<b>-1,330</b>	<b>0,049</b>	<b>-27,356</b>	<b>0,013</b>	<b>-1,949</b>	<b>-0,713</b>
Temperatura (Q)	-0,591	0,065	-9,133	0,069	-1,412	0,231
<b>1L e 2L</b>	<b>1,065</b>	<b>0,066</b>	<b>15,520</b>	<b>0,041</b>	<b>0,193</b>	<b>1,936</b>

Analisando-se a Tabela 4.10 e a Figura 4.6 do gráfico de Pareto, verifica-se que o termo linear (L) e o termo quadrático (Q) da pressão, o termo linear (L) da temperatura e a interação entre os dois termos lineares (1L e 2L) apresentaram efeitos significativos no rendimento. Isto é confirmado pelos índices estatísticos apresentados na Tabela 4.10, uma vez que os termos significativos apresentam um nível p menor que 0,05, os valores calculados do t de *student* são em módulo maiores que o valor tabelado para um grau de liberdade, que é de 12,706 e, além disso, os limites de confiança não passam por 0 (zero). Dentre os termos analisados, verifica-se que o termo linear e o termo quadrático da pressão são os responsáveis pelos principais efeitos no rendimento da extração.

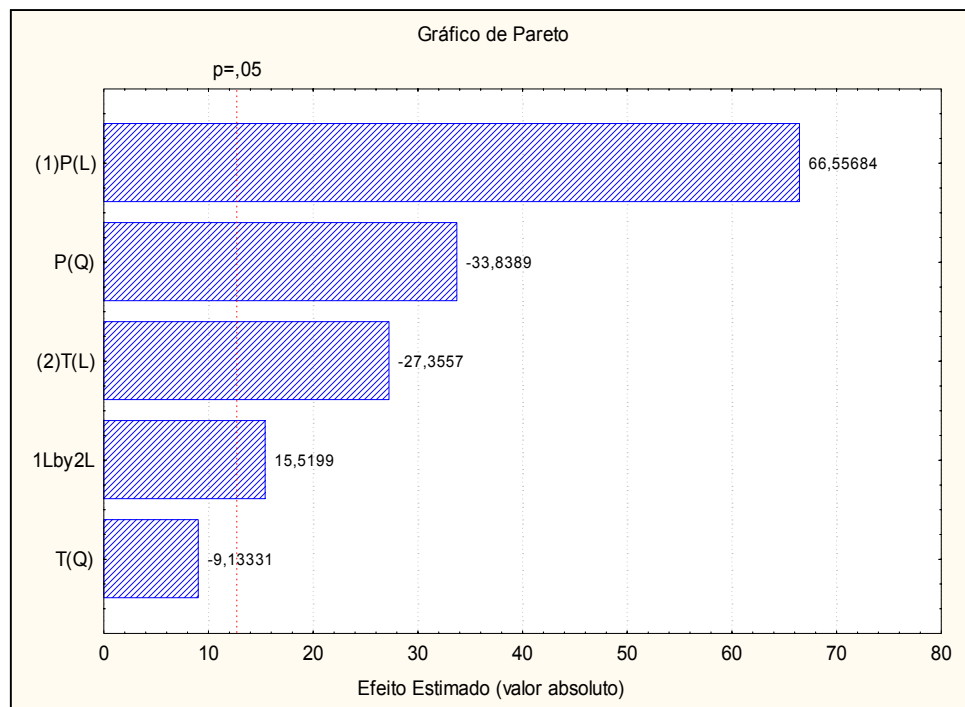


Figura 4.6: Gráfico de Pareto.

A Figura 4.7, localizada na próxima página, mostra o gráfico dos valores preditos em função dos valores observados. A distância entre os pontos experimentais (cruzes azuis) e o modelo (linha vermelha) são os resíduos, pois embora o modelo seja representativo, os resultados não são iguais aos resultados experimentais. Observa-se que os resíduos são pequenos, e que os pontos se encontram bem distribuídos por toda a linha, não existindo uma tendência dos pontos.

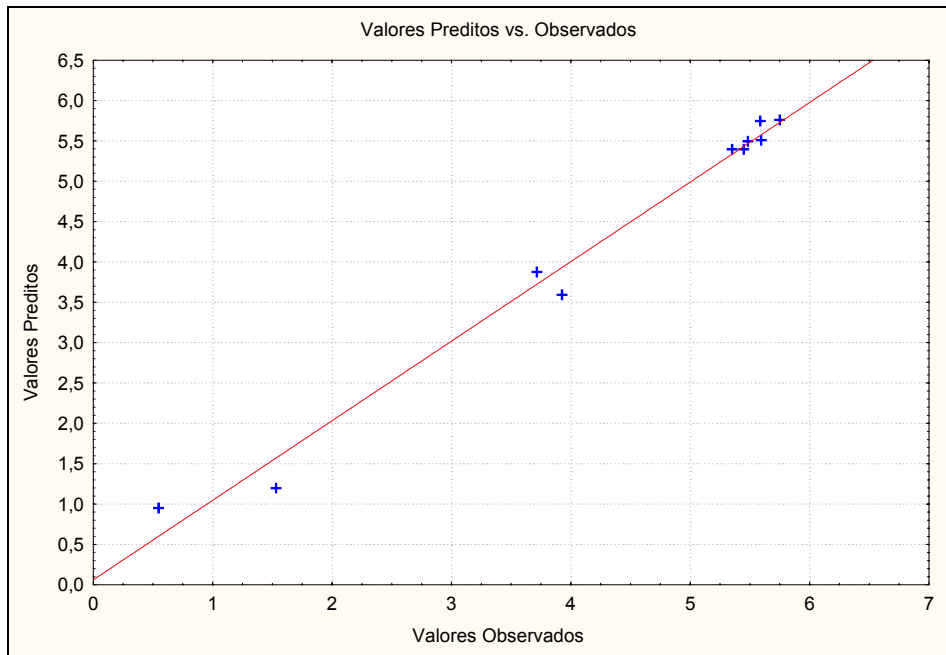


Figura 4.7: Gráfico dos valores preditos e valores observados.

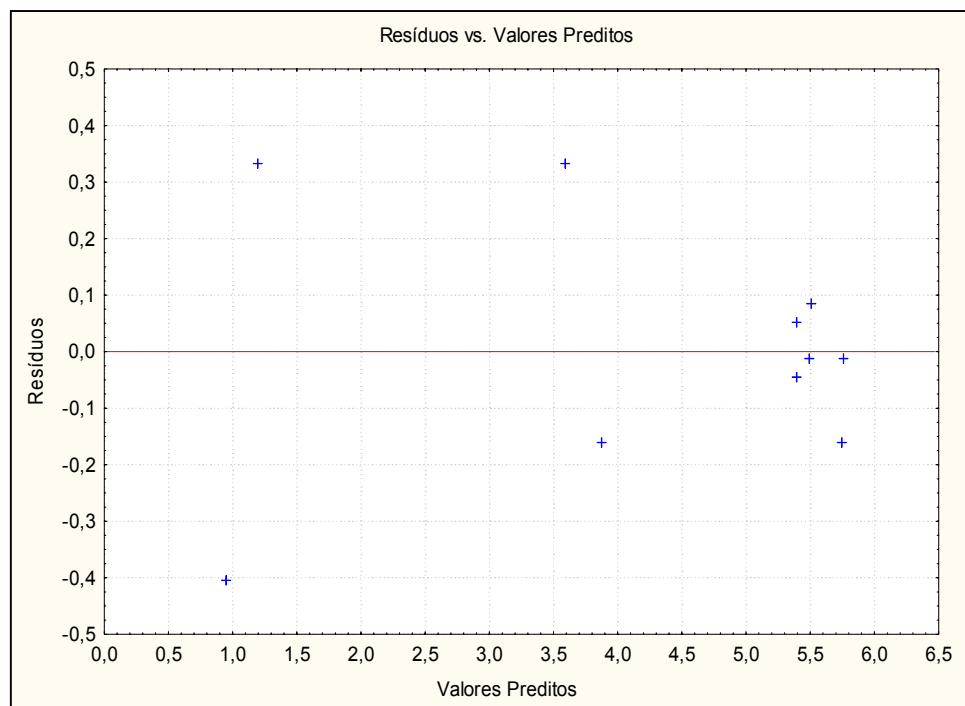


Figura 4.8: Gráfico dos resíduos em função dos valores preditos.

Observando a Figura 4.8, verifica-se que os resíduos dos pontos experimentais (cruzes azuis) se encontram bem dispersos não sendo possível identificar uma tendência dos pontos. Isto indica que todas as variáveis que

influenciam no rendimento foram analisadas, não existindo uma variável que influencie no rendimento e que não foi controlada e analisada no planejamento.

Através das Figuras 4.9 e 4.10 pode-se observar, respectivamente, a superfície de resposta gerada pelo modelo e as curvas de nível correspondentes à superfície de resposta.

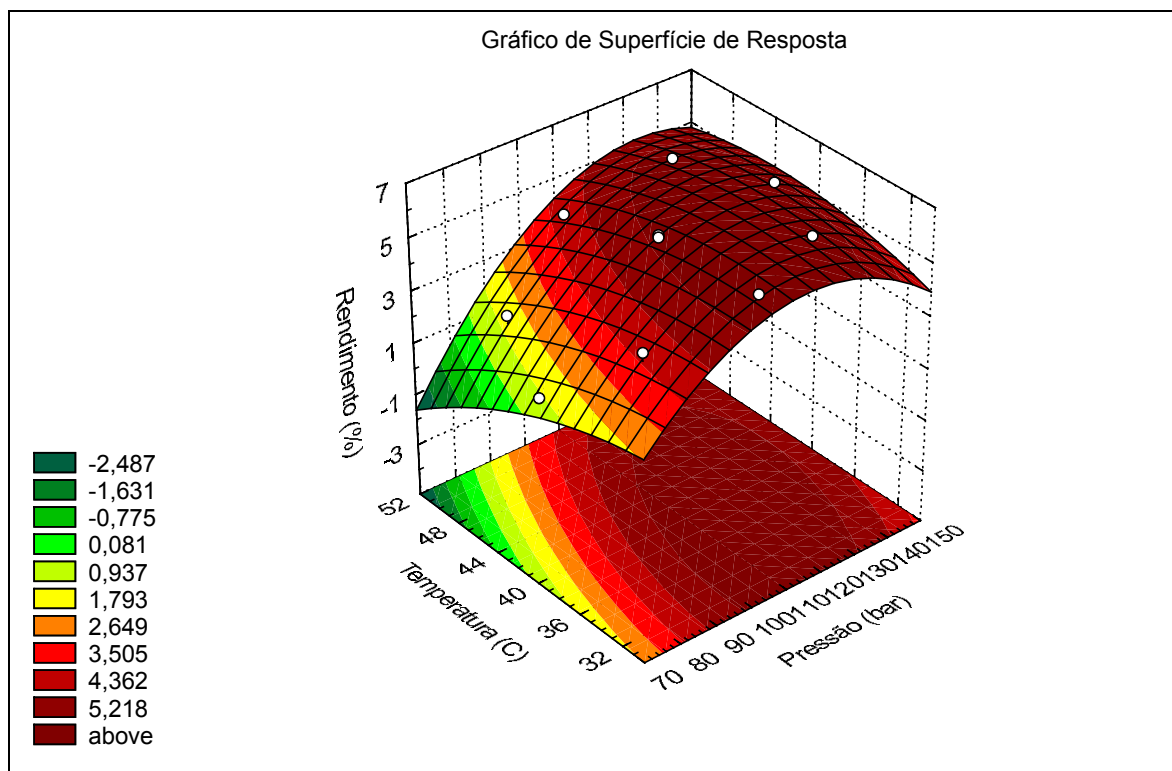


Figura 4.9: Superfície de resposta

Os valores negativos de rendimento apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10 se devem a extrapolação feita pelo modelo no momento de construção dos gráficos. No entanto, estes valores devem ser desconsiderados, uma vez que se encontram fora da faixa de pressão e temperatura analisada.



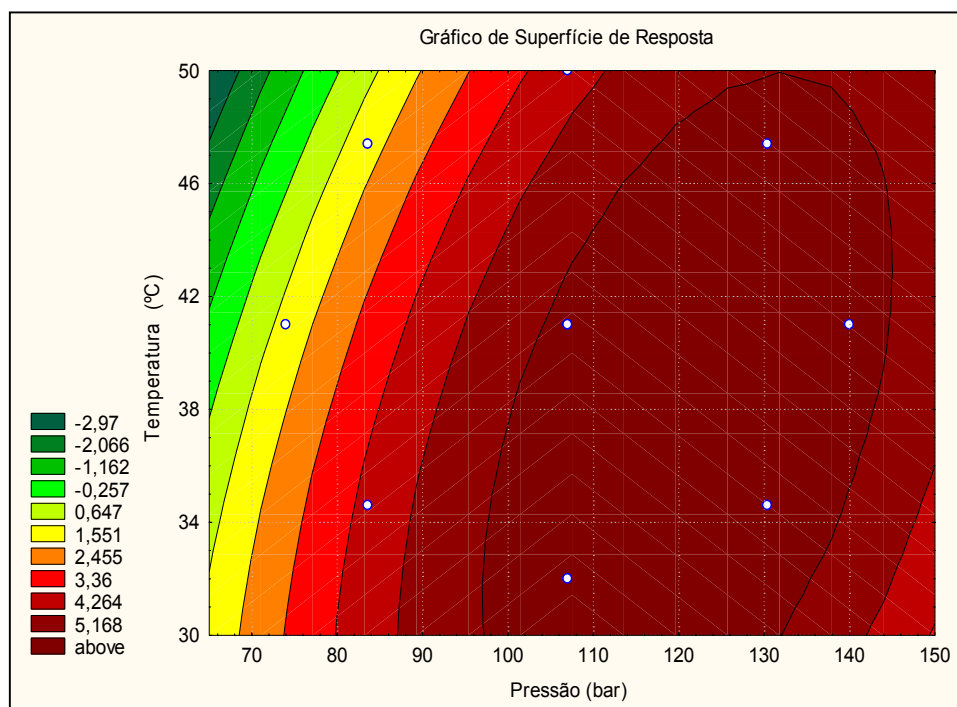


Figura 4.10: Curvas de nível para os fatores pressão e temperatura.

Observando a Figura 4.10 verifica-se que com a redução da temperatura e o aumento da pressão do CO<sub>2</sub> supercrítico, o rendimento da extração aumenta. Pode ser observado que existe uma região ótima de pressão, entre aproximadamente 120 bar e 130 bar, onde as variações na temperatura não alteram o rendimento significativamente. No entanto, a melhor condição de extração supercrítica é a 100 bar e 32°C, pois são as menores pressão e temperatura em que se obtém o maior rendimento, ou seja, as condições que obtém o maior rendimento com o menor gasto energético.

Contudo, pode-se verificar através da Figura 4.10, que dentro da faixa de pressão estudada na extração supercrítica do óleo essencial de patchouli, até aproximadamente a pressão de 120 bar, o aumento da temperatura provoca uma redução do rendimento. Isto ocorre devido a diminuição da solubilidade do soluto provocada pela diminuição da densidade do CO<sub>2</sub>, uma vez que até 120 bar a densidade é mais sensível ao aumento da temperatura do que a volatilidade do óleo. No entanto, entre 120 bar e 130 bar, o efeito competitivo entre a densidade do

CO<sub>2</sub> supercrítico e a volatilidade do óleo se igualam e a solubilidade permanece relativamente constante com o aumento da temperatura.

Este tipo de comportamento foi observado por Lee *et al.* (1994), onde em pressões menores que 250 bar, no caso das extrações de óleo da semente de prímula com CO<sub>2</sub> supercrítico, o efeito da densidade do CO<sub>2</sub> era mais sensível a temperatura do que a volatilidade do soluto e a pressão constante de 250 bar, os efeitos se igualavam.

Embora esse comportamento seja complexo, pode ser considerado que isso ocorra pelo efeito competitivo entre a densidade do solvente e a volatilidade do soluto. Aumentando a temperatura, a densidade do solvente diminui e a volatilidade do soluto aumenta. Diminuindo a densidade do solvente, diminui a probabilidade de uma determinada molécula do soluto na fase sólida interagir com a molécula do solvente tendendo a uma diminuição na solubilidade. Aumentando a volatilidade de um soluto, por outro lado, aumenta a tendência do soluto escapar da fase sólida, tendendo a um aumento de solubilidade.

Dentro da faixa de pressão estudada na extração supercrítica do óleo essencial de patchouli, não foi observada a inversão da isoterma de rendimento em função da pressão e temperatura. Ou seja, não foi verificado o aumento da solubilidade com o aumento da temperatura, o que indicaria que a volatilidade do soluto estaria sendo o efeito dominante.

O modelo para a extração do óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico é representado pela equação 4.1. O modelo de regressão apresentou um ajuste ( $R_2$ ) de 0,9858 o que indica que o modelo é capaz de prever o rendimento da extração.

$$r = -17,0247 + 0,3489 \cdot P - 0,0020 \cdot P^2 + 0,1069 \cdot T - 0,0072 \cdot T^2 + 0,0035 \cdot P \cdot T \quad (4.1)$$

onde:

P = Pressão do CO<sub>2</sub> (bar);

T = Temperatura do CO<sub>2</sub> (°C).

Tabela 4.11 – Análise de variância para o rendimento da extração de óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F <sub>v1, v2</sub> Calculado	F <sub>v1, v2</sub> tabelado
Regressão	31,273	5	6,255	55,746	6,26
Resíduos	0,449	4	0,112		
Falta de ajuste	0,444	3	0,148	31,465	215,7
Erro puro	0,005	1	0,005		
Total	31,488	9			
Variação explicada		99,318 %			
Variação máxima explicável		99,985 %			

Através da Tabela 4.11 pode-se observar que a soma quadrática dos erros é pequena, o que indica que o modelo é representativo. Quando se comparam os valores de F calculado com o tabelado, verifica-se que o modelo quadrático apresenta  $F_{\text{calc}} = \sim 8,9 \times F_{\text{tab}}$  para a razão regressão/resíduos e  $F_{\text{calc}} = \sim 0,15 \times F_{\text{tab}}$  para a razão falta de ajuste/erro puro. Isto indica que a regressão é significativa, com poucos resíduos, e o modelo ajustado pode ser utilizado para predição com um coeficiente de correlação de  $R^2=98,58\%$ , uma vez que o F calculado é mais de 8 vezes o tabelado. Assim, todos os índices estatísticos mostram que o modelo ajustado descreve bem os resultados experimentais.

Além disso, observando a Tabela 4.11, verifica-se que o valor da variação explicada é bastante alto em relação à variação máxima explicável, que é praticamente 100%. Isto significa que aproximadamente 99,318% da variação no rendimento foi explicada pelos fatores experimentais significativos (pressão linear e quadrática, temperatura linear e interação entre a temperatura linear e a pressão linear), ficando apenas 0,682% com os resíduos.

Com o intuito de analisar a influência do fluxo de CO<sub>2</sub> supercrítico nas extrações de óleo essencial de patchouli, foram realizadas extrações com CO<sub>2</sub> supercrítico a 107 bar e 41°C variando o fluxo de CO<sub>2</sub>. Essa condição de pressão e temperatura foi escolhida, conforme explicado no tópico 3.6 do capítulo 3. As curvas de rendimento da extração variando os fluxos de CO<sub>2</sub> supercrítico estão apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12.

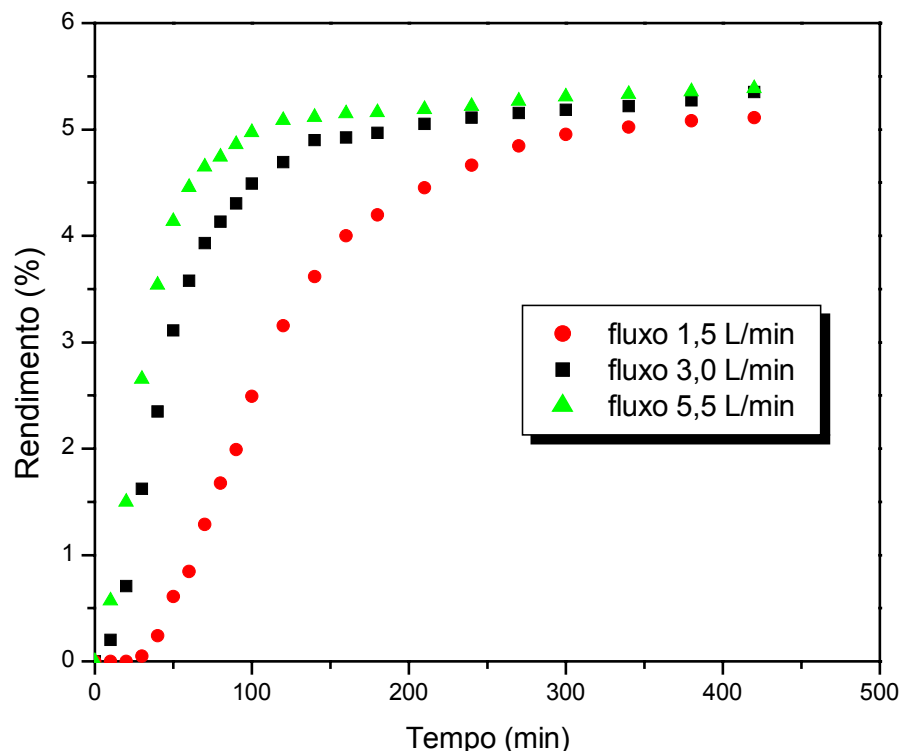


Figura 4.11: Curvas de rendimento em função do tempo, da extração de óleo essencial de patchouli com  $\text{CO}_2$  supercrítico a 107 bar e  $41^\circ\text{C}$  em diferentes fluxos de solvente.

Através da Figura 4.11, verifica-se que a taxa de extração constante, observada na primeira etapa da extração supercrítica, aumenta conforme o fluxo de  $\text{CO}_2$  é aumentado, ou seja, uma mesma quantidade de óleo essencial é obtida num menor tempo com o aumento do fluxo. No fluxo de 1,5 L/min a etapa de taxa de extração constante termina a 120 min com a extração de 61,7% de óleo essencial, a 3,0 L/min termina a 60 min com 66,8% e a 5,5 L/min termina a 40 min com 65,7%. Deste modo, observa-se que a diminuição no tempo da etapa de extração constante é maior quando se aumenta o fluxo de 1,5 L/min para 3,0 L/min (redução de 60 min) do que quando se aumenta de 3,0 L/min para 5,5 L/min (redução de 20 min).

No entanto, o aumento do fluxo para diminuir o tempo de taxa de extração constante, e conseqüentemente, obter um mesmo rendimento em menor tempo, é limitado uma vez que aumentando o fluxo de  $\text{CO}_2$ , os custos operacionais também

aumentam. Portanto, dos três fluxos testados, o melhor fluxo a ser empregado é o de 3,0 L/min, uma vez que o aumento do fluxo de 3,0 L/min para 5,5 L/min provocou uma diminuição menos significativa no tempo de taxa de extração constante em relação a diminuição no tempo provocada pelo aumento do fluxo de 1,5 L/min para 3,0 L/min.

Este comportamento de redução do tempo da primeira etapa de extração com o aumento do fluxo de CO<sub>2</sub>, observado na Figura 4.11, indica que o mecanismo que controla esta etapa da extração supercrítica do óleo essencial de patchouli é o mecanismo externo a transferência de massa. Após um determinado tempo observa-se um período de transição, durante o qual a taxa de extração cai rapidamente e a extração continua a uma taxa muito mais lenta, onde começa a extração do óleo localizado dentro dos vacúolos. Esta etapa é controlada pela resistência interna a transferência de massa.

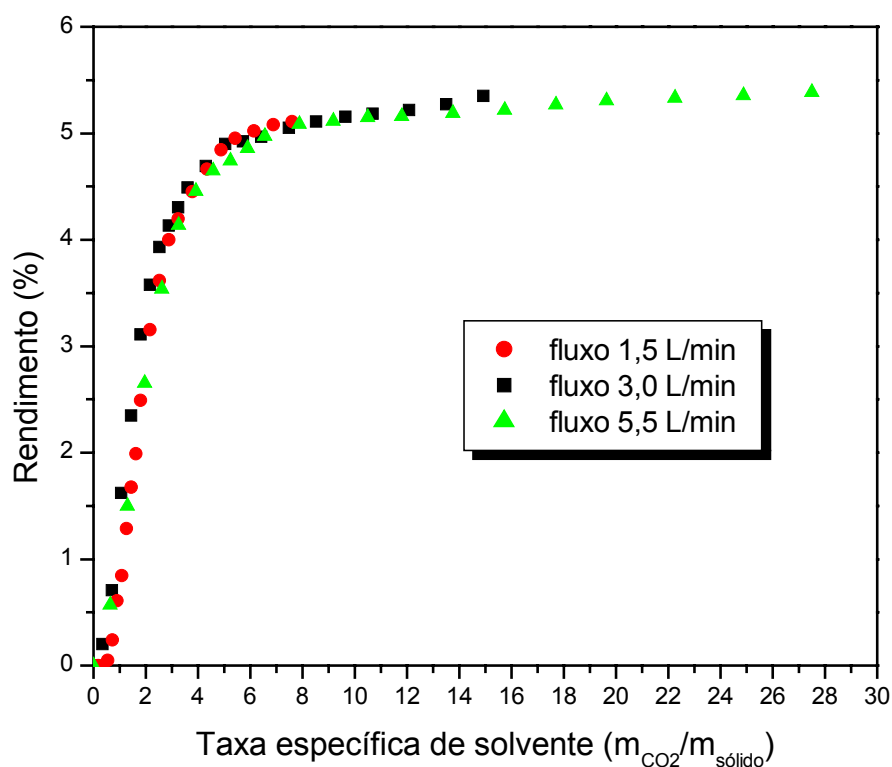


Figura 4.12: Curvas de rendimento em função da taxa específica de solvente, da extração de óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico a 107 bar e 41°C em diferentes fluxos de solvente.

Através da Figura 4.12, localizada na página anterior, pode-se observar que as curvas de rendimento da extração se sobrepõem a diferentes fluxos de solvente quando escritas em relação à taxa específica de solvente. Isto significa que a primeira etapa de extração é governada pelo equilíbrio, ou seja, a taxa de transferência de massa é controlada pela relação de equilíbrio entre o óleo essencial de patchouli e o CO<sub>2</sub> supercrítico.

#### 4.5 Parâmetros físicos do processo

A seguir se encontram algumas informações adicionais em relação ao processo de extração de óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico.

##### 4.5.1 Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito foi determinada conforme descrito no item 3.7.4 do capítulo 3, pela equação (4.2).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad (4.2)$$

Sendo a  $\rho_a = 0,3039 \text{ g/cm}^3$  e  $\rho_s = 0,5925 \text{ g/cm}^3$ . O resultado da análise para determinação do  $\rho_s$  se encontra no anexo B.

$$\varepsilon = 48,7\% \text{ (lote 2)}$$

##### 4.5.2 Determinação da geometria e do tamanho médio da partícula

A geometria e o tamanho médio da partícula das folhas de patchouli secas, moídas e peneiradas podem ser observados na página seguinte através da Figura 4.13, que foi fotografada por um microscópio eletrônico de varredura no laboratório LABMAT/EMC/UFSC.

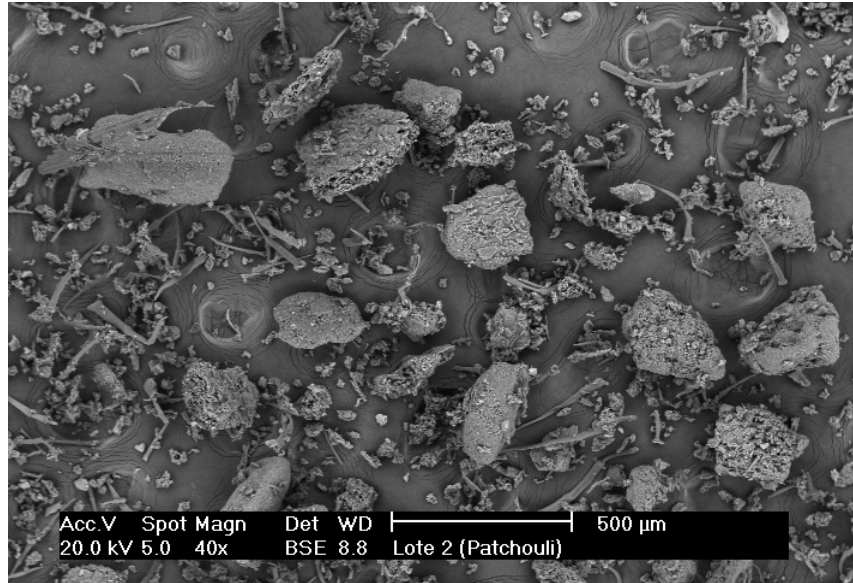


Figura 4.13: Microfotografia de partículas de folhas de patchouli (ampliação: 40 vezes).

Observando a Figura 4.13, verifica-se que as partículas das folhas moídas de patchouli são partículas com formatos irregulares, podendo ser consideradas como partículas esféricas cujo diâmetro médio, conforme determinado pelo *software* de determinação de tamanho de partículas (*Size Meter*, LCP/EQA/UFSC), é de 0,281 mm.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O patchouli (*Pogostemon cablin*) é uma folha com um alto teor de óleo essencial, aproximadamente 5,75% em base seca. Para um mesmo lote de folhas de patchouli, a extração do óleo essencial com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C forneceu um rendimento de 5,14%, enquanto que a destilação por arraste a vapor forneceu um rendimento de 1,50%. A qualidade do óleo essencial de patchouli, representada pela concentração de patchoulol e  $\alpha$ -patchouleno, melhorou em extrações supercríticas com maiores rendimentos, pois apesar de ocorrer uma diminuição na concentração de  $\alpha$ -patchouleno, o aumento na concentração de patchoulol foi mais significativo. Além disso, as maiores concentrações de patchoulol obtidas nas extrações em condições supercríticas (31,39% e 32,23%) também foram maiores que a obtida por destilação por arraste a vapor (19,4%). Portanto, a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico é capaz de fornecer maior rendimento e melhor qualidade do óleo essencial de patchouli em relação ao método de destilação por arraste a vapor.

Além disso, ao longo da extração foram observadas mudanças na composição do óleo essencial, sendo que o patchoulol, principal componente do óleo essencial de patchouli, foi identificado em maiores concentrações ao final da extração. As maiores concentrações de patchoulol foram obtidas a partir dos 150 minutos de extração, o que indica que a qualidade do óleo essencial de patchouli aumenta em função do tempo de extração.

As condições de pressão e temperatura do CO<sub>2</sub> supercrítico que fornecem maiores rendimentos também fornecem um óleo essencial de patchouli de maior



qualidade. Na extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, dentro da faixa de pressão estudada (74 bar a 140 bar), existe uma região ótima de pressão, entre 120 bar e 130 bar, onde as variações na temperatura não alteram o rendimento significativamente. Contudo, a melhor condição de extração supercrítica obtida foi de 100 bar e 32°C, pois são as menores pressão e temperatura em que se obtém o maior rendimento, ou seja, as condições em que se obtém o maior rendimento com o menor gasto energético. O modelo empírico encontrado, através de análise estatística, para expressar o rendimento da extração em função da temperatura e da pressão do CO<sub>2</sub> supercrítico é representativo podendo ser utilizado para predição dentro dos limites operacionais estudados.

O aumento do fluxo de CO<sub>2</sub> supercrítico diminui o tempo de taxa de extração constante, porém aumentam os custos operacionais. Contudo, das três vazões testadas (1,5 L/min, 3,0 L/min e 5,5 L/min), a melhor vazão a ser empregada é a de 3,0 L/min.

Verificou-se, também, que a extração supercrítica do óleo essencial de patchouli é governada na primeira etapa da extração pela relação de equilíbrio entre o óleo essencial de patchouli e o CO<sub>2</sub> supercrítico. Isto indica que o mecanismo que controla esta etapa da extração supercrítica é o mecanismo externo a transferência de massa. Sendo a segunda etapa controlada pela resistência interna a transferência de massa.

Uma sugestão de continuidade do trabalho é a realização de extrações utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico e um co-solvente a fim de aumentar a polaridade da mistura de solventes, visando aumentar a quantidade extraída de patchoulol, um álcool sesquiterpeno, assim como reduzir o tempo de extração da maior parte deste componente. Além disso, é interessante realizar uma análise sensorial do óleo essencial obtido como mais um parâmetro para determinar sua qualidade.

Outra sugestão é iniciar a extração de óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico a um fluxo maior, e na segunda etapa da extração controlada pela resistência interna a transferência de massa, trabalhar com um fluxo mais baixo. Também é interessante realizar a modelagem matemática do processo de extração

do óleo essencial de patchouli com CO<sub>2</sub> supercrítico, utilizando os dados experimentais e os parâmetros físicos do processo apresentados neste trabalho.

Adicionalmente, convém que sejam realizados uma análise de viabilidade econômica do processo e um estudo da ampliação de escala em função do possível mercado consumidor.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDRICH CHEMICAL COMPANY. **Flavors & Fragrances**. International ed. Milwaukee, WI, 1997.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. Viçosa: UFV, 1995.

BARKER, T. B. **Quality by experimental design: quality and reliability**. New York: Marcel Dekker INC., 1985.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Campinas: Unicamp, 2001.

BATES, R. B.; SLAGEL, R. C. **Chemistry and Industry**, 1962. In: BETTS, T. J. Evaluation of a "Chirasil-Val" capillary for the gas chromatography of volatile oil constituents, including sesquiterpenes in patchouli oil. **Journal of Chromatography A**, v. 664, p. 295-300, 1994.

BETTS, T. J. Evaluation of a "Chirasil-Val" capillary for the gas chromatography of volatile oil constituents, including sesquiterpenes in patchouli oil. **Journal of Chromatography A**, v. 664, p. 295-300, 1994.

BICK, L. F. Os óleos essenciais e sua aplicação na indústria alimentícia. In: **Simpósio de óleos essenciais**. São Paulo, 1985. p.111-117.

BOSS, E. A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleos convencionais e de processos supercríticos**. Unicamp, Campinas: SP, 2000. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

BROGLE, H. CO<sub>2</sub> as a solvent: its properties and applications. **Chemistry and Industry**, v. 12, p. 385-390, 1982. In: POVH, N. P. **Obtenção do óleo essencial de camomila (*Matriarca recutita* [L.] Rauschert) por diferentes métodos**: destilação por arraste a vapor, extração com solventes orgânicos e extração com CO<sub>2</sub> supercrítico. Campinas: Unicamp, 2000. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

BRUNNER, G. **Gas extraction**: an introduction to the fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation processes. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, Vol. 4, 1994.

CALAME, J. P.; STEINER, R. CO<sub>2</sub> extraction in the flavour and perfumery industries. **Chemistry and Industry**, v. 19, p. 399-402, jun. 1982.

CARLSON, L. H. C. **Extração de óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono a altas pressões**: Modelagem Matemática, Ajuste de Parâmetros e Scale-up do Processo. Florianópolis: UFSC, 2000. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

CARLSON, L. H. C.; MACHADO, R. A. F.; SPRICIGO, C. B.; PEREIRA, L. K.; BOLZAN, A. Extraction of lemongrass essential oil with dense carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 21, p. 33-39, 2001.

CLEVINGER, J. H. Apparatus for the determination of volatile oil. **Journal of American Pharmaceutical Association**, v. 17, p. 346, 1928. In: SINGH, M.; SHARMA, S.; RAMESH, S. Herbage, oil yield and oil quality of patchouli [*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.] influenced by irrigation, organic mulch and nitrogen application in semi-arid tropical climate. **Industrial crops and products**, v. 16, p.101-107, 2002.

CODE OF FEDERAL REGULATIONS. Food and Drugs Administration. From the U.S. Government Printing Office via GPO Access [CITE: 21CFR172.510], USA, 2002, v. 3, p. 49-52.

DÍAZ-MAROTO, M. C.; PÉREZ-COELLO, M. S.; CABEZUDO, M. D. Supercritical carbon dioxide extraction of volatiles from spices – Comparison with simultaneous distillation-extraction. ***Journal of Chromatography A***, v. 947, p. 23-29, 2002.

DURVELLE, J. P. ***Fabrication des essences et des parfums***. Troisième ed. Paris: 1930.

GOTTLIEB, O. R. Evolução e função de óleos essenciais. In: ***I Simpósio de óleos essenciais***, São Paulo, 1985, p. 175-191.

HEATH, H. B. ***Source book of flavors***. USA: Van Nostrand Reinhold, v. 2, 1981.

IMISON, B.; UNTHANK, D. ***Essential oils & other natural ingredients***. Rural Industries Research & Development Corporation, 2000.

KIEFER, H. Exploração de plantas aromáticas e óleos essenciais. In: ***I Simpósio de óleos essenciais***, São Paulo, 1985, p.15-20.

KING, M. B.; BOTT, T. R. ***Extraction of natural products using near-critical solvents***. London: Chapman & Hall, 1993.

LEE, B. C.; KIM, J. D.; HWANG, K. Y.; LEE, Y. Y. ***Extraction of oil from evening primrose seed with supercritical carbon dioxide***. In: RIZVI, S. S. H. Supercritical fluid processing of food and Biomaterials, Blackie Academic & Professional, 1994.

LOPES, T. J. ***Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas***. Florianópolis: UFSC, 2002. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

MAGALHÃES, M. T. Composição química de óleos essenciais. In: ***I Simpósio de óleos essenciais***, São Paulo, 1985, p. 21-25.

MAGEE, T. V.; STORK, G.; FLUDZINSKI, P. A total synthesis of *rac*-patchouli alcohol. ***Tetrahedron Letters***, v. 36, n. 42, p. 7607-7610, 1995.

MARRONE, C.; POLETTO, M; REVERCHON, E.; STASSI, A. Almond oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>: experiments and modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 21, p. 3711-3718, 1998.

MARENTIS, R. Processing pharmaceuticals with supercritical fluids. In: **IV Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos**, 2001, p. 205-208.

MCHUGH, M. A., KRUKONIS, V. J. **Supercritical Fluid Extraction**: principles and practice. USA: Butterworth Publishers, 1986.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 4. ed. USA: John Wiley & Sons, 1996.

MOYLER, D. A. **Extraction of flavours and fragrances with compressed CO<sub>2</sub>**. Chapman & Hall, 1993.

MUKHOPADHYAY, M. **Natural extracts using supercritical carbon dioxide**. USA: CRC Press, 2000.

NIWA, H.; HASEGAWA, T.; BAN, N.; YAMADA, K. Stereocontrolled total synthesis of (±)-norpatchoulanol and two metabolites of patchouli alcohol, (±)-hydroxy patchouli alcohol and the corresponding (±)-carboxylic acid. **Tetrahedron**, v. 43, n. 5, p. 825-834, 1987.

POVH, N. P. **Obtenção do óleo essencial de camomila (*Matriarca recutita* [L.] *Rauschert*) por diferentes métodos**: destilação por arraste a vapor, extração com solventes orgânicos e extração com CO<sub>2</sub> supercrítico. Campinas: Unicamp, 2000. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 10, 1997.

REVERCHON, E.; MARRONE, C. Supercritical extraction of clove bud essential oil: isolation and mathematical modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 20, p. 3421-3428, 1997.

REVERCHON, E.; SENATORE, F. Isolation of Rosemary Oil: Comparison between Hydrodistillation and Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction. ***Flavour and Fragrance Journal***, v. 7, p. 227-230, 1992.

REVERCHON, E.; SENATORE, F. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Chamomile Essential Oil and Its Analysis by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, v. 42, p. 154-158, 1994.

RIZVI, S. S. H. ***Supercritical fluid processing of food and biomaterials***. Blackie Academic & Professional, 1994.

RIZVI, S. S. H.; BENADO, A. L.; ZOLLWEG, J. A.; DANIELS, J. A. Supercritical Fluid Extraction Fundamental Principles and Modeling Methods. ***Food Technology***, p. 55-64, jun. 1986.

ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Influence of the operating time on the cost of manufacturing extracts from natural substratum by SFE. In: ***IV Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos***, 2001, p. 305-310.

SALDAÑA, M. D. A.; MAZZAFERA, P.; MOHAMED, R. S. Extração dos alcalóides: cafeína e trigonelina dos grãos de café com CO<sub>2</sub> supercrítico. ***Ciência e Tecnologia de Alimentos***, v. 17, n. 4, dec. 1997.

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

SANTOS, A. S. ***Análise técnica, econômica e de tendência da indústria brasileira de óleos essenciais***. Rio de Janeiro: UFRJ, 2002. Dissertação de mestrado, Escola de Química, UFRJ, 2002.

SENATORE, F. Influence of Harvesting Time on Yield and Composition of the Essential Oil of a Thyme (*Thymus pulegioides* L.) Growing Wild in Campania (Southern Italy). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 1327-1331, 1996.

SILVA JÚNIOR, A. A. **Essentia herba**: plantas bioativas. Florianópolis: Epagri, 2003.

SILVA, M. G. V.; MATOS, F. J. A.; MACHADO, M. I. L.; HOLANDA, F. M. T.; SILVA, F. O.; ALBUQUERQUE, J. C. Comparison between steam, microwave distillation and supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil of two species of *Ocimum*. In: **IV Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos**, 2001, p. 439-442.

SINGH, M.; SHARMA, S.; RAMESH, S. Herbage, oil yield and oil quality of patchouli [*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.] influenced by irrigation, organic mulch and nitrogen application in semi-arid tropical climate. **Industrial crops and products**, v. 16, p.101-107, 2002.

SONWA, M. M. **Isolation and Structure Elucidation of Essential Oil Constituents**: Comparative Study of the Oils of *Cyperus alopecuroides*, *Cyperus papyrus* and *Cyperus rotundus*. Hamburg: 2000. Dissertation for the Fulfillment of the Requirements for the Degree of Dr. rer. nat. from Mbamougong (Cameroon), 2000.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> – I: Modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, p. 409-414, 1994.

SPRICIGO, C. B. **Extração de óleo essencial de noz moscada com dióxido de carbono a altas pressões**. Florianópolis: UFSC, 1998. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

STUART, G. R. **Estudo do fracionamento do óleo de laranja por destilação à vácuo e dióxido de carbono supercrítico**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1999. Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.



TAMS, E. **Lamiaceae Family**: A Comparison of Six Oils. Their Chemical Constituents, Actions, Properties & Uses. Federation of Holistic Therapists, 2001.

TAYLOR, L. T. **Supercritical Fluid Extraction**. New York: John Wiley & Sons, 1996

TRIFILIEFF, E. Isolation of the postulated precursor of *nor*-patchoulenol in patchouli leaves. **Phytochemistry**, v. 19, p. 2467, 1980.

VON RECHENBERG, C. **Einfache und Fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis**, 1923. In: GUENTER, E. **The Essential Oils**. 2. ed. New York: D. Van Nostrand Company Inc., v.1, 1972.

WILDWOOD, C. **O livro dos perfumes**. São Paulo: Nova Cultural, 1994.

WILEY 6<sup>th</sup> ed. Banco de dados eletrônicos do espectro.

YANG, Y.; KINOSHITA, K.; KOYAA, K.; TAKAHASHI, K.; TAI, T.; NUNOURA, Y.; WATANABE, K. Anti-emetic principles of *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth. **Phytomedicine**, v. 6, n. 2, p. 89-93, 1999. In: DOWN TO EARTH NATURAL FOODS. may 2000.

## 7. APÊNDICES E ANEXOS

### 7.1 APÊNDICE A – Dados experimentais

Tabela A.1 – CO<sub>2</sub> a 107 bar e 41°C, vazão de CO<sub>2</sub> de 1,5 L/min (1 bar, 25°C), massa inicial de patchouli de 150,0 g.

Tempo (min)	Massa de CO <sub>2</sub> (g)	Extrato total (g)
0	0	0
10	26,21	0
20	53,30	0
30	80,62	0,071
40	107,98	0,363
50	135,34	0,911
60	162,26	1,266
70	189,19	1,931
80	216,42	2,514
90	243,26	2,988
100	270,29	3,735
120	324,31	4,733
140	377,68	5,426
160	432,23	6,003
180	485,97	6,297
210	567,34	6,680
240	650,26	6,998
270	731,59	7,268
300	813,29	7,433
340	921,61	7,535
380	1030,83	7,623
420	1138,92	7,670

Tabela A.2 – CO<sub>2</sub> a 107 bar e 41°C, vazão de CO<sub>2</sub> de 3,0 L/min (1 bar, 25°C), massa inicial de patchouli de 150,0 g.

Tempo (min)	Massa de CO <sub>2</sub> (g)	Extrato total (g)
0	0	0
10	51,28	0,302
20	105,65	1,061
30	160,16	2,430
40	214,55	3,527
50	269,23	4,665
60	324,01	5,364
70	379,48	5,894
80	432,49	6,200
90	485,77	6,461
100	538,87	6,737
120	644,93	7,043
140	754,59	7,352
160	857,35	7,386
180	963,00	7,449
210	1120,98	7,580
240	1279,40	7,664
270	1445,51	7,733
300	1601,05	7,776
340	1812,94	7,832
380	2026,31	7,907
420	2238,11	8,027

Tabela A.3 – CO<sub>2</sub> a 107 bar e 41°C, vazão de CO<sub>2</sub> de 5,5 L/min (1 bar, 25°C), massa inicial de patchouli de 150,0 g.

Tempo (min)	Massa de CO <sub>2</sub> (g)	Extrato total (g)
0	0	0
10	95,41	0,854
20	194,25	2,246
30	292,92	3,984
40	391,69	5,306
50	489,98	6,204
60	588,93	6,689
70	687,65	6,975
80	785,72	7,112
90	883,63	7,290
100	982,61	7,458
120	1181,42	7,632
140	1378,13	7,673
160	1573,87	7,724
180	1770,15	7,743
210	2065,33	7,787
240	2361,79	7,826
270	2654,00	7,901
300	2947,41	7,961
340	3338,70	7,998
380	3730,50	8,033
420	4124,84	8,078

## 7.2 ANEXO A – Análises cromatográficas

ANEXO A.1 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico a 85 bar e 40°C.



### LAUDO TÉCNICO

SOLICITANTE: FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
AMOSTRA: ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI  
IDENTIFICAÇÃO: ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI, 85 BAR, 40°C  
DATA DA ENTRADA: 19/12/2002  
NÚMERO DO LAUDO: 027/03 PÁGINA: 01/03

#### RESULTADOS

##### Análise por cromatografia gasosa / espectrometria de massas:

- Os componentes do óleo essencial foram identificados por comparação de seus índices de retenção com valores da literatura e seus espectros de massas com aqueles da espectroteca Wiley 6<sup>th</sup> ed.
- A quantificação refere-se à área %, obtida em detetor de ionização de chama.
- Total de componentes identificados nesta amostra: 80,0%.

Pico	Componentes (%)	Identificação
1	-	n.i.
2	0.12	1-octen-3-ol
3	-	n.i.
4	0.78	limoneno
5	0.07	linalool
6	0.03	n.i.
7	0.42	n.i.
8	0.26	delta-elemeno
9	2.89	beta-patchouleno
10	0.10	n.i.
11	0.99	beta-elemeno
12	0.86	n.i.
13	5.67	beta-cariofileno
14	0.03	gama-elemeno
15	23.05	alfa-guaieno
16	7.64	n.i.
17	0.16	alfa-himachaleno
18	0.81	n.i.
19	5.73	alfa-patchouleno
20	2.14	seicheleno
21	0.95	n.i.
22	0.68	9-epi-cariofileno



## LAUDO TÉCNICO

SOLICITANTE: FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
AMOSTRA: ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI  
IDENTIFICAÇÃO: ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI, 85 BAR, 40°C  
DATA DA ENTRADA: 19/12/2002  
NÚMERO DO LAUDO: 027/03 PÁGINA: 02/03

Pico	Componentes (%)	Identificação
23	0.62	n.i.
24	0.45	n.i.
25	0.08	cis-beta-guaieno
26	0.39	ledeno
27	0.21	alfa-selineno
28	3.97	n.i.
29	20.75	delta-guaieno
30	0.08	beta-curcumeno
31	0.19	7-epi-alfa-selineno
32	0.41	longicanfenolona
33	0.13	n.i.
34	0.07	n.i.
35	0.19	óxido de cariofileno
36	0.16	globulol
37	0.16	n.i.
38	-	n.i.
39	0.13	n.i.
40	0.20	n.i.
41	0.34	n.i.
42	-	n.i.
43	0.36	n.i.
44	-	n.i.
45	0.14	n.i.
46	0.07	epi-alfa-cadinol
47	0.06	n.i.
48	0.11	n.i.
49	1.25	n.i.
50	14.90	patchoulol
51	-	n.i.
52	0.05	n.i.
53	-	n.i.
54	-	n.i.
55	0.06	n.i.
56	0.30	n.i.
57	0.06	n.i.
58	0.24	n.i.

LAUDO TÉCNICO



SOLICITANTE: FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC

AMOSTRA: ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI

IDENTIFICAÇÃO: ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI, 85 BAR, 40°C

DATA DA ENTRADA: 19/12/2002

NÚMERO DO LAUDO: 027/03 PÁGINA: 03/03

Pico	Componentes (%)	Identificação
59	0.09	n.i.
60	-	n.i.
61	0.04	n.i.
62	0.06	n.i.
63	0.11	n.i.
64	-	n.i.
65	-	n.i.
66	0.04	n.i.
67	-	n.i.
68	0.04	n.i.
69	-	n.i.
70	-	n.i.
71	-	n.i.
72	-	n.i.
73	-	n.i.

n.i. : não identificado

#### OBSERVAÇÃO

- *Esta análise é válida somente para a amostra recebida.*

Rio de Janeiro, 24 de fevereiro de 2003.

Esdras Sundfeld  
Chefe Adjunto de P&D  
Embrapa Agroindústria de Alimentos

Humberto Bizzo  
Responsável Técnico  
Laboratório de Óleos Essenciais

ANEXO A.2 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico a 85 bar e 50°C.



## LAUDO TÉCNICO

SOLICITANTE: FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
AMOSTRA: ÓLEO DE PATCHOULI  
IDENTIFICAÇÃO: ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI, 85 BAR, 50°C  
DATA DA ENTRADA: 19/12/2002  
NÚMERO DO LAUDO: 025/03 PÁGINA: 01/03

### RESULTADOS

#### Análise por cromatografia gasosa / espectrometria de massas:

- Os componentes do óleo essencial foram identificados por comparação de seus índices de retenção com valores da literatura e seus espectros de massas com aqueles da espectroteca Wiley 6<sup>th</sup> ed.
- A quantificação refere-se à área %, obtida em detetor de ionização de chama.
- Total de componentes identificados nesta amostra: 80,0%.

Pico	Componentes (%)	Identificação
1	-	n.i.
2	0.18	1-octen-3-ol
3	-	n.i.
4	0.40	limoneno
5	0.09	linalool
6	0.03	n.i.
7	0.30	n.i.
8	0.22	delta-elemeno
9	3.26	beta-patchouleno
10	0.08	n.i.
11	0.65	beta-elemeno
12	0.95	n.i.
13	5.85	beta-cariofileno
14	-	gama-elemeno
15	24.16	alfa-guaieno
16	8.30	n.i.
17	0.17	alfa-himachaleno
18	0.80	n.i.
19	6.21	alfa-patchouleno
20	2.31	seicheleno
21	1.04	n.i.
22	0.69	9-epi-cariofileno
23	0.65	n.i.

LAUDO TÉCNICO





SOLICITANTE: FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
AMOSTRA: ÓLEO DE PATCHOULI  
IDENTIFICAÇÃO: ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI, 85 BAR, 50°C  
DATA DA ENTRADA: 19/12/2002  
NÚMERO DO LAUDO: 025/03 PÁGINA: 02/03

Pico	Componentes (%)	Identificação
24	0.47	n.i.
25	0.09	cis-beta-guaieno
26	0.41	ledeno
27	0.24	alfa-selineno
28	4.08	n.i.
29	21.16	delta-guaieno
30	0.10	beta-curcumeno
31	0.20	7-epi-alfa-selineno
32	0.37	longicanfenolona
33	0.13	n.i.
34	0.05	n.i.
35	0.16	óxido de cariofileno
36	0.15	globulol
37	0.08	n.i.
38	-	n.i.
39	-	n.i.
40	0.19	n.i.
41	0.30	n.i.
42	-	n.i.
43	0.31	n.i.
44	-	n.i.
45	0.12	n.i.
46	-	epi-alfa-cadinol
47	-	n.i.
48	0.10	n.i.
49	1.08	n.i.
50	12.93	patchoulol
51	-	n.i.
52	-	n.i.
53	-	n.i.
54	0.06	n.i.
55	-	n.i.
56	0.55	n.i.
57	-	n.i.
58	0.18	n.i.
59	-	n.i.

LAUDO TÉCNICO



SOLICITANTE: FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
AMOSTRA: ÓLEO DE PATCHOULI  
IDENTIFICAÇÃO: ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI, 85 BAR, 50°C  
DATA DA ENTRADA: 19/12/2002  
NÚMERO DO LAUDO: 025/03 PÁGINA: 03/03

Pico	Componentes (%)	Identificação
60	-	n.i.
61	-	n.i.
62	-	n.i.
63	0.08	n.i.
64	-	n.i.
65	-	n.i.
66	-	n.i.
67	-	n.i.
68	-	n.i.
69	-	n.i.
70	-	n.i.
71	-	n.i.
72	-	n.i.
73	-	n.i.

n.i. : não identificado

#### OBSERVAÇÃO

- *Esta análise é válida somente para a amostra recebida.*

Rio de Janeiro, 24 de fevereiro de 2003.

Esdras Sundfeld  
Chefe Adjunto de P&D  
Embrapa Agroindústria de Alimentos

Humberto Bizzo  
Responsável Técnico  
Laboratório de Óleos Essenciais

ANEXO A.3 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 40°C.



## LAUDO TÉCNICO

SOLICITANTE: FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
AMOSTRA: ÓLEO DE PATCHOULI  
IDENTIFICAÇÃO: ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI, 140 BAR, 40°C  
DATA DA ENTRADA: 19/12/2002  
NÚMERO DO LAUDO: 026/03 PÁGINA: 01/03

### RESULTADOS

#### Análise por cromatografia gasosa / espectrometria de massas:

- Os componentes do óleo essencial foram identificados por comparação de seus índices de retenção com valores da literatura e seus espectros de massas com aqueles da espectroteca Wiley 6<sup>th</sup> ed.
- A quantificação refere-se à área %, obtida em detetor de ionização de chama.
- Total de componentes identificados nesta amostra: 78,0%.

Pico	Componentes (%)	Identificação
1	-	n.i.
2	0.79	1-octen-3-ol
3	0.04	n.i.
4	0.08	limoneno
5	-	linalool
6	0.04	n.i.
7	0.12	n.i.
8	0.17	delta-elemeno
9	1.72	beta-patchouleno
10	0.60	n.i.
11	0.52	beta-elemeno
12	0.61	n.i.
13	3.29	beta-cariofileno
14	-	gama-elemeno
15	14.09	alfa-guaieno
16	6.36	n.i.
17	0.11	alfa-himachaleno
18	0.46	n.i.
19	4.80	alfa-patchouleno
20	1.83	seicheleno
21	0.80	n.i.
22	0.48	9-epi-cariofileno
23	0.45	n.i.
24	0.31	n.i.



## LAUDO TÉCNICO

SOLICITANTE: FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
AMOSTRA: ÓLEO DE PATCHOULI  
IDENTIFICAÇÃO: ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI, 140 BAR, 40°C  
DATA DA ENTRADA: 19/12/2002  
NÚMERO DO LAUDO: 026/03 PÁGINA: 02/03

Pico	Componentes (%)	Identificação
25	0.06	cis-beta-guaieno
26	0.03	ledeno
27	0.49	alfa-selineno
28	3.18	n.i.
29	16.79	delta-guaieno
30	0.08	beta-curcumeno
31	0.18	7-epi-alfa-selineno
32	0.61	longicanfenolona
33	0.13	n.i.
34	0.06	n.i.
35	0.15	óxido de cariofileno
36	0.24	globulol
37	0.26	n.i.
38	-	n.i.
39	0.19	n.i.
40	0.36	n.i.
41	0.65	n.i.
42	0.12	n.i.
43	0.60	n.i.
44	0.15	n.i.
45	0.23	n.i.
46	0.12	epi-alfa-cadinol
47	0.14	n.i.
48	0.24	n.i.
49	2.34	n.i.
50	31.39	patchoulol
51	-	n.i.
52	0.08	n.i.
53	0.13	n.i.
54	0.10	n.i.
55	-	n.i.
56	0.45	n.i.
57	0.16	n.i.
58	0.39	n.i.
59	0.09	n.i.



## LAUDO TÉCNICO

SOLICITANTE: FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
AMOSTRA: ÓLEO DE PATCHOULI  
IDENTIFICAÇÃO: ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI, 140 BAR, 40°C  
DATA DA ENTRADA: 19/12/2002  
NÚMERO DO LAUDO: 026/03 PÁGINA: 03/03

Pico	Componentes (%)	Identificação
60	-	n.i.
61	-	n.i.
62	0.06	n.i.
63	0.25	n.i.
64	-	n.i.
65	-	n.i.
66	0.70	n.i.
67	-	n.i.
68	0.38	n.i.
69	0.28	n.i.
70	0.51	n.i.
71	0.05	n.i.
72	0.08	n.i.
73	-	n.i.

n.i. : não identificado

### OBSERVAÇÃO

- *Esta análise é válida somente para a amostra recebida.*

Rio de Janeiro, 24 de fevereiro de 2003.

Esdras Sundfeld  
Chefe Adjunto de P&D  
Embrapa Agroindústria de Alimentos

Humberto Bizzo  
Responsável Técnico  
Laboratório de Óleos Essenciais

ANEXO A.4 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 50°C.



## LAUDO TÉCNICO

SOLICITANTE: FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
AMOSTRA: Óleo de Patchouli  
IDENTIFICAÇÃO: Óleo essencial de patchouli, 140 bar, 50°C  
DATA DA ENTRADA: 19/12/2002  
NÚMERO DO LAUDO: 024/03 PÁGINA: 01/03

### RESULTADOS

#### Análise por cromatografia gasosa / espectrometria de massas:

- Os componentes do óleo essencial foram identificados por comparação de seus índices de retenção com valores da literatura e seus espectros de massas com aqueles da espectroteca Wiley 6<sup>th</sup> ed.
- A quantificação refere-se à área %, obtida em detetor de ionização de chama.
- Total de componentes identificados nesta amostra: 75,9%.

Pico	Componentes (%)	Identificação
1	0.02	n.i.
2	0.08	1-octen-3-ol
3	0.05	n.i.
4	0.07	limoneno
5	0.02	linalool
6	0.04	n.i.
7	0.11	n.i.
8	0.16	delta-elemeno
9	1.62	beta-patchouleno
10	0.06	n.i.
11	0.50	beta-elemeno
12	0.57	n.i.
13	3.13	beta-cariofileno
14	0.03	gama-elemeno
15	13.38	alfa-guaieno
16	6.06	n.i.
17	0.10	alfa-himachaleno
18	0.44	n.i.
19	4.59	alfa-patchouleno
20	1.72	seicheleno
21	0.79	n.i.
22	0.45	9-epi-cariofileno





## LAUDO TÉCNICO

SOLICITANTE: FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
AMOSTRA: Óleo de Patchouli  
IDENTIFICAÇÃO: Óleo essencial de patchouli, 140 bar, 50°C  
DATA DA ENTRADA: 19/12/2002  
NÚMERO DO LAUDO: 024/03 PÁGINA: 02/03

Pico	Componentes (%)	Identificação
23	0.43	n.i.
24	0.29	n.i.
25	0.06	cis-beta-guaieno
26	0.28	ledeno
27	0.46	alfa-selineno
28	2.97	n.i.
29	15.55	delta-guaieno
30	0.09	beta-curcumeno
31	0.17	7-epi-alfa-selineno
32	0.62	longicanfenolona
33	0.14	n.i.
34	0.07	n.i.
35	0.16	óxido de cariofileno
36	0.30	globulol
37	0.29	n.i.
38	0.06	n.i.
39	0.20	n.i.
40	0.41	n.i.
41	0.78	n.i.
42	0.14	n.i.
43	0.63	n.i.
44	0.16	n.i.
45	0.23	n.i.
46	0.12	epi-alfa-cadinol
47	0.14	n.i.
48	0.24	n.i.
49	2.42	n.i.
50	32.23	patchoulol
51	0.03	n.i.
52	0.09	n.i.
53	0.14	n.i.
54	0.12	n.i.
55	0.06	n.i.
56	0.40	n.i.
57	0.17	n.i.



## LAUDO TÉCNICO

SOLICITANTE: FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
AMOSTRA: Óleo de Patchouli  
IDENTIFICAÇÃO: Óleo essencial de patchouli, 140 bar, 50°C  
DATA DA ENTRADA: 19/12/2002  
NÚMERO DO LAUDO: 024/03 PÁGINA: 03/03

Pico	Componentes (%)	Identificação
58	0.44	n.i.
59	0.10	n.i.
60	0.05	n.i.
61	0.04	n.i.
62	0.08	n.i.
63	0.31	n.i.
64	0.04	n.i.
65	0.08	n.i.
66	0.84	n.i.
67	0.06	n.i.
68	0.55	n.i.
69	0.35	n.i.
70	0.63	n.i.
71	0.06	n.i.
72	0.09	n.i.
73	1.53	n.i.

n.i. : não identificado

### OBSERVAÇÃO

- *Esta análise é válida somente para a amostra recebida.*

Rio de Janeiro, 24 de fevereiro de 2003.

Esdras Sundfeld  
Chefe Adjunto de P&D  
Embrapa Agroindústria de Alimentos

Humberto Bizzo  
Responsável Técnico  
Laboratório de Óleos Essenciais



ANEXO A.5 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli por destilação com água e vapor.

	<b>LAUDO TÉCNICO</b>	Página:	1/1
		Número do Laudo:	185/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e  
Abastecimento

Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroindústria de  
Alimentos

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br  
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

**SOLICITANTE** FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
**ENDEREÇO** CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC  
**AMOSTRA** ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI  
**IDENTIFICAÇÃO** AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO:  
 "Óleo Essencial de Patchouli - ARRASTE A VAPOR - 26/02/2003"  
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM NÃO LACRADA.  
**DATA DE ENTRADA** 09/07/2003

### RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	2,6	beta-patchouleno
2	1,8	beta-elemeno
3	0,7	não identificado
4	4,8	beta-cariofileno
5	20,0	alfa-guaieno
6	8,0	gama-patchouleno
7	0,9	alfa-himachaleno
8	5,8	alfa-patchouleno
9	3,3	seicheleno
10	0,7	9-epi-cariofileno
11	0,6	gama-himachaleno
12	0,4	não identificado
13	3,9	alfa-selineno
14	23,3	delta-guaieno
15	0,6	não identificado
16	1,4	não identificado
17	19,4	patchoulol
18	1,7	ftalato

**Observações**

*Estas análises são válidas somente para a amostra recebida.*

*Análises realizadas: cromatografia gasosa e espectrometria de massas com identificação dos constituintes.*

*A presença de ftalato deve-se a contaminação da embalagem ou na extração do óleo.*

Rio de Janeiro, 19/07/2003.

  
 Esdras Sundfeld  
 Chefe Adjunto de P&D  
 Embrapa Agroindústria de Alimentos

  
 Humberto R. Bizzo  
 Responsável Técnico  
 Laboratório de Óleos Essenciais

ANEXO A.6 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C a 30 minutos de extração.

	<b>LAUDO TÉCNICO</b>	Página:	1/2
		Número do Laudo:	274/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroindústria de  
Alimentos

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br  
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

**SOLICITANTE** FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
**ENDEREÇO** CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/N<sup>o</sup>. – TRINDADE – CEP: 88040-970 – FLORIANÓPOLIS/SC  
**AMOSTRA** ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI  
**IDENTIFICAÇÃO** AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO:  
 "Patchouli 140 bar, 32°C 30 min"  
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM NÃO LACRADA.  
**DATA DE ENTRADA** 09/12/2003

**RESULTADOS**

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,2	limoneno
2	2,0	beta-patchouleno
3	0,4	beta-elemeno
4	0,8	n.i.
5	3,8	beta-cariofileno
6	15,6	alfa-guaieno
7	7,7	gama-patchouleno
8	6,1	alfa-patchouleno
9	2,9	muurolo-4(14)-5-dieno
10	0,4	9-epi-cariofileno
11	0,3	gama-himachaleno
12	0,3	beta-selineno
13	0,3	guaieno
14	2,4	alfa-selineno
15	11,2	delta-guaieno
16	0,1	longicanfenilona
17	1,0	espatulenol
18	0,6	óxido de cariofileno
19	1,0	globulol
20	0,5	n.i.
21	0,5	cis-isolongifolanona
22	0,4	n.i.
23	0,9	n.i.
24	0,8	n.i.
25	0,2	n.i.
26	2,2	n.i.
27	28,2	patchoulol
28	0,2	n.i.
29	1,6	n.i.
30	0,5	n.i.
31	0,8	n.i.
32	0,3	n.i.
33	0,2	n.i.
34	0,3	n.i.
35	0,6	n.i.
36	4,2	n.i.

n.i.: não identificado



## LAUDO TÉCNICO

Página:

2/2

Número do Laudo:

274/03

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária**

**Embrapa Agroindústria de  
Alimentos**

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

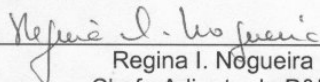
e-mail: [sac@ctaa.embrapa.br](mailto:sac@ctaa.embrapa.br)  
Homepage: [www.ctaa.embrapa.br](http://www.ctaa.embrapa.br)

### Observações

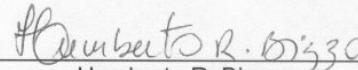
**Estas análises são válidas somente para a amostra recebida.**

**Análises realizadas: cromatografia gasosa e espectrometria de massas com identificação dos constituintes.**

Rio de Janeiro, 18/12/2003.



Regina I. Nogueira  
Chefe Adjunto de P&D  
Embrapa Agroindústria de Alimentos



Humberto R. Bizzo  
Responsável Técnico  
Laboratório de Óleos Essenciais

ANEXO A.7 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C a 60 minutos de extração.

	<b>LAUDO TÉCNICO</b>	Página:	1/2
		Número do Laudo:	269/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

Embrapa Agroindústria de  
Alimentos

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br  
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

**SOLICITANTE** FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
**ENDEREÇO** CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. – TRINDADE – CEP: 88040-970 – FLORIANÓPOLIS/SC  
**AMOSTRA** ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI  
**IDENTIFICAÇÃO** AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO:  
 "Patchouli 140 bar, 32°C 60min"  
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM NÃO LACRADA.  
**DATA DE ENTRADA** 09/12/2003

**RESULTADOS**

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,1	limoneno
2	1,7	beta-patchouleno
3	0,4	beta-elemeno
4	0,7	n.i.
5	3,1	beta-cariofileno
6	12,9	alfa-guaieno
7	7,2	gama-patchouleno
8	5,6	alfa-patchouleno
9	2,7	muuro-la-4(14)-5-dieno
10	0,4	9-epi-cariofileno
11	0,3	gama-himachaleno
12	0,2	beta-selineno
13	0,3	guaieno
14	2,2	alfa-selineno
15	10,3	delta-guaieno
16	1,2	longicanfenilona
17	0,4	espatulenol
18	0,5	óxido de cariofileno
19	0,3	globulol
20	0,5	n.i.
21	0,2	cis-isolongifolanona
22	0,4	n.i.
23	0,8	n.i.
24	0,8	n.i.
25	0,2	n.i.
26	2,5	n.i.
27	34,9	patchoulol
28	0,2	n.i.
29	1,5	n.i.
30	0,5	n.i.
31	0,7	n.i.
32	0,2	n.i.
33	0,3	n.i.
34	0,5	n.i.
35	0,8	n.i.
36	4,2	n.i.

n.i.: não identificado



## LAUDO TÉCNICO

Página:

2/2

Número do Laudo:

269/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroindústria de  
Alimentos

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

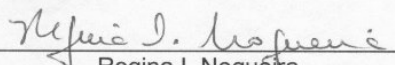
e-mail: [sac@ctaa.embrapa.br](mailto:sac@ctaa.embrapa.br)  
Homepage: [www.ctaa.embrapa.br](http://www.ctaa.embrapa.br)

### Observações

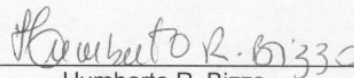
**Estas análises são válidas somente para a amostra recebida.**

**Análises realizadas: cromatografia gasosa e espectrometria de massas com identificação dos constituintes.**

Rio de Janeiro, 18/12/2003.



Regina I. Nogueira  
Chefe Adjunto de P&D  
Embrapa Agroindústria de Alimentos



Humberto R. Bizzo  
Responsável Técnico  
Laboratório de Óleos Essenciais

ANEXO A.8 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C a 90 minutos de extração.

	<b>LAUDO TÉCNICO</b>	Página:	1/2
		Número do Laudo:	273/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroindústria de  
Alimentos

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br  
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

**SOLICITANTE** FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
**ENDEREÇO** CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/N<sup>o</sup>. – TRINDADE – CEP: 88040-970 –  
 FLORIANÓPOLIS/SC  
**AMOSTRA** ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI  
**IDENTIFICAÇÃO** AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO:  
 "Patchouli 140 bar, 32°C 90min"  
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM NÃO LACRADA.  
**DATA DE ENTRADA** 09/12/2003

### RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,1	limoneno
2	1,5	beta-patchouleno
3	0,3	beta-elemeneno
4	0,7	n.i.
5	2,6	beta-cariofileno
6	11,1	alfa-guaieno
7	6,8	gama-patchouleno
8	5,3	alfa-patchouleno
9	2,6	muurolo-4(14)-5-dieno
10	0,3	9-epi-cariofileno
11	0,3	gama-himachaleno
12	-	beta-selineno
13	-	guaieno
14	2,0	alfa-selineno
15	8,9	delta-guaieno
16	1,2	longicanfenilona
17	0,3	espatulenol
18	0,4	óxido de cariofileno
19	0,3	globulol
20	0,5	n.i.
21	-	cis-isolongifolanona
22	0,4	n.i.
23	0,9	n.i.
24	0,7	n.i.
25	0,3	n.i.
26	2,7	n.i.
27	38,6	patchoulol
28	-	n.i.
29	1,3	n.i.
30	0,5	n.i.
31	0,5	n.i.
32	0,3	n.i.
33	0,4	n.i.
34	0,5	n.i.
35	1,0	n.i.
36	6,7	n.i.

n.i.: não identificado





## LAUDO TÉCNICO

Página:

2/2

Número do Laudo:

273/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

**Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária**

**Embrapa Agroindústria de  
Alimentos**

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

e-mail: [sac@ctaa.embrapa.br](mailto:sac@ctaa.embrapa.br)  
Homepage: [www.ctaa.embrapa.br](http://www.ctaa.embrapa.br)

### Observações

**Estas análises são válidas somente para a amostra recebida.**

**Análises realizadas: cromatografia gasosa e espectrometria de massas com identificação dos constituintes.**

Rio de Janeiro, 18/12/2003.

Regina I. Nogueira  
Chefe Adjunto de P&D  
Embrapa Agroindústria de Alimentos

Humberto R. Bizzo  
Responsável Técnico  
Laboratório de Óleos Essenciais

ANEXO A.9 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C a 120 minutos de extração.

	<b>LAUDO TÉCNICO</b>	Página:	1/2
		Número do Laudo:	268/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroindústria de  
Alimentos

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br  
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

**SOLICITANTE** FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
**ENDEREÇO** CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/N<sup>o</sup>. – TRINDADE – CEP: 88040-970 – FLORIANÓPOLIS/SC  
**AMOSTRA** ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI  
**IDENTIFICAÇÃO** AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO:  
 "Patchouli 140 bar, 32°C 120 min"  
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM NÃO LACRADA.  
**DATA DE ENTRADA** 09/12/2003

**RESULTADOS**

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,2	limoneno
2	1,2	beta-patchouleno
3	0,3	beta-elemeneno
4	0,6	n.i.
5	2,0	beta-cariofileno
6	9,0	alfa-guaieno
7	6,2	gama-patchouleno
8	4,8	alfa-patchouleno
9	2,4	muurolo-4(14)-5-dieno
10	-	9-epi-cariofileno
11	0,2	gama-himachaleno
12	-	beta-selineno
13	-	guaieno
14	1,7	alfa-selineno
15	8,0	delta-guaieno
16	1,4	longicanfenilona
17	0,3	espatulenol
18	-	óxido de cariofileno
19	0,3	globulol
20	0,4	n.i.
21	-	cis-isolongifolanona
22	0,4	n.i.
23	0,9	n.i.
24	0,8	n.i.
25	0,3	n.i.
26	2,9	n.i.
27	43,9	patchoulol
28	-	n.i.
29	1,2	n.i.
30	0,5	n.i.
31	0,5	n.i.
32	-	n.i.
33	0,7	n.i.
34	0,6	n.i.
35	1,7	n.i.
36	6,6	n.i.

n.i.: não identificado





## LAUDO TÉCNICO

Página:

2/2

Número do Laudo:

268/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

**Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária**

**Embrapa Agroindústria de  
Alimentos**

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

e-mail: [sac@ctaa.embrapa.br](mailto:sac@ctaa.embrapa.br)  
Homepage: [www.ctaa.embrapa.br](http://www.ctaa.embrapa.br)

### Observações

**Estas análises são válidas somente para a amostra recebida.**

**Análises realizadas: cromatografia gasosa e espectrometria de massas com  
identificação dos constituintes.**

Rio de Janeiro, 18/12/2003.

Regina I. Nogueira  
Chefe Adjunto de P&D  
Embrapa Agroindústria de Alimentos

Humberto R. Bizzo  
Responsável Técnico  
Laboratório de Óleos Essenciais

ANEXO A.10 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C entre 120 a 210 minutos de extração.

	<b>LAUDO TÉCNICO</b>	Página:	1/2
		Número do Laudo:	272/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroindústria de  
Alimentos

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br  
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

**SOLICITANTE** FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
**ENDEREÇO** CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. – TRINDADE – CEP: 88040-970 – FLORIANÓPOLIS/SC  
**AMOSTRA** ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI  
**IDENTIFICAÇÃO** AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO:  
 "Patchouli 140 bar, 32°C 150/180/210min"  
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM NÃO LACRADA.  
**DATA DE ENTRADA** 09/12/2003

### RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,1	limoneno
2	1,1	beta-patchouleno
3	0,2	beta-elemeno
4	0,5	n.i.
5	1,8	beta-cariofileno
6	7,9	alfa-guaieno
7	5,5	gama-patchouleno
8	4,2	alfa-patchouleno
9	2,1	muurolo-4(14)-5-dieno
10	-	9-epi-cariofileno
11	-	gama-himachaleno
12	-	beta-selineno
13	-	guaieno
14	1,5	alfa-selineno
15	7,0	delta-guaieno
16	1,4	longicanfenilona
17	-	espatulenol
18	-	óxido de cariofileno
19	-	globulol
20	-	n.i.
21	-	cis-isolongifolanona
22	0,4	n.i.
23	0,9	n.i.
24	0,7	n.i.
25	-	n.i.
26	2,7	n.i.
27	46,8	patchoulol
28	-	n.i.
29	1,1	n.i.
30	0,5	n.i.
31	-	n.i.
32	-	n.i.
33	1,1	n.i.
34	0,7	n.i.
34a	0,8	n.i.
35	2,0	n.i.
36	8,8	n.i.

n.i.: não identificado



## LAUDO TÉCNICO

Página:	2/2
Número do Laudo:	272/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

**Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária**

**Embrapa Agroindústria de  
Alimentos**

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

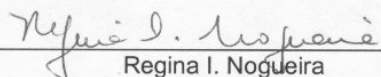
e-mail: [sac@ctaa.embrapa.br](mailto:sac@ctaa.embrapa.br)  
Homepage: [www.ctaa.embrapa.br](http://www.ctaa.embrapa.br)

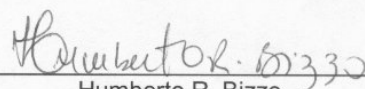
### Observações

**Estas análises são válidas somente para a amostra recebida.**

**Análises realizadas: cromatografia gasosa e espectrometria de massas com  
identificação dos constituintes.**

Rio de Janeiro, 18/12/2003.

  
Regina I. Nogueira  
Chefe Adjunto de P&D  
Embrapa Agroindústria de Alimentos

  
Humberto R. Bizzo  
Responsável Técnico  
Laboratório de Óleos Essenciais

ANEXO A.11 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C entre 210 a 300 minutos de extração.

	<b>LAUDO TÉCNICO</b>	Página:	1/2
		Número do Laudo:	267/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroindústria de  
Alimentos

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br  
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

**SOLICITANTE** FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
**ENDEREÇO** CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. – TRINDADE – CEP: 88040-970 – FLORIANÓPOLIS/SC  
**AMOSTRA** ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI  
**IDENTIFICAÇÃO** AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO:  
 "Patchouli 140 bar, 32°C 240/270/300min"  
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM NÃO LACRADA.  
**DATA DE ENTRADA** 09/12/2003

### RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	-	limoneno
2	1,0	beta-patchouleno
3	-	beta-elemeneno
4	0,4	n.i.
5	1,7	beta-cariofileno
6	7,4	alfa-guaieno
7	5,1	gama-patchouleno
8	3,9	alfa-patchouleno
9	2,0	muuroala-4(14)-5-dieno
10	-	9-epi-cariofileno
11	-	gama-himachaleno
12	-	beta-selineno
13	-	guaieno
14	1,4	alfa-selineno
15	6,1	delta-guaieno
16	1,4	longicanfenilona
17	0,3	espatulenol
18	-	óxido de cariofileno
19	-	globulol
20	-	n.i.
21	-	cis-isolongifolanona
22	0,4	n.i.
23	0,8	n.i.
24	0,6	n.i.
25	0,3	n.i.
26	2,9	n.i.
27	48,1	patchoulol
28	-	n.i.
29	1,0	n.i.
30	0,6	n.i.
31	0,5	n.i.
32	-	n.i.
33	2,1	n.i.
34	0,7	n.i.
34a	1,5	n.i.
35	3,2	n.i.
36	6,6	n.i.

n.i.: não identificado



## LAUDO TÉCNICO

Página:	2/2
Número do Laudo:	267/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroindústria de  
Alimentos

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br  
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

### Observações

**Estas análises são válidas somente para a amostra recebida.**

**Análises realizadas: cromatografia gasosa e espectrometria de massas com identificação dos constituintes.**

Rio de Janeiro, 18/12/2003.

Regina I. Nogueira  
Chefe Adjunto de P&D  
Embrapa Agroindústria de Alimentos

Humberto R. Bizzo  
Responsável Técnico  
Laboratório de Óleos Essenciais

ANEXO A.12 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C entre 300 a 420 minutos de extração.

	<b>LAUDO TÉCNICO</b>	Página:	1/2
		Número do Laudo:	271/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroindústria de  
Alimentos

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br  
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

**SOLICITANTE** FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
**ENDEREÇO** CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. – TRINDADE – CEP: 88040-970 – FLORIANÓPOLIS/SC  
**AMOSTRA** ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI  
**IDENTIFICAÇÃO** AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO:  
 "Patchouli 140 bar, 32°C 340/380/420 min"  
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM NÃO LACRADA.  
**DATA DE ENTRADA** 09/12/2003

### RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	-	limoneno
2	1,0	beta-patchouleno
3	-	beta-elemeno
4	0,	n.i.
5	1,7	beta-cariofileno
6	7,7	alfa-guaieno
7	5,0	gama-patchouleno
8	3,8	alfa-patchouleno
9	2,0	muurolo-4(14)-5-dieno
10	-	9-epi-cariofileno
11	-	gama-himachaleno
12	-	beta-selineno
13	-	guaieno
14	1,5	alfa-selineno
15	7,5	delta-guaieno
16	1,3	longicanfenilona
17	0,4	espatulenol
18	-	óxido de cariofileno
19	-	globulol
20	-	n.i.
21	-	cis-isolongifolanona
22	-	n.i.
23	0,6	n.i.
24	0,7	n.i.
25	-	n.i.
26	2,7	n.i.
27	47,4	patchoulol
28	-	n.i.
29	1,1	n.i.
30	0,6	n.i.
31	-	n.i.
32	-	n.i.
33	4,2	n.i.
34	0,9	n.i.
34a	3,2	n.i.
35	6,4	n.i.
36	-	n.i.



## LAUDO TÉCNICO

Página:	2/2
Número do Laudo:	271/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

**Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária**

**Embrapa Agroindústria de  
Alimentos**

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br  
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

n.i.: não identificado

### Observações

**Estas análises são válidas somente para a amostra recebida.**

**Análises realizadas: cromatografia gasosa e espectrometria de massas com identificação dos constituintes.**

Rio de Janeiro, 18/12/2003.

Regina I. Nogueira  
Chefe Adjunto de P&D  
Embrapa Agroindústria de Alimentos

Humberto R. Bizzo  
Responsável Técnico  
Laboratório de Óleos Essenciais



ANEXO A.13 – Análise cromatográfica do óleo essencial de patchouli obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico a 140 bar e 32°C durante toda a extração (420 minutos).

	<b>LAUDO TÉCNICO</b>	Página:	1/2
		Número do Laudo:	270/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

Embrapa Agroindústria de  
Alimentos

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br  
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

**SOLICITANTE** FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC  
**ENDEREÇO** CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/N<sup>o</sup>. – TRINDADE – CEP: 88040-970 – FLORIANÓPOLIS/SC  
**AMOSTRA** ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI  
**IDENTIFICAÇÃO** AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO:  
 "Patchouli 140 bar, 32°C Total"  
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM NÃO LACRADA.  
**DATA DE ENTRADA** 09/12/2003

### RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,7	limoneno
2	1,6	beta-patchouleno
3	0,4	beta-elemeneno
4	0,7	n.i.
5	2,8	beta-cariofileno
6	11,9	alfa-guaieno
7	6,6	gama-patchouleno
8	5,3	alfa-patchouleno
9	2,6	muurolo-4(14)-5-dieno
10	0,3	9-epi-cariofileno
11	0,3	gama-himachaleno
12	-	beta-selineno
13	-	guaieno
14	2,2	alfa-selineno
15	10,2	delta-guaieno
16	1,2	longicanfenilona
17	0,4	espatulenol
18	0,4	óxido de cariofileno
19	0,3	globulol
20	0,5	n.i.
21	-	cis-isolongifolanona
22	0,4	n.i.
23	0,9	n.i.
24	0,7	n.i.
25	0,2	n.i.
26	2,6	n.i.
27	37,1	patchoulol
28	-	n.i.
29	0,7	n.i.
30	0,5	n.i.
31	-	n.i.
32	-	n.i.
33	0,6	n.i.
34	0,4	n.i.
35	1,9	n.i.
36	-	n.i.
37	5,4	n.i.

n.i.: não identificado





## LAUDO TÉCNICO

Página:	2/2
Número do Laudo:	270/03

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

**Empresa Brasileira  
de Pesquisa Agropecuária**

**Embrapa Agroindústria de  
Alimentos**

Av. das Américas 29501  
Guaratiba  
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410-7400  
Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br  
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

### Observações

**Estas análises são válidas somente para a amostra recebida.**

**Análises realizadas: cromatografia gasosa e espectrometria de massas com identificação dos constituintes.**

Rio de Janeiro, 18/12/2003.

Regina I. Nogueira  
Chefe Adjunto de P&D  
Embrapa Agroindústria de Alimentos

Humberto R. Bizzo  
Responsável Técnico  
Laboratório de Óleos Essenciais

### 7.3 ANEXO B – Análise da densidade dos sólidos ( $\rho_s$ )

L.M.P.T.

PORESIZER 9320 V2.05

PAGE 1

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DADOS /218

OPERATOR: Bellini

LP 17:32:23 11/19/03

SAMPLE ID: Patchuli Amostra 2

HP 00:57:50 11/20/03

SUBMITTER: Adriana (Prof.Ricardo Machado) EQA

REP 00:57:51 11/20/03

PENETROMETER NUMBER: 61714-0023

ADVANCING CONTACT ANGLE: 130.0 deg

PENETROMETER CONSTANT: 10.79  $\mu\text{L}/\text{pF}$

RECEDING CONTACT ANGLE: 130.0 deg

PENETROMETER WEIGHT: 67.8140 g

MERCURY SURFACE TENSION: 485.0 dyn/cm

STEM VOLUME: 0.4120 mL

MERCURY DENSITY: 13.5301 g/mL

MAXIMUM HEAD PRESSURE: 0.0323 MPa

SAMPLE WEIGHT: 0.2230 g

PENETROMETER VOLUME: 3.2618 mL

SAMPLE+PEN+Hg WEIGHT: 107.0770 g

LOW PRESSURE:

MERCURY FILLING PRESSURE: 0.0013 MPa

LAST LOW PRESSURE POINT: 0.1457 MPa

HIGH PRESSURE:

RUN TYPE: AUTOMATIC

RUN METHOD: EQUILIBRATED

EQUILIBRATION TIME: 300 seconds

#### INTRUSION DATA SUMMARY

(FROM DIAMETER 0.0050 TO 1000.0000  $\mu\text{m}$ )

TOTAL INTRUSION VOLUME =	1.0695 mL/g
TOTAL PORE AREA =	20.381 sq-m/g
MEDIAN PORE DIAMETER (VOLUME) =	20.0079 $\mu\text{m}$
MEDIAN PORE DIAMETER (AREA) =	0.0098 $\mu\text{m}$
AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A) =	0.2099 $\mu\text{m}$
BULK DENSITY =	0.5925 g/mL
APPARENT (SKELETAL) DENSITY =	1.6174 g/mL
POROSITY =	63.37 %
STEM VOLUME USED =	58 %