

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CENTRO TECNOLÓGICO**

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE PARÂMETROS DE PROCESSO NA
EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEO ESSENCIAL DE CARQUEJA (*Baccharis
trimeria* Less)**

Danielle Cotta de Mello Nunes da Silva

**Prof^a Dr^a Sandra Regina Salvador Ferreira
Orientadora**

**Florianópolis, SC
Fevereiro de 2004.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CENTRO TECNOLÓGICO**

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE PARÂMETROS DE PROCESSO NA
EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEO ESSENCIAL DE CARQUEJA (*Baccharis
trimeria* Less)**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Desenvolvimento de processos da Indústria de Alimentos.

Danielle Cotta de Mello Nunes da Silva

**Prof^a Dr^a Sandra Regina Salvador Ferreira
Orientadora**

**Florianópolis, SC
Fevereiro de 2004.**

***“Dedico
à minha mãe por todo amor,
dedicação e incentivo em todos
momentos da minha vida”***

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

À Prof^a Sandra Regina Salvador Ferreira, pela ótima orientação, dedicação, entusiasmo, confiança e amizade demonstrados no desenvolvimento deste trabalho.

Ao departamento de Eng, Química e Eng. De Alimentos, pelo apoio, aceite e colaboração sempre que solicitada.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Ao professor Haiko Hense , pelas valiosas contribuições.

A Lousiane Faccio Verani Bresciani pela colaboração na realização das análises cromatográficas e pela amizade que surgiu devido a esta aproximação.

Aos amigos do LATESC, Gabi Jhan, Luanda, Cláudia, Fer, Rose, Alexandre, Fábio, Douglas, Eliane, Taty, Gabi Neves, Aziza, Cíntia e Rodrigo por dois anos de conhecimentos compartilhados, novas amizades, compreensão, sugestões, valiosas colaborações e muitas comemorações.

As colegas e amigas da Pós-Graduação, Gabi Jahn e Fernanda Streit pela amizade, incentivo, e pelos valiosos conselhos compartilhados durante esta etapa de nossas vidas.

Ao Leandro que mesmo a distância sempre esteve presente para sanar dúvidas e colaborar de alguma forma com meu aprendizado.

A minha mãe Neuza, pelo amor, incentivo, apoio financeiro para realização de todos os sonhos que tive nesta vida.

Ao meu namorado Dimas, pela sua compreensão, paciência, amor e incentivo.

Ao meu irmão Fabiano e a Maria Amanda, pelo apoio, incentivo e amor.

As amigasrg que sempre estiveram presente na minha vida, demonstrando o verdadeiro significado da amizade.

As amigas de Floripa pela convivência durante estes 2 anos, amizade e incentivo

PENSAMENTO

*“É melhor e falhar que me preocupar em ver a vida passar.
É melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o fim.
Eu prefiro ver na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver...”*

Marthin Luther King

NOMENCLATURA

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

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

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

d_a – densidade aparente, g/cm³;

d_r – densidade real, g/cm³;

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

P- massa de soluto de fácil acesso, kg;

h – coordenada axial do extrator, m;

N- massa de sólido inerte, Kg;

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

k- parâmetro do modelo de Lack;

K- massa de soluto de difícil acesso, kg;

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

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

O - massa de soluto extraível, kg;

P- pressão, bar;

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

t – tempo, s;

t_{CER} – duração da etapa CER, s;

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

Q_{CO_2} – vazão de solvente, kg/s;

U – velocidade superficial, m/s;

V- volume, ml;

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

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

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

X_0 – Rendimento global de extrato, g/g

x_0 - razão mássica de soluto extraível, g_{soluto extraível}/g_{sólido inerte};

y – razão mássica de soluto na fase solvente;

Y – concentração normalizada na fase solvente;

Y^* - concentração de equilíbrio, kg_{extrato}/kg_{CO2};

Y_{CER} – concentração de soluto na fase solvente na etapa CER, kg_{extrato}/kg_{CO2};

Z – parâmetro do período de extração rápida;

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

RESUMO

Plantas têm sido tradicionalmente utilizadas por populações de todos os continentes no controle de diversas doenças e pragas. O mercado atual de fitofármacos e fitoterápicos é da ordem de US\$ 9 a 11 bilhões/ano, sendo que mais de 13.000 plantas são mundialmente usadas como fármacos ou fonte de fármacos. A extração supercrítica é uma alternativa atraente para obtenção de extratos de plantas e vegetais de alta qualidade. Dentre as inúmeras espécies não completamente investigadas sob o aspecto fitoterápico, citamos a carqueja (*Baccharis trimera* Less). Esta planta apresenta utilidades fitoterápicas. É considerada tônica, estomacal, útil em doenças do fígado, enfermidades da bexiga, entre outras. O presente teve como objetivos, o estudo do rendimento global de extrato (X_0) do sistema extrato de carqueja + CO₂ nas condições de operação de 30 e 40 °C, com pressão variando de 100 a 300 bar, densidade de CO₂ variando de 0,629 a 0,949 g/cm³, vazão de 3,33 g/min e tempo total de extração de 6 horas. O rendimento global de extrato (0,897% g/g) foi obtido a 40°C e 250 bar. A influência da técnica de extração (supercrítica e convencional) foi avaliada em termos de rendimento e composição do óleo, constatou-se que tanto o rendimento quanto à composição variam de acordo com a técnica de extração utilizada, foram identificados 14 compostos presentes tanto no extrato obtido através da ESC como o obtido através da extração convencional, único composto presente nos diferentes extratos foi o ácido palmítico. Para descrição da cinética de extração do sistema óleo de carqueja + CO₂ foi empregado o modelo de SOVOVÁ (1994) em função do X_0 empregado na descrição do sistema, I) (X_0)_{exp} determinado em função da temperatura e pressão; ii) (X_0)_{máx} = 0,879 maior valor de rendimento de extrato entre todas as condições de processo estudadas; iii) (X_0)_{est} determinado a partir da curva de extração que foi modelada. Os resultados mostraram que o modelo descrito por SOVOVÁ (1994) ajustou bem os dados experimentais na etapa CER para todas as condições de extração estudadas e para condição de 40 °C, 300 bar e 8,33 g/min apresentou um ajuste satisfatório também na etapa FER, portanto este modelo de transferência de massa foi adequado para descrição do sistema óleo de carqueja/CO₂

ABSTRACT

Traditionally, medicinal plants have been used by all nations for disease and plague control. Nowadays, the phytotherapeutic market is from 9 to 11 billion dollars (US\$)/year and deals with more than 13.000 specimens, used worldwide as source for phyto-products. The supercritical fluid extraction is an attractive alternative to obtain high quality extracts from vegetable matrixes. Carqueja (*Baccharis trimera* Less), a common plant characteristic from the South of Brazil, is one of the several plants under investigation for pharmaceutical use and presents various therapeutic utilities. It is considered tonic, analgesic, anthelmintic, used for liver diseases, among others. The present work had the objective to study the global extraction yield (X_0) of the carqueja extract with supercritical CO_2 , for 30°C and 40°C , and pressures varying from 100 to 300 bar, indicating densities from 629 kg/m^3 to 949 kg/m^3 , solvent flow rate fixed at $3.33\text{gCO}_2/\text{min}$. and extraction time of 6 hours. The maximum global yield was $0.897\%g/g$, obtained at 40°C and 250 bar. The supercritical process was compared with the organic solvent extraction, in terms of global yield and oil composition profile. The results indicated the influence of the extraction process for both aspects, yield and composition. The carqueja extracts were analyzed by gas-chromatography mass-spectrometry and 14 components were identified in the evaluated extracts. The only component detected in the supercritical and in the conventional extracts was the palmitic acid. For the kinetics description of the supercritical process, the Sovová's model (Sovová, 1994) was used, and three different values of X_0 were considered for the system description:

i) $(X_0)_{\text{exp}}$ obtained experimentally as a function of temperature and pressure; ii) $(X_0)_{\text{máx}} = 0.879$ the highest value; iii) $(X_0)_{\text{est}}$ obtained from the modeled extraction curve (estimated value). The modeled results show good agreement between experimental and modeled results, for the constant extraction rate period (CER).

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, em especial a partir dos anos 70, estudos sobre extração com solventes supercríticos tiveram rápido avanço. Hoje, depois de uma fase de expansão (fim dos anos 80 e início dos anos 90), o processo de extração com fluido supercrítico se tornou uma técnica bem estabelecida, conquistando posições expressivas em diversos setores das indústrias alimentícias, farmacêutica, química, petroquímica e de polímeros (SHIVONEN *et al*, 1999; LUQUE e JIMÉNEZ, 2000).

A extração supercrítica (ESC) desperta atualmente interesse dos mais variados campos da Ciência e Tecnologia, tais como: processamento de alimentos, polímeros, surfactantes, fármacos e efluentes, entre outras áreas de atuação. Assim pode-se afirmar que a ESC é uma tecnologia multidisciplinar, estudada por engenheiros, químicos, biotecnólogos e profissionais de áreas afins (COELHO, 1996).

No setor de alimentos devido a contínua redução da lista de solventes seguros à saúde, aos elevados custos energéticos, a preocupação com a não degradação térmica dos nutrientes, a uma legislação mais severa e a uma competição industrial mais acirrada, houve um esforço em desenvolver técnicas de separação que sejam eficientes. Neste contexto, a extração com gases comprimidos expandiu-se em novas áreas tornando-se uma alternativa bastante atrativa (RIZVI *et al*, 1986).

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

Comparada às extrações convencionais, a ESC apresenta vantagens, como a facilidade de separação soluto-solvente (controle das condições temperatura e pressão), (permitindo a obtenção de um produto completamente isento de solvente), a utilização de solvente atóxico e o emprego de temperaturas baixas, reduzindo

assim as perdas de compostos termosensíveis (SHIVONEN *et al*, 1999; CHANG *et al*, 2001)

Plantas e produtos à base de plantas são uma importante fonte de nutrientes para a saúde humana, seja como nutrição, prevenção ou cuidado da saúde. A OMS estima que 70% a 80% da população mundial utilizam as plantas ou seus produtos em benefício próprio. Aproximadamente 25% dos fármacos empregados nos países industrializados são baseados em processos utilizando produtos naturais, principalmente plantas.

Somente nas três últimas décadas os pesquisadores despertaram interesse, no estudo químico e farmacológico de plantas medicinais brasileiras. A obtenção de novos compostos fitoterápicos de alto valor agregado, justifica o número crescente de estudos químicos e farmacológicos envolvendo plantas medicinais.

Dentre a diversidade de plantas com interesse medicinal destacamos a carqueja (*Baccharis trimera* Less), que é originária da América do Sul, provavelmente dos Andes peruanos. Esta planta cresce em terrenos altos, solos rochosos, pradarias e em campos arenosos do Paraguai, do Uruguai, da Argentina e no Brasil, estende-se do Rio Grande do Sul à Bahia.

A esta planta são atribuídas inúmeras propriedades farmacoterapêuticas: é marga, estomacal, antidiarréica, anti-helmítica, anti-reumática, entre outras. Alguns autores estudaram a atividade de alguns compostos isolados da carqueja, como, flavonoídes, lactonas, carquejol, acetato de carquejila, e outros componentes de comprovada atividade fototerápica para algum tipo de enfermidade (GAMBERINI, 1996).

Assim, em função da grande variedade dos compostos presentes no extrato de carqueja e de suas valiosas contribuições no tratamento de enfermidades como angina e má circulação do sangue, seja na medicina popular, como da medicina tradicional, surge o interesse do estudo de uma técnica efetiva para obtenção de extratos de carqueja, de alta qualidade e pureza, para aplicação como produto fitoterápico ou nutracêutico. Desta forma, a extração supercrítica é a técnica escolhida para obtenção de extratos de carqueja em diferentes condições de operação, visando analisar as melhores condições de operação em função do rendimento do processo e da composição dos extrato.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho consiste na obtenção de dados experimentais da extração supercrítica de óleo essencial de Carqueja (*Baccharis trimera* Less)) para validação de modelos utilizados na descrição e modelagem de processos.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliação das condições ótimas de extração;
- Determinação do rendimento global de extração (X_0) em função das condições de operação;
- Determinação da solubilidade do óleo de carqueja em CO₂ supercrítico pelo método dinâmico;
- Avaliação da composição dos extratos através de cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM);
- Validação dos modelos de transferência de massa de SOVOVÁ (1994) para a descrição das curvas de extração;
- Comparação entre a extração supercrítica e a extração convencional em termos de rendimento de extração e composição dos extratos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

A extração supercrítica utiliza fluídos supercríticos como solventes de extração e seu emprego em processos industriais vem ganhando espaço continuamente, principalmente devido aos fatores ambientais e de qualidade envolvidos. Trata-se de um processo livre de resíduos tóxicos, não provoca a degradação térmica dos extratos e não requer grandes gastos com energia, como ocorre em processos de destilação (JOUYBAN *et al.*, 2002, BRUNNER, 1994).

A ESC de produtos a partir de matrizes sólidas é a aplicação mais desenvolvida e difundida pelo mundo, podendo-se citar a extração de princípios aromáticos de especiarias, remoção de nicotina do tabaco, obtenção de diversos insumos farmacêuticos, óleos essenciais de frutas e sementes, dentre tantos outros produtos. O fracionamento de misturas líquidas, baseado na alta seletividade dos fluídos supercríticos, é também bastante utilizado industrialmente.

A técnica de extração empregada na elaboração de derivados de plantas medicinais é fundamental para a definição da qualidade do produto. Os processos convencionais de extração são arraste a vapor e extração com solventes orgânicos, operações possivelmente responsáveis pela degradação térmica de componentes termolábeis presentes na matéria-prima e pela contaminação do extrato com resíduos de solvente, normalmente empregado em quantidades excessivas. Aliado a isto, a competitividade da área de fitoterápicos, que tem como fatores fundamentais à conquista de mercados, a qualidade, a disponibilidade e o preço, sinalizam pela importância do emprego de técnicas modernas de extração, como a extração supercrítica (ESC), que se destaca por representar uma tecnologia que evita ou minimiza danos ao meio ambiente e que vem se desenvolvendo continuamente nas últimas décadas (CYGNAROWICZ *et al.*, 1991).

A extração com fluído supercrítico é uma técnica que explora as altas densidades (próximas a de líquidos, de 0,6 à 1,6 g/cm³) apresentadas por estes fluídos, associadas a difusividade intermediária entre gases (de 0,1 à 0,4 cm²/s) e líquidos (de 0,2 x 10⁻⁵ á 2 x 10⁻⁵cm²/s) e viscosidades baixas, características dos

gases (1×10^{-4} à 3×10^{-4} g/cm.s). Estas propriedades tornam altas as taxas de extração, uma vez que as altas densidades dos fluídos conferem grande poder de solvatação, enquanto os baixos valores de viscosidade combinados com altos valores de difusividade fornecem alto poder de penetração na matriz sólida (RODRIGUES, 1996).

A viabilidade técnica e econômica dos processos de extração com FSC depende da identificação de um plano apropriado de processo e da seleção de parâmetros para as diferentes alternativas de extração. Por exemplo, existem várias combinações de condições de operação do extrator e do separador que podem ser selecionadas para o design de processos de extração com FSC, estas condições podem ser visualizadas na Tabela 1. Estas condições representam combinações de parâmetros de extração e separação da mistura soluto/solvente onde P_1 e T_1 são as condições de pressão e temperatura do extrator, P_2 e T_2 e P_3 e T_3 são as condições de pressão e temperatura de dois separadores em série, para a obtenção de extratos de diferentes composições (MUKHOPADHYAY, 2000).

Tabela 1 : Combinação das condições de extração e separação (*)

Caso	Pressão	Temperatura
Caso 1	$P_1 > P_c > P_2$	$T_1 > T_c > T_2$
Caso 2	$P_1 > P_c > P_2 > P_3$	$T_1 \geq T_2 > T_c > T_3$
Caso 3	$P_1 > P_2 > P_c > P_3$	$T_1 \geq T_2 > T_c > T_3$
Caso 4	$P_1 = P_2 > P_c > P_3$	$T_1 < T_2 > T_c > T_3$
Caso 5	$P_1 > P_2 > P_c > P_3$	$T_1 \geq T_2 > T_3 > T_c$

* Mukhopadhyay, 2000.

** T_c e P_c são as propriedades críticas dos fluídos.

As combinações demonstradas na Tabela 1, em forma de casos, indicam que a extração com FSC é uma tecnologia que apresenta grande flexibilidade de condições de operação. Por exemplo, os casos 2, 3 e 5 são mais utilizados por apresentarem vantagens práticas, como a temperatura no primeiro separador encontrar-se entre a temperatura do extrator (T_1) e a temperatura crítica (T_c), enquanto que a temperatura do segundo separador pode ser maior ou menor que a temperatura crítica (T_c), favorecendo a coleta de frações de extrato em diferentes

condições de operação conseqüentemente com diferenças na composição dos extratos obtidos e diferentes rendimentos destes, que em grande parte dos sistemas são desejados.

3.2. FLUÍDOS SUPERCRÍTICOS (FSC)

No estado supercrítico, acima da temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c), a distinção entre as fases líquida e gasosa desaparece, o fluido não pode ser liquefeito através do aumento de pressão e o gás não pode se formado com o aumento da temperatura. Assim, as propriedades físico-químicas do fluido, como densidade, difusividade, viscosidade e constante dielétrica podem ser facilmente controladas alterando-se a pressão e/ou a temperatura do sistema, com as variações dessas propriedades sendo acentuadas (BRUNNER, 1994).

Uma vasta gama de compostos podem ser utilizados como FSC, como etano, etileno, água. O mais amplamente utilizado é o dióxido de carbono (CO_2), devido a suas características como ser atóxico, não inflamável, facilmente disponível em alta pureza, relativamente barato e facilmente removido do produto, apresentando temperatura e pressão crítica relativamente baixas ($T_c=31,1\text{ }^\circ C$ e $P_c=73,8\text{ bar}$), características estas altamente desejáveis pelas indústrias de alimentos, química e farmacêutica (DANIELSKI, 2002; JOUYBAN, 2002).

Os FSC podem dissolver seletivamente certos compostos de misturas onde os componentes possuem volatilidades similares e estruturas químicas diferentes, já que mudanças de pressão e temperatura ocasionam mudanças no poder de solvatação tornando o solvente mais seletivo (CALLAME *et al*, 1982).

3.3. RENDIMENTO GLOBAL DE EXTRAÇÃO (X_0)

O rendimento global de extração (X_0), é a quantidade total de óleo extraível do material sólido em condições pré-estabelecidas de tempo de extração, vazão de solvente e quantidade de matéria-prima utilizada na extração. A importância deste parâmetro de processo baseia-se nas considerações estabelecidas por SOVOVÁ (1994), na avaliação do processo de transferência de massa em sistemas com FSC.

O modelo apresentado por SOVOVÁ considera que a quantidade total de óleo extraível é composta pela soma do óleo de fácil aceso, removido do sólido a uma taxa constante de extração e do óleo de difícil acesso, que é extraído numa segunda etapa da extração, controlada pela resistência interna à transferência de massa. A avaliação dos mecanismos de transferência de massa e dos modelos para descrição do sistema encontram-se no item 3.8.

3.4. SOLUBILIDADE

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

A solubilidade Y^* deve ser determinada e modelada para um eficiente “design” do processo de extração. Esta propriedade de equilíbrio indica a quantidade máxima de soluto que pode ser solubilizado nas condições operacionais. Este parâmetro é definido como a concentração de óleo na fase solvente em equilíbrio com a concentração de óleo na fase sólida, e é determinado para a condição na qual a fase solvente está saturada com o soluto.

O equilíbrio de fases determina os limites para a transferência de massa entre diferentes fases envolvidas em processos de separação, como a extração com fluido supercrítico. O equilíbrio de fases revela a composição das fases no equilíbrio, incluindo a solubilidade dos compostos extraídos no solvente supercrítico e a solubilidade do solvente supercrítico na fase pesada; as quantidades das fases em equilíbrio; a distribuição dos componentes individuais entre as fases em equilíbrio e a variação dessas quantidades com T e P e a concentração dos vários componentes (BRUNNER, 1994).

A carência de dados experimentais de solubilidade de compostos em solventes pressurizados é um fator que limita a predição dos resultados da tecnologia de extração de óleos essenciais com fluídos supercríticos, desta forma, o

estudo da solubilidade dos constituintes a serem extraídos ou não na extração, permite uma seleção das faixas ótimas de pressão e temperatura de operação.

Além da temperatura e da pressão outros fatores devem ser considerados para a determinação da solubilidade, entre estes se pode citar: o tamanho e funcionalidade do soluto, a funcionalidade do solvente, a pressão de vapor do soluto, as interações moleculares existentes no sistema, as quantidades envolvidas e a complexibilidade do sistema (BRUNNER, 1994).

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

A seletividade do solvente por determinados componentes de uma mistura (soluto) pode ser controlada mediante o ajuste das condições de temperatura e pressão do processo, dentro da região supercrítica. A definição das condições de extração (temperatura e pressão) indica o poder de solvatação do solvente. Assim, quanto maior o poder de solvatação, maior não somente a solubilidade de um determinado composto, como o número de compostos solubilizáveis de uma mistura. Assim alta solubilidade significa baixa seletividade e vice-versa (FRANÇA, 1999; BRUNNER, 1994).

Segundo BRUNNER (1994), a condição de equilíbrio em sistemas com fluidos supercríticos fornece informações sobre:

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

A seletividade do processo pode ser expressa pelo fator de separação α , que é definido como:

$$a_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (\text{Eq.3.1})$$

onde: a_{ij} é o fator de separação; x_i e x_j são as concentrações de equilíbrio dos componentes i e j na fase sólida, em fração molar; y_i e y_j são as concentrações em equilíbrio dos componentes i e j na fase solvente, em fração molar.

3.5. CURVA DE EXTRAÇÃO

As curvas de extração obtidas através do método dinâmico são determinadas pela massa total de óleo extraído como função do tempo de extração ou pela massa total de óleo extraído em função da massa de solvente utilizada (BRUNNER, 1994).

A típica curva de extração demonstrada na Figura 1 com fluido supercrítico é caracterizada por três etapas (YODA, 2001; RODRIGUES, 2000):

1) Etapa de taxa constante de extração (CER), onde o predomínio da transferência de massa é devido à convecção na fase fluída;

2) Etapa de taxa decrescente de extração (FER), onde tanto os efeitos convectivos na fase fluída quanto as difusionais na fase sólida determinam a velocidade de extração;

3) Etapa de taxa de extração nula, onde ocorre o predomínio do fenômeno difusivo no sólido.



Figura 1: Curva de Extração (BRUNNER, 1994)

A curva de extração pode ser utilizada para determinar parâmetros de processo como: tempo total de extração, caracterização das etapas da extração que serão posteriormente empregadas para a determinação do rendimento global de extração (X_0), determinação da solubilidade experimental do sistema óleo de carqueja/ CO_2 e modelagem da transferência de massa do sistema, conforme procedimentos descritos no capítulo 4.

3.6. EQUILÍBRIO DE FASES

O conhecimento do comportamento de fases de um sistema é, em geral, fundamental em operações de processos com duas ou mais fases coexistentes.

Em se tratando de reações químicas em meio supercrítico, o estudo prévio do comportamento de fases do sistema reacional é muito importante, uma vez que fornece informações sobre a solubilidade dos reagentes e produtos em relação ao solvente, bem como as condições de temperatura e pressão em que ocorrem uma, duas ou mais fases em equilíbrio (CORAZZA, 2002).

A modelagem do processo de extração com fluídos supercríticos requer, como em todos os processos de separação física, cálculos de equilíbrio de fases. As equações de estado, especialmente as cúbicas, são amplamente usadas para estes cálculos por serem aplicáveis às fases líquida e gasosa de um sistema e fornecerem uma descrição consistente do equilíbrio de fases tanto a alta quanto à baixa pressão. A restrição é que estas equações geralmente são aplicáveis para sistemas simples, como por exemplo, hidrocarbonetos. Grande parte dos estudos para melhorar a representação das propriedades termodinâmicas pelas equações de estado cúbicas são baseadas nas modificações da forma estrutural (termo atrativo ou repulsivo), dependência do termo atrativo (a) com a temperatura e modificações nas regras de mistura. Estas são relações que expressam a dependência com a composição dos parâmetros a e b das equações de estado. Algumas modificações propõem que a regra de mistura seja obtida a partir do excesso de energia livre de Gibbs expresso por um modelo para o coeficiente de atividade, ou ainda pelo método de composição ou densidade local, que é flexível para descrever a não-idealidade da fase líquida sem sacrificar a dependência quadrática da composição em relação ao segundo coeficiente do virial.

O esforço dos pesquisadores tem-se dirigido no sentido de estender a aplicabilidade das equações de estado, para melhorar a representação do equilíbrio de fases para misturas de substâncias altamente polares e assimétricas (MASSON, 1998).

3.7. MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE

As técnicas empregadas para análise do comportamento de fases de sistemas a altas pressões podem ser classificadas de acordo com o método empregado para obtenção dos dados experimentais. Os procedimentos utilizados para a determinação experimental da solubilidade são o método dinâmico e o método estático.

Método dinâmico: é o método mais comum para a determinação da solubilidade, onde o soluto é continuamente removido pelo fluído supercrítico (CO_2). Nessa técnica de medida, são coletados dados de massa total de soluto versus tempo, para condições de processo que garantam o equilíbrio do sistema. As

principais vantagens deste método são a simplicidade na obtenção das amostras e a possibilidade de detecção de baixos valores de solubilidade. Entretanto, o método restringe-se a sistemas bifásicos e não permite a detecção de transição de fases, porém, o aparato experimental pode ser empregado para obtenção de dados de extração ou fracionamento de componentes de fases pesadas.

Método estático: este método compreende todos os procedimentos onde o soluto e o solvente, ficam em contato dentro de um sistema fechado até que as condições de equilíbrio físico-químico sejam alcançadas (BRUNNER, 1994). Este método apresenta a possibilidade de investigação de sistemas multicomponentes para obtenção de dados de equilíbrio de fases. As maiores dificuldades deste são, retirada de amostras da célula sem provocar perturbações expressivas no estado de equilíbrio, além de também não ser recomendado para análises na região próxima ao ponto crítico da mistura e apresentar um elevado custo de operação. O método estático pode ser aplicado para sistemas bifásicos e multifásicos e permite a detecção de transição de fases através de um visor de safira presente no equipamento. A principal limitação deste método é a flutuação da pressão, que é dificilmente eliminada, necessitando de um controle de pressão mais rigoroso quando comparado com outros métodos (CORAZZA, 2002).

Na determinação de propriedades de equilíbrio como solubilidade, importante para descrição de processos como a extração com fluído supercrítico, dois tratamentos podem ser utilizados, os métodos empíricos e as equações de estado.

O primeiro caso consiste no uso de expressões que relacionam a concentração do soluto na fase supercrítica com o parâmetro de solubilidade ou com a densidade do solvente. Estas equações são as chamadas equações empíricas. As equações de CHRASTIL, (1982) e DEL VALLE & AGUILERA, (1988), são exemplos típicos destas equações, largamente empregadas para correlação de dados de solubilidade experimental, devido a sua fácil descrição matemática que consiste em uma relação linear entre dados de solubilidade e densidade de solvente e aos seus resultados satisfatórios para uma grande variedade de sistemas envolvendo CO₂ supercrítico.

No segundo caso, relações PVT também chamadas de equações de estado (EDE), são usadas para o cálculo de todas as propriedades termodinâmicas que descrevem o equilíbrio de fases, sendo a EDE de PENG & ROBINSON (1976), a mais utilizada. Estas equações, concebidas evolutivamente a partir da equação de

estado de Van der Waals, apresentam como principal vantagem a necessidade de poucas informações iniciais para seu uso, como propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes individuais do sistema (ARAÚJO, 1997).

3.8. MECANISMO DE TRANSPORTE DE SÓLIDOS

A transferência de massa deve ser avaliada para definição dos diferentes mecanismos envolvidos, como fundamento para otimização do processo. A Figura 2 mostra os diferentes mecanismos de transferência de massa para sólidos. O processo de extração de substratos de produtos naturais, presentes em matrizes sólidas, pode ser dividido em duas etapas que podem ser desmembradas em 5 estágios do mecanismo de transferência de massa para sólidos:

- Transporte de substâncias de dentro do material sólido até a interface sólido/fluído;
- Transporte das substâncias pelo solvente e o transporte da mistura soluto/solvente.

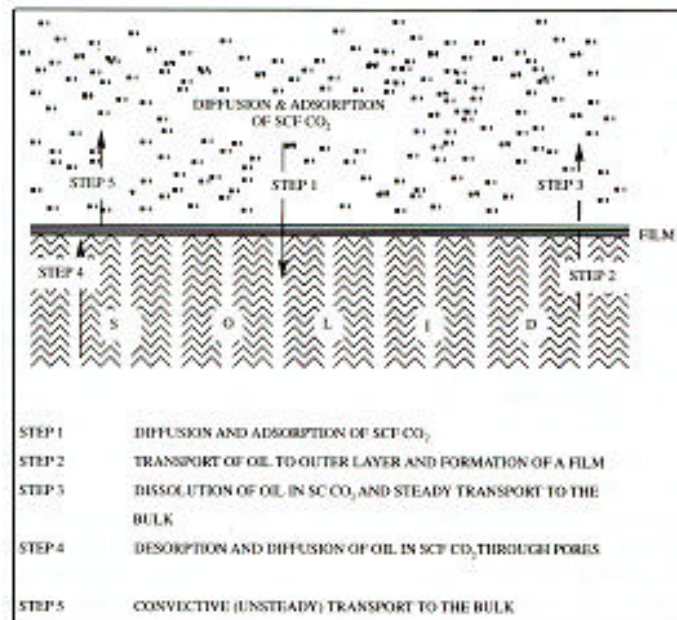


Figura 2: Esquema do mecanismo de transporte de sólidos

A Figura 2 apresenta os 5 estágios do mecanismo de transferência de massa para sólidos:

- Difusão e adsorção do CO₂ na matriz sólida;
- Formação de um filme de óleo na superfície do sólido;
- Dissolução do filme de óleo no CO₂ supercrítico;
- Desorção e difusão do óleo no CO₂ supercrítico
- Transporte convectivo do óleo pelo volume de CO₂.

Graficamente, o comportamento de uma extração geralmente é descrito por uma curva global de extração obtida pela massa de extrato e o tempo de extração, conforme Figura 1 presente no item 3.5.

A utilização de modelos matemáticos que representam a curva de extração é um meio que permite estimar a influência de parâmetros sobre a eficiência da extração. Existem diversos modelos disponíveis na literatura que são utilizados para ajustar as curvas de extração experimentais, dentre eles citamos o modelo de SOVOVÁ (1994), o modelo de MARTINEZ et al (2003) e o modelo de Tan e Liou (1989) como métodos de descrição das curvas globais de extração baseadas na definição do teor total de óleo presente na matriz sólida.

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

O modelo apresentado por MARTINEZ *et al* (2003), é uma modificação do modelo de SOVOVÁ (1994) uma nova opção para função Si(t), presente no modelo de FRANÇA et al (2000). Este despreza o acúmulo e a dispersão da fase fluída, pois este fenômeno não é significativo comparado ao efeito convectivo no processo.

TAN e LIOU (1989) assim como SOVOVÁ (1994) desenvolverem um modelo de leito fixo. O solvente com pressão e temperatura fixadas flui axialmente através do leito, retirando do sólido os compostos de interesse. Este modelo representa a transferência de massa interfacial com um modelo cinético de primeira ordem, apresentado no balanço de massa do leito de extração.

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

POVH *et al* (2001), estudaram a aplicação do modelo de SOVOVÁ (1994) para o ajuste curvas do sistema óleo essencial e oleoresina de chamomile (*Chamomilla recutita* [L.]Rauschert + CO₂ supercrítico, o ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático foram satisfatórios.

O modelo de SOVOVÁ (1994) empregado por FERREIRA (1996) para a modelagem das curvas de extração do óleo essencial de pimenta do reino, WEINHOLD (2003) no processo de extração do óleo de avenca-da-praia (*Plygala cyparissias*), MICHIELIN (2002) na avaliação do processo de extração da oleoresina de cavalinha (*Equisetum arvense*).

3.9. FITOTERAPIA

Os termos fitoterapia e fitoterápicos foram concebidos pelo médico francês Henri Lecterc (1870-1955). Segundo este, fitoterápicos são drogas exclusivamente derivadas de plantas, da planta inteira ou seus extratos. Os medicamentos fitoterápicos tradicionais são aqueles, elaborados a partir de plantas medicinais de uso alicerçado na tradição popular, sem evidências conhecidas ou informações sobre, riscos potenciais à saúde do usuário, cuja eficácia é validada através de levantamentos etnofarmacológicos e de utilização, documentações tecnocientíficas ou publicações indexadas.

Plantas têm sido tradicionalmente usadas por populações de todos os continentes no controle de diversas doenças e pragas. O mercado atual de fitofármacos e fitoterápicos é da ordem de US\$ 9 a 11 bilhões/ano, sendo que mais de 13.000 plantas são mundialmente usadas como fármacos ou fonte de fármacos (SIMÕES *et al*, 2000).

O Brasil se configura como o país com maior diversidade genética vegetal do mundo, contando com mais de 55 mil espécies catalogadas de um total estimado

entre 350 mil e 550 mil espécies, a maioria destas ainda não explorada cientificamente. Para caracterizar a importância da área de fitoterápicos a Organização mundial da Saúde (OMS) estima que de 70% a 80% da população mundial fazem uso de plantas ou seus produtos em benefício próprio, um mercado que envolve de 9 a 11 milhões de dólares anuais (GUERRA & NODARI, 2000).

Segundo ROBBERS e TYLER, (1999) a venda de medicamentos fitoterápicos aumentou consideravelmente nos últimos 10 anos em países industrializados. Esta tendência de crescimento do emprego de medicamentos fitoterápicos para o tratamento de inúmeras doenças é resultado de fatores, como: o surgimento de novas doenças ainda sem tratamento apropriado; a convicção que remédios fitoterápicos são inócuos, em contraste com drogas convencionais; a idéia de que o que é natural pode ser melhor; a atenção especial que movimentos ecológicos dão a medicamentos fitoterápicos em países Ocidentais; e a convicção que certos medicamentos fitoterápicos são naturalmente superiores a drogas sintéticas.

A pesquisa fitoquímica tem por objetivo conhecer os constituintes químicos de espécies vegetais ou avaliar a sua presença. Quando não se dispõe de estudos químicos sobre a espécie de interesse, a análise fitoquímica preliminar pode indicar os grupos de metabólitos secundários relevantes na mesma. Caso o interesse esteja restrito a uma classe específica de constituintes ou às substâncias responsáveis por uma certa atividade biológica, a investigação deverá ser direcionada para o isolamento e a elucidação estrutural das mesmas (SIMÕES *et al*,2000).

Dentre as inúmeras plantas com atividade terapêutica comprovada destacamos a carqueja (*Baccharis trimera* Less), uma planta nativa da América do Sul, de fácil cultivo e característica da região sul do Brasil.

3.10. CARQUEJA

Originária da América do Sul, provavelmente dos Andes peruanos, esta planta cresce em terrenos altos, solos rochosos, pradarias e em campos arenosos do sul do Brasil, do Paraguai, do Uruguai e da Argentina.

As plantas do gênero *Baccharis*, pertencentes à família das Compostas, são encontradas numa ampla variedade de espécies muito estudadas do ponto de vista fitoquímico. Em decorrência do elevado número de espécies e de certas

semelhanças entre elas, é comum a utilização indistinta de algumas, na medicina popular, sob o nome de carqueja. Entre elas podemos citar a *B.retusa* DC, a *B.articulata* (Lam) Pers e a *B.genistelloides* atualmente denominada *B.trimera*. (GAMBERINI,1996).

Várias utilidades farmacoterapêuticas são atribuídas a planta florida. É considerada tônica, amarga, estomacal, antidiarréica, útil nas obstruções do fígado e cálculos biliares, anti-helmíntica, anti-reumática, usada como sudorífero em febres ligeiras, assim como na anemia, enfermidades da bexiga, rins, má circulação do sangue e diabetes. É dito que a carqueja também presta bons serviços em casos de gota, feridas, chagas veneras e mesmo em casos de hanseníase. Para estes fins, além de tomar-se o chá, como é comumente usada, também são feitas abluções (banhos corporais), com um decocto forte da planta, sobre as partes afetadas. As carquejas também são conhecidas por darem bons resultados em casos de angina e inflamações de garganta, casos em que se fazem gargarejos com o decocto, além de serem referidos seus efeitos contra tosse, gripe, bronquite, traqueite e pneumonia (GAMBERINI,1996).

O óleo essencial de algumas espécies de *Baccharis* é obtido em escala industrial no sul do Brasil. O valor comercial desses óleos parece variar em função do teor de nerolidol e acetato de carquejila, embora seus constituintes majoritários mais constantes sejam o carquejol e o acetato de carquejila. No óleo essencial obtido de várias espécies de *Baccharis* colhidas no estado de Santa Catarina, constatou-se a presença de nopineno (β -pineno), carquejol (orto-1(7),5,8-mentatrieno-3-o), acetato de carquejila, sesquiterpenos bi e tri-cíclicos e álcoois sesquiterpênicos (SOUSA *et al*, 1991).

Do ponto de vista fitoquímico, apesar de não mais que 15 % das espécies do gênero *Baccharis* terem sido estudadas, quanto a sua composição micromolecular, pode-se observar que o gênero é caracterizado pelo acúmulo de sesquiterpenos, diterpenos, triterpenos e flavonóides (MOREIRA *et al*, 2003).

A Tabela 2 mostra alguns componentes químicos já identificados na *Baccharis trimera* (Less) (*) e suas referências.

Tabela 2: Componentes isolados das partes aéreas da *Baccharis trimera* Less.

Componentes isolados	Referência
Flavonóides: quercetina; 3-O-metilquercetina; luteolina; nepetina (eupafolina); apigenina; hispidulina; eupatorina; 7,4-dimetilapigenina; acacetina; genkwanina; 3,4-dimetiluteolina.	Herz et al, 1977; Arriaga-Giner et al, 1982; Soicke e Leng-Peschlow, 1987; Zdero et al, 1989;
Diterpenóides: trans-clerodanos e clerodanos.	Petrovick e Melo, 1990.
α - e β -pinenos; canfeno; carquejol; acetato de carquejila; ledol; lactonas diterpênicas; diterpenos tipo neo-clerodanos e ent-clerodanos.	Vichnewski, 1976; Santos Filho et al, 1980; Sousa et al, 1991; Kuroyanagi et al, 1993.
1-triacontanol; diterpeno: ácido kam-16-en-19 β -oico	Mendez e Rosquete, 1980.
Compostos poliacetilênicos	Bohlmenn e Zdero, 1970.
Terpenóides: lupeol e α -espinasterol; 3-o-acetato de pinobansksin; ácido 15-hidróxi-ent-ladb-8(17)-em-19-oico.	Jakupovic e King, 1986.
Alcanos; Esteróis e Triterpenos	Lopez et al, 1985

* GAMBERINI *et al* (1991).

A atividade terapêutica de compostos presentes na carqueja (*Baccharis trimera* Less), esta diretamente relacionado com a presença de determinados compostos, como, lactona diterpênica, flavona, flavonóides (quercetina, luteolina, neoptina, apigenina, hispidulina), ent-clerodanos, neo-clerodanos, carquejol, acetato de carquejila, canfeno, α -pineno, β -pineno (PETROVICK e MELLO, 2000; SOIKE e PESCHLOW, 1986; SANTOS FILHO *et al*, 1980).

A Figura 3, mostra a foto de plantas do gênero *Baccharis*, conhecidas como carqueja. Estas plantas são arbustos lenhosos de grande diversidade morfológica pertencentes à família Asteracea, no Brasil existem cerca de 120 espécies de *Baccharis* (MOREIRA *et al*, 2003).



**Figura 3: Foto da carqueja (Carqueja. Disponível em:
<http://histoeplmed.2x.com.br/carqueja.htm>)**

3.11. PROPRIEDADES DARMACOLÓGICAS DA CARQUEJA (*Baccharis trimera* Less)

GAMBERINI *et al* (1991), estudaram a atividade do extrato aquoso de *B. triptera* (*B. trimera*) para ação farmacológica em problemas gastrointestinais. Foram avaliadas no trânsito intestinais, mudanças na secreção gástrica (volume pH e acidez total) e proteção contra úlcera gástrica aguda. Os resultados de ensaios biológicos, na opinião dos autores, justificam o uso popular da carqueja como antiespasmódico, provavelmente devido a um mecanismo atropínico. Além disso, também foi observada uma inibição de secreção gástrica em uma indicação de atividades antiácida, antidispeptica e antiúlcera.

Flavonóides isolados do extrato obtido das partes aéreas da *B. trimera*, emprego do solvente o acetato de etila, apresentam atividade anti-hepatotóxica em camundongos intoxicados com faloidina, toxina obtida do fungo *Amanita phalloides* Phoeb. A administração dos flavonóides da carqueja aumentou a sobrevivência dos camundongos de 25 a 100%. A eficácia do extrato bruto foi explicada principalmente pela presença destes flavonóides isolados da planta (SOIKE e LENG 1986).

Em uma pesquisa sobre os efeitos anti-inflamatórios de 3 espécies do gênero *Baccharis*, as espécies *B.articulata* e *B.crispa* não mostraram atividade significativa. No entanto a *B.trimera* produziu uma inibição marcante de edema em ratos (GENE, 1996). A administração intraperitoneal de uma fração butanólica obtida a partir do extrato aquoso da carqueja inibiu o edema induzido por estes agentes flogísticos. Tanto o extrato aquoso como a fração butanólica, administrados em camundongos por via oral e interperitoneal respectivamente reduziram o número de contrações abdominais induzidas por ácido acético 0,8% (GENE, 1996; GAMBERINI, 1996).

O extrato aquoso obtido das partes aéreas da planta, reduziu o trânsito intestinal de camundongos, e causou o relaxamento da musculatura lisa intestinal, de forma concentração-dependente, em preparações isoladas de jejuno de rato pré-contraídas por acetilcolina, efeitos que poderiam caracterizar a ação antidiarréia preconizada pela população (GAMBERINI, 1996).

O tratamento de ratos com extrato aquoso (1g/kg via oral) produziu hipotensão de 10 mmHg após 10 dias por bloqueamento do influxo de cálcio através de canais dependentes de voltagem em músculo cardíaco, em músculos lisos vasculares e não vasculares. Provavelmente o efeito hipotensor produzido pelo extrato aquoso da planta está relacionado a esse efeito vasodilatador (GAMBERINI, 1996).

SANTOS FILHO *et al* (1980) observaram que do extrato obtido com acetato de etila das partes aéreas da *B.trimera*, foram isolados uma lactona diterpênica e uma flavona que apresentaram atividade moluscicida em *Biomphalaria glabrata*, que é o hospederio intermediário de *Schistosoma mansoni*, o trematódeo causador da esquistossomose.

Os vapores de carquejol um dos principais constituintes químicos isolados das partes aéreas da *Baccharis trimera* Less, quando inalado em grande volume, são irritantes para as mucosas ocular e nasal. Experiências efetuadas em camundongos e em ratos, tendo o carquejol em solução de óleo de oliva, permitiram concluir que para esses animais, seja por via oral ou intraperitoneal, o carquejol tem uma toxicidade baixa. Em doses fracas provoca efeito narcótico efêmero e inconstante assim como diminuição da atividade motora (SOUSA *et al*, 1991).

Baseado nas informações fitoquímicas e toxicológicas da *Baccharis trimera*, conforme descrito nos trabalhos acima citados mostra a importância comercial, do óleo de carqueja principalmente devido, ao seu teor de nerolidol e acetato de

carquejila, além da presença de outros compostos com comprovado efeito fitoterápico, muito utilizados na medicina popular. Surge então o interesse do estudo da extração do óleo de carqueja através de técnicas alternativas, como a extração supercrítica, com vias de comparar seus resultados, em termos de rendimento e características dos extratos, com os produtos obtidos por técnicas bem estabelecidas.

Uma vez que esta técnica apresenta flexibilidade e facilidade de manipulação das condições de processo e conseqüentemente possível variação na composição dos extratos em termos qualitativos e quantitativo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados e descritos os materiais e métodos utilizados para determinação dos parâmetros de processo para a operação de extração supercrítica do óleo de carqueja (*Baccharis trimera* Less).

Inicialmente foram realizados testes preliminares com o objetivo de determinar as condições de operação em função do rendimento global de óleo (X_0), tamanho de partícula, curvas de extração e tempo estático (TE).

A seguir foram realizados experimentos para determinação do rendimento global de extração (X_0) propriamente dito, sendo este um importante parâmetro de processo pois, através do estudo da quantidade total de óleo extraível do material sólido é possível obter-se informações sobre a cinética do processo de ESC de matrizes de origem vegetal. Nesta etapa também foram realizados experimentos para avaliação da curvas de extração em função da solubilidade do sistema óleo de carqueja + CO₂, e para verificação do efeito da vazão. Os três parâmetros determinados nesta etapa serão, posteriormente, aplicados no modelo de transferência de massa apresentado por SOVOVÁ (1994).

Paralelamente foram realizadas extrações convencionais do óleo de carqueja a fim de verificar a influência do método de extração utilizado, no rendimento e na composição dos extratos.

Para finalizar foram realizadas análises dos compostos presentes nos diferentes extratos obtidos tanto na ESC quanto na extração convencional, através das técnicas de cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM) com a finalidade de identificar e quantificar os compostos presentes nas diferentes frações de óleo de carqueja.

Os experimentos de extração foram realizados no LATESC – Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica, localizado nas dependências do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.1. PREPARO DA AMOSTRA

A matéria-prima (Carqueja) utilizada para extração do óleo através da técnica de extração com fluido a alta pressão foi doada pelo Laboratório Industrial Vida e Saúde Ltda, localizado na cidade de Chapecó – SC, Brasil.

Produto: Carqueja;

Código: MP4004;

Parte utilizada: Talos e folhas;

Embalagem: 15 kg;

Colheita (Mês/Ano): 14/10/2002;

Validade: 14/10/2004.

A carqueja seca e rasurada foi submetida à trituração em liquidificador. As amostras foram trituradas por cerca de 10 segundos até que o tamanho de partícula desejado fosse alcançado. Após esta etapa as amostras moídas foram separadas em diferentes tamanhos de partícula empregando-se peneiras de Tyler 30, 32 e 48 a fim de classificar a amostra. As amostras utilizadas para extração do óleo de carqueja foram retidas na peneira de Tyler 48 e fundo, baseado em resultados preliminar explicados no item 5.1.

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. Unidade de Extração

Para obtenção do óleo de carqueja foram utilizadas duas unidades de extração supercrítica que operam em modo dinâmico de extração e com leito fixo de partículas. Os resultados preliminares e os dados de solubilidade foram realizados na unidade de extração supercrítica que opera com pressão máxima de 250 bar e vazões na ordem de 0,5 g/min a 5 g/min. Os valores de rendimento global de óleo de carqueja (X_0) e as curvas de extração foram obtidos no segundo equipamento, com capacidade para operar com pressões de até 500 bar e altas vazões de solvente, entre 1,6 g/min e 41,6g/min. A seguir é apresentada a descrição detalhada das unidades de extração de alta pressão empregadas neste estudo.

4.2.1.1. Equipamento 1

O equipamento constitui-se de um cilindro de CO₂ (reservatório) com sifão pescador que alimenta um tanque pulmão de aço inox de 200 cm³ (Suprilab, São Paulo), onde é conectada uma válvula de três vias (VTV) com o dispositivo de segurança. Este tanque é provido de uma camisa de PVC para o resfriamento através de um banho termostático (Microquímica, modelo MQBTZ99-20, Florianópolis) cuja temperatura programada para 1°C, garante o estado líquido do solvente antes do seu bombeamento. O pulmão ainda possui um manômetro para o controle da pressão com precisão de 0,5% (IOPE, 01221-40-2). Através de uma válvula globo (VG) é possível a passagem do solvente para bomba (Constametric, modelo 3200 P/F, EUA), que opera no modo de pressão constante fornecendo uma vazão de solvente adequada, normalmente entre 1 e 6 mL/min. A tubulação que liga a bomba ao extrator é mantida submersa em um banho termostático (Microquímica, modelo MQBTZ99-20, Florianópolis) programado para manter constante a temperatura de operação. Este banho também é responsável por manter constante a temperatura do extrator. O extrator constitui-se de um cilindro de aço inoxidável encamisado de 40 cm de comprimento, 2,1 cm de diâmetro interno, volume de 138,5 mL e extremidades rosqueadas, onde é formado o leito fio de partículas. Na saída do extrator é conectada uma válvula micrométrica (VM) (Autoclave Engineer, modelo 30VRMM4812-316SS, EUA), onde ocorre a despressurização da mistura soluto/solvente, e sua conseqüente separação. Para garantir que os compostos extraídos da matriz vegetal não se acumulem na linha de extração, coloca-se uma fita de aquecimento ao redor da VM a fim de evitar o congelamento da mesma, devido à drástica redução da pressão (mudança de estado físico do solvente de fluído supercrítico para vapor). A temperatura da VM é controlada por um termostato mantido a 180°C, esta temperatura foi definida com base na composição do extrato que contém compostos de alto peso molecular, apresentando temperaturas de fusão elevadas. Após a válvula micrométrica o extrato obtido é coletado em frascos de vidro de cor âmbar conectando os frascos coletores se encontra um bolhomêtro, onde são realizadas as medidas de vazão de solvente, mediante o deslocamento de coluna de líquido, conforme descrito por JOCHMANN, 2000. A Figura 4 mostra a foto do equipamento 1 e a Figura 5 mostra o esquema referente à unidade de extração 1.



Figura 4: Foto da unidade de extração 1.

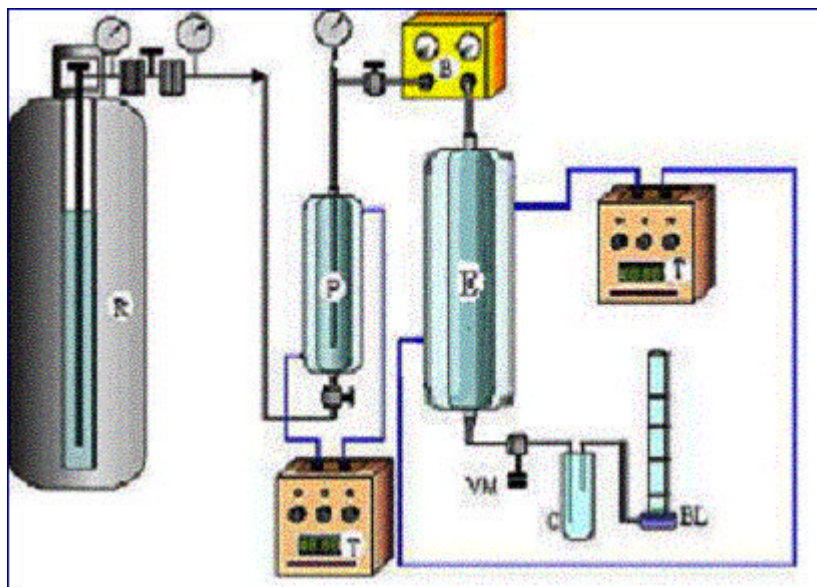


Figura 5: Esquema da unidade de extração 1

R - Reservatório de solvente

B - Bomba ou compressor

T - Banho termostático

E – Extrator

BL – Bolhômetro

P – Tanque pulmão

4.2.1.2. Equipamento 2

O segundo equipamento constitui-se de um cilindro de CO₂ (reservatório) com 99.9% de pureza (White Martins, Brasil) equipado com vara pescadora que alimenta diretamente a linha de extração. A tubulação que liga a bomba ao extrator é mantida submersa em um banho termostático ((Microquímica, modelo MQBTZ99-20, Florianópolis) programado para manter constante a temperatura de operação. O extrator constiu-se de um cilindro de aço inox encamisado de 33.5 cm de comprimento, 10.21 mm de raio, volume de 100 mL e extremidades rosqueadas. A temperatura do extrator é mantida constante através de um banho termostático (Thermo Haake, DC30-B30). O extrator é diretamente conectado a um primeiro separador que contém um ciclone. Na saída do primeiro separador é conectada uma válvula micrométrica (VM) para coleta de amostra. Também faz parte do sistema um segundo separador que contém outra válvula micrométrica (VM) que possibilita a coleta de amostras em condições diferentes do primeiro separador. O rotâmetro (medidor de vazão) (ABB Automation Products 10 A 61) permite o fluxo de solvente de 0.1 a 2.5 kg/h. A Figura 6 mostra a foto do equipamento 2 e a Figura 5 mostra o esquema referente a unidade de extração 2.



Figura 6: Foto da unidade de extração 2.

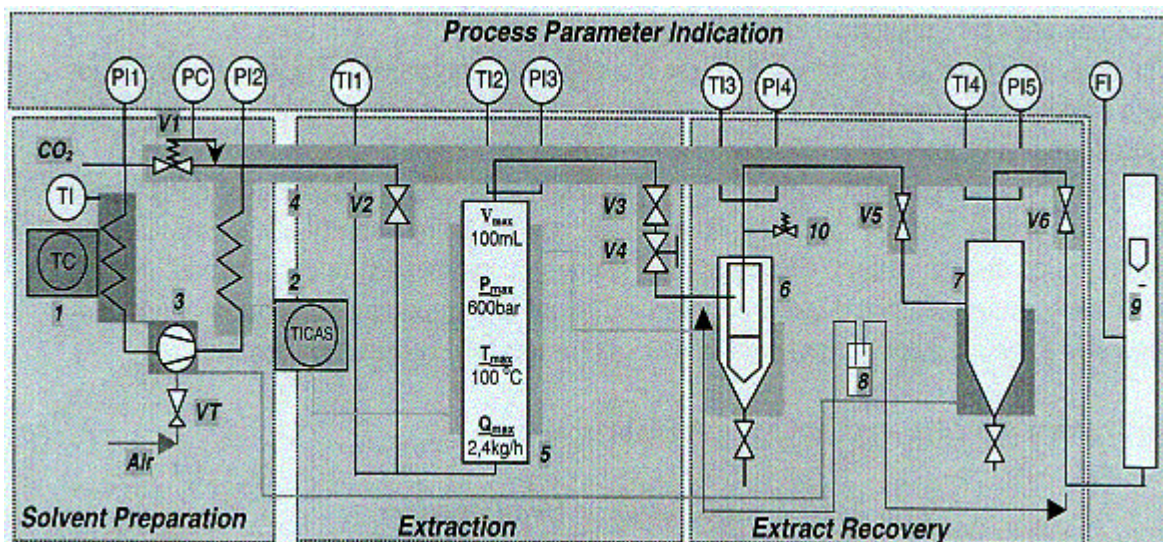


Figura 7: Esquema da unidade de extração 2

VT – válvula de controle da frequência da bomba

V1 – Válvula reguladora de pressão

V2 – Válvula da entrada do extrator (Autoclave valve 10V2071 Maximator Cat No 3710.0104)

V3 – Válvula da saída do extrator (Sitec Shutoff valve 710.3010)

V4 – Microválvula (controla a velocidade de escoamento) (Sitec Microvalve 710.3012)

V5 – Válvula reguladora de pressão do ciclone (Regulation valves SS - 3NR4)

V6 – Válvula reguladora de pressão do separador

PI1 – Manômetro de controle do cilindro (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)

PI2 – Manômetro de controle da bomba (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)

PI3 – Manômetro de controle do extrator (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)

PI4 – Manômetro de controle do ciclone (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)

PI5 - Manômetro de controle do separador (WIKA do Brasil, PI: Cat 233.50.10)

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULA

A caracterização do leito de partículas representada pela determinação das características físicas das partículas e do leito de sólidos é necessária para a avaliação das propriedades de transporte, como a porosidade do leito e a densidade de sólido, utilizadas na modelagem matemática das curvas de extração.

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma amostra de carqueja moída, preparada conforme descrito no item 4.1, foi submetida à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para determinação do diâmetro médio de partículas. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), através de um microscópio eletrônico de varredura (PHILIPS, modelo XL 30).

A análise consiste em depositar a amostra em um suporte para posteriormente ser recoberta com ouro em uma célula de vácuo. Após esse procedimento a amostra é então colocada no microscópio onde sofre a incidência de um feixe de elétrons de intensidade variada fazendo com que a amostra tenha sua superfície micrografada (JOCHMANN, 2000).

O diâmetro médio das partículas da amostra analisada na MEV foi determinado utilizando o software Size Meter (LCP/ENQ/UFSC, Florianópolis). Através deste programa são calculados o diâmetro máximo e diâmetro mínimo das partículas, é determinado o diâmetro de uma esfera equivalente, para cada amostra, apresentando os valores médios, com os desvios correspondentes.

4.3.2. Densidade Real da Carqueja/ Densidade Aparente do Leito

A densidade real da carqueja moída (d_r) foi determinada usando picnometria com gás Hélio, através do equipamento Ultrapycnometer 1000 da Quantachrome. Esta foi realizada pelo Laboratório de Materiais Particulados da Universidade de São Carlos – UFScar (São Carlos, São Paulo)

A densidade aparente (d_a) do leito de partículas foi calculada através da massa de carqueja utilizada nas extrações em relação ao volume da célula extratora em g/cm^3 .

$$d_a = \frac{\text{massa de carqueja}}{\text{volume do leito}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

4.3.3. Porosidade total do leito e partículas

Para formar o leito fixo de partículas foi utilizada carqueja moída (mesh 48 e fundo) com uma massa igual a 36 g, utilizada para empacotar o leito. A porosidade total do leito (ϵ) foi calculada usando a densidade real das partículas e a densidade aparente do leito, conforme a equação 4.2.

$$e = 1 - \frac{da}{dr} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

4.4. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO SOLVENTE

A densidade do dióxido de carbono (CO₂), empregado como solvente supercrítico, foi determinada, para as condições operacionais e ambientais, através da equação de ANGUS *et al*, 1976, baseada em dados experimentais. Estes dados experimentais são necessários para aplicação do modelo de transferência de massa descrito por SOVOVÁ, e para avaliar a influência da temperatura e da pressão na variação da densidade do solvente.

4.5. CURVA DE EXTRAÇÃO

As curvas de extração do óleo de carqueja com o CO₂ supercrítico foram obtidas com o emprego do método dinâmico de extração, conforme citado no item 3.5. Estas curvas foram construídas com a massa de óleo de carqueja coletada em função do tempo de extração e representam as diferentes etapas do processo, desde a etapa de taxa constante de extração (CER) até a etapa de taxa decrescente de extração (FER). As curvas de extração foram obtidas com diferentes finalidades. Inicialmente foram feitas curvas de extração em diferentes condições de operação para definição das condições de operação como vazão de solvente, diâmetro de partícula, massa de soluto e tempo de extração, para a obtenção do rendimento global de óleo (X₀), conforme item 5.1. A seguir foram obtidas curvas de extração que representam as diferentes etapas do processo de extração e que foram utilizadas para aplicação do modelo de transferência de massa descrito por SOVOVÁ (1994). Finalmente a curva de extração foi obtida, através da representação gráfica da massa acumulada de óleo de carqueja versus massa de solvente utilizado. A concentração de equilíbrio ou valores de solubilidade para a condição de temperatura e de pressão foi determinada considerando-se a etapa de taxa constante de extração (T_{CER}) da curva experimental, conforme item 5.6.

Para interpretação das curvas de extração e aplicação de modelos de transferência de massa, como o descrito por SOVOVÁ (1994). As equações do modelo são apresentadas no Anexo V e para sua aplicação é necessário o conhecimento dos parâmetros de processo como (YODA, 2001):

- M_{CER} : taxa de extração no período CER;
- Y_{CER} : razão mássica do soluto na fase supercrítica na saída da coluna (etapa CER);
- T_{CER} : duração da etapa de taxa constante de extração (segundos);
- R_{CER} : rendimento em extrato na etapa de taxa constante de extração (%massa);
- R_{total} : rendimento total em extrato (%massa);
- Q_{CO_2} : vazão média do solvente para o período CER.

Tais parâmetros podem ser obtidos pelo ajuste simultâneo de duas retas a curva típica de extração como a apresentada na Figura 1. Este ajuste é realizado pelo método spline com o auxílio do pacote estatístico SAS System for Windows – versão 8.2 (SAS Institute Inc., Cary, NC, EUA). As retas devem ser ajustadas de forma a representar o comportamento da curva global de extração. A reta 1 descreve o período CER e a reta 2 a etapa FER pela interseção das retas 1 e 2 obtêm-se o parâmetro T_{cer} . O parâmetro M_{cer} é o valor da tangente da reta 1 e a partir do mesmo, obtêm-se o valor de Y_{cer} através da Equação 4.3. O rendimento total de extrato foi calculado através da massa total de óleo de carqueja obtida nas extrações, em relação a massa de carqueja que forma o leito fixo de partículas. A vazão média do solvente (Q_{CO_2}) foi determinada experimentalmente (bolhômetro no equipamento 1 e rotâmetro no equipamento 2).

$$Y_{cer} = \frac{M_{cer}}{Q_{CO_2}} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Para obtenção das curvas de extração do óleo de carqueja utilizadas na aplicação do modelo de transferência de massa descrito por SOVOVÁ (1994) foram realizados três experimentos, em diferentes condições de temperatura, pressão e vazão. A Tabela 3 mostra as condições operacionais utilizadas para determinação das curvas de extração.

Tabela 3: Condições de operação para determinação das curvas de extração utilizadas para aplicação do modelo de transferência de massa de SOVOVÁ (1994).

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	\tilde{n}_{CO_2} (g/cm ³)*	Vazão (g/min)
40°C	150	0,781	3,33
40°C	230	0,865	6,66
40°C	300	0,910	8,33

4.6. DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO TOTAL DE ÓLEO (X_0)

O rendimento global de extração (X_0) indica a quantidade de óleo presente na matriz sólida (carqueja) possível de ser extraída pelo solvente nas condições estabelecidas de temperatura e pressão. Para que os valores de X_0 sejam válidos e reprodutíveis é preciso especificar uma metodologia para execução dos experimentos. Desta forma, foram realizados testes preliminares para determinação das condições de operação (temperatura, pressão, vazão de solvente, tempo de extração, massa de carqueja utilizada para formar o leito de sólidos e o diâmetro de partícula), necessárias para determinação dos valores de X_0 . Esta avaliação foi baseada no comportamento das curvas de extração do óleo de carqueja, obtidas conforme descrito no item 4.5.

O rendimento global no solvente supercrítico de óleo de carqueja, foi determinado para várias condições de processo. As temperaturas de operação foram de 30 e 40 °C e pressões variando de 100 a 300 bar. A vazão de solvente foi de $3,33 \pm 0,025$ g/min e o tempo total das extrações foi fixado em de 6 horas conforme descrito no item 5.1. As extrações foram realizadas em triplicata para verificação da reprodutibilidade dos resultados e o valor final de X_0 foi obtido com a média dos valores experimentais.

4.7. EXTRAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO

Para estabelecer a eficiência da tecnologia supercrítica em relação aos processos convencionais, a extração do óleo de carqueja foi comparada com a extração com solvente orgânico em termos de rendimento e perfil de composição do extrato.

Para a extração convencional foram selecionados os seguintes solventes orgânicos: hexano, diclorometano, acetato de etila, que apresentam valores de polaridade crescente de 0,0 < 3,4 < 4,3, respectivamente. As características do solvente como polaridade e afinidade pelo soluto vão definir a seletividade do processo. Propriedade fundamental para o estudo da eficiência das extrações. A Figura 8 mostra o fluxograma do processo de extração com solventes orgânicos, realizado mediante a maceração a frio. Esta extração também foi realizada no Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica.

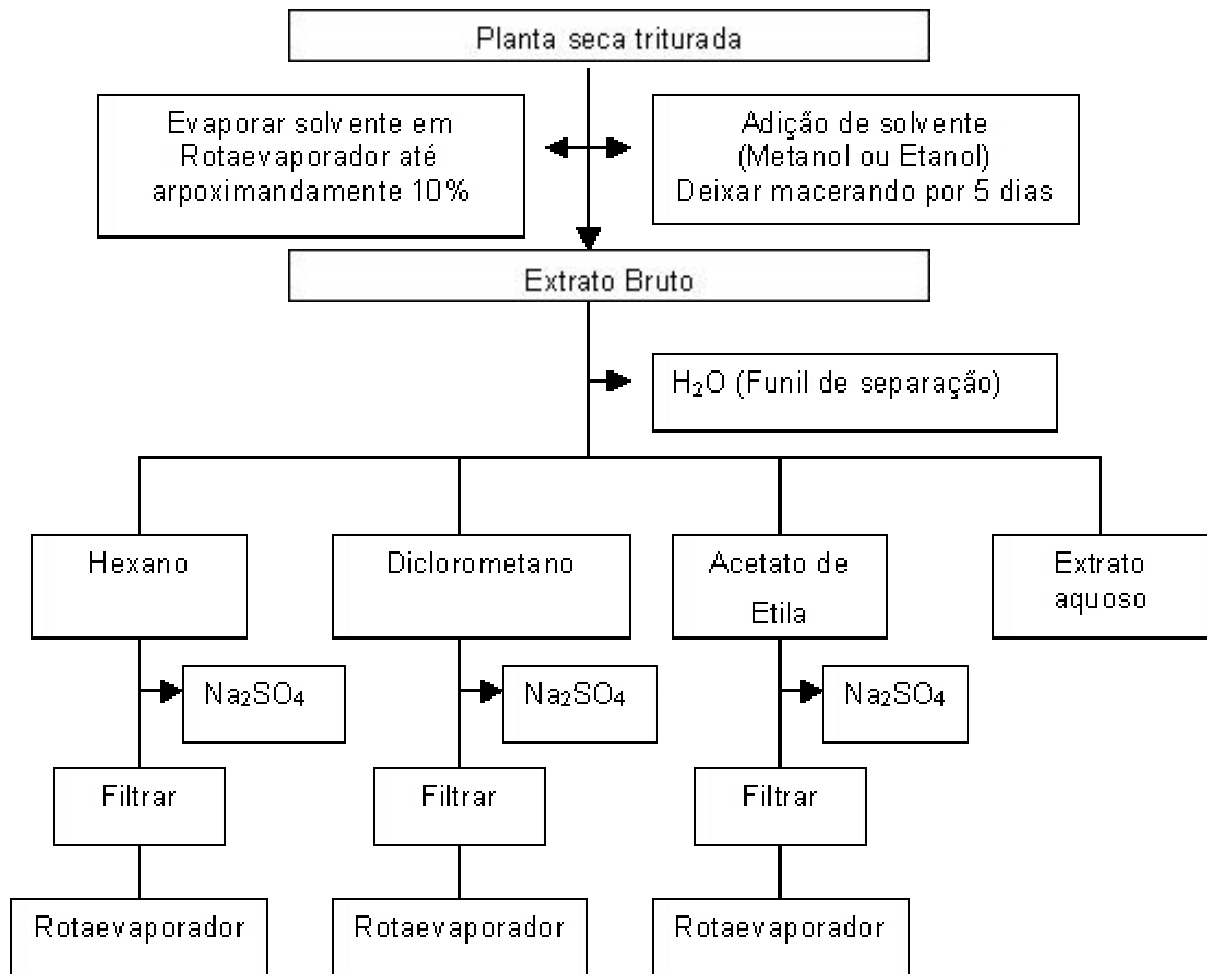


Figura 8: Fluxograma da extração convencional

Inicialmente a matriz vegetal seca (100g) foi macerada em 400g de etanol durante 5 dias, após esta etapa, o extrato alcoólico foi filtrado, este foi concentrado em rotaevaporador até 10% de volume. Acrescentou-se ao extrato alcoólico concentrado 10% de volume de água e então novamente concentrou-se em rotaevaporador para retirada do etanol do extrato hidroalcoólico. O extrato resultante foi misturado a um volume de hexano até que a mistura ficasse com uma coloração branca. Esta mistura foi concentrada a evaporação do hexano, então foi adicionado ao extrato sulfato de sódio anidro para retirada de vestígios de água e o extrato final foi novamente concentrado. Para os demais solventes, diclorometano e acetato de etila, aplicou-se o mesmo procedimento. No fim da extração com solventes

orgânicos foram obtidos 4 extratos: fração hexano, fração diclorometano, fração acetato de etila e fração aquosa. A comparação entre os rendimentos e a composição dos extratos obtidos nas diferentes frações de solventes orgânicas encontra-se no item 5.

4.8. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS EXTRATOS

Os principais constituintes do óleo de carqueja obtidos mediante extração supercrítica e extração convencional, foram quantificados e identificados através de cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). O cromatográfico gasoso (CG) utilizado para estas análises foi o Shimadzu, modelo CGS 14A, Kyoto, Japão e o CG-EM foi da marca Shimadzu, modelo CGMS, QP2000A. Ambas as análises foram realizadas no Laboratório de Estruturas e Atividade do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

As condições do equipamento adotadas tanto para análise em CG quanto para análise em CG-EM foram as seguintes: temperatura inicial de 40°C; temperatura final de 305°C, com uma taxa de aquecimento de 8°C/min; temperatura do detector foi de 320°C; temperatura do injetor de 280°C; gás carregador hidrogênio; coluna apolar CBP5.

A identificação dos compostos presentes nos extratos foi efetuada mediante análise comparativa dos fragmentogramas dos compostos dos espectros de massas com o banco de dados Standard Reference Data Series of the National Institute of Standard and Technology (NIST).

4.9. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE EXPERIMENTAL

A solubilidade do óleo de carqueja no solvente supercrítico foi determinada experimentalmente através do ajuste simultâneo de duas retas as curvas de extração utilizando o pacote estatístico SAS for Windows – versão 8.5 (SAS Institute Inc., Cary, NC, EUA). Foi determinada a inclinação da reta ajustada no período de taxa constante de extração (CER), onde a massa de soluto obtido é constante com o

tempo. Esta inclinação corresponde ao valor de Y_{cer} é equivalente ao valor de Y^* , para a condição de temperatura e pressão específica quando o solvente esta saturado com o soluto. A vazão utilizada para determinação da solubilidade experimental foi baseada no estudo feito por DANIELSKI (2002), que definiu a faixa de 0,9 g/min à 1,2 g/min para a solubilidade de oleoresinas em CO_2 supercrítico, garantindo assim o tempo de contato entre as fases, necessário para alcançar o equilíbrio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. TESTES PRELIMINARES

Para definição das condições de operação adequadas na extração do óleo de carqueja com fluido supercrítico (FSC) para determinação do rendimento global de extrato (X_0), foram realizados testes preliminares. Inicialmente determinou-se o tamanho de partícula com base nos dados de rendimento obtidos das extrações realizadas a 40°C e 230 bar. Foram efetuadas duas extrações nesta condição variando-se apenas o tamanho de partícula. No primeiro foi utilizada a fração de matriz vegetal retida na peneira de mesh 32 e no segundo experimento foi utilizada a fração que apresentou uma granulometria entre mesh 32 e mesh 48 mais fundo, sendo esta fração de matriz vegetal a que apresentou o maior rendimento em óleo de carqueja. Além do maior rendimento, a granulometria obtida com partículas de mesh 48 e fundo permitiu a reprodutibilidade do empacotamento do leito, sendo necessárias 36 gramas de carqueja moída para formar o leito fixo de partículas. Com base nestes resultados a condição para a formação do leito de partículas em todos os experimentos deste estudo foi definido pelo uso da fração de carqueja moída retida na peneira de mesh 48 e fundo, com diâmetro médio de partícula de 0,225 mm (de acordo com a metodologia descrita no item 4).

A influência do tempo estático (TE) também foi avaliada, efetuou-se um experimento a 40°C e 230 bar com TE de 3 horas e nas mesmas condições foram realizados experimentos sem TE, observou-se que a utilização de 3 horas de contato entre a fase sólida e a fase solvente não influenciou no rendimento final do óleo de carqueja.

Para finalizar, estudou-se a curva de extração que descreve o comportamento da extração à medida que o soluto é extraído. Para avaliação dos mecanismos de transferência de massa considera-se que durante a parte inicial da curva de extração, que representa a taxa constante de extração (T_{CER}) o material sólido esta recoberta pelo soluto (óleo que é extraído inicialmente por convecção. Já na segunda parte que representa o período de taxa decrescente de extração, observa-se que ocorrem falhas na camada superficial do sólido e a extração ocorre através

de convecção e de difusão dentro das partículas sólidas, até passar a ocorrer somente a difusão no interior do sólido. Assim, a Figura 8 mostra a curva de extração obtida a 40°C, 230 bar, 5,55 g/min durante 5 horas de extração. Esta curva apresenta duas retas ajustadas aos valores experimentais obtidas pelo programa SAS. A primeira representa a taxa constante de extração (CER), a segunda representa a taxa decrescente de extração (FER). De acordo com FERREIRA *et al*, (1999) e MONTEIRO *et al*, (1999), o transporte por convecção representa 70% do rendimento total da extração, sendo que 50% é obtido durante a taxa constante de extração. Assim, analisando o comportamento da curva apresentada na Figura 8, consideremos que, para garantir a proximidade da taxa nula de extração (100% do total de soluto no sólido), o tempo de processo foi fixado em 6 horas, para vazões de 3,33 g/min, nos experimentos para determinação do rendimento global de extrato (X_0). De acordo com a literatura, a vazão também é um importante parâmetro de processo, esta interfere diretamente nas interações entre soluto e solvente facilitando ou não a solubilidade dos compostos no fluído supercrítico. Como para obtenção das curvas preliminares de extração foi utilizada a vazão de 5,55 g/min, a fim de garantir a total extração do óleo da matriz sólida definiu-se a vazão de 3,33 g/min como a apropriada.

Com resultado foi definido o tempo total de extração de 6 horas, a vazão de $3,33 \pm 0,025$ g/min, as temperaturas de 40°C e 30°C e as pressões variando num intervalo de 100 a 300 bar como as condições de operação para determinação dos valores de X_0 em função da temperatura e da pressão de operação.

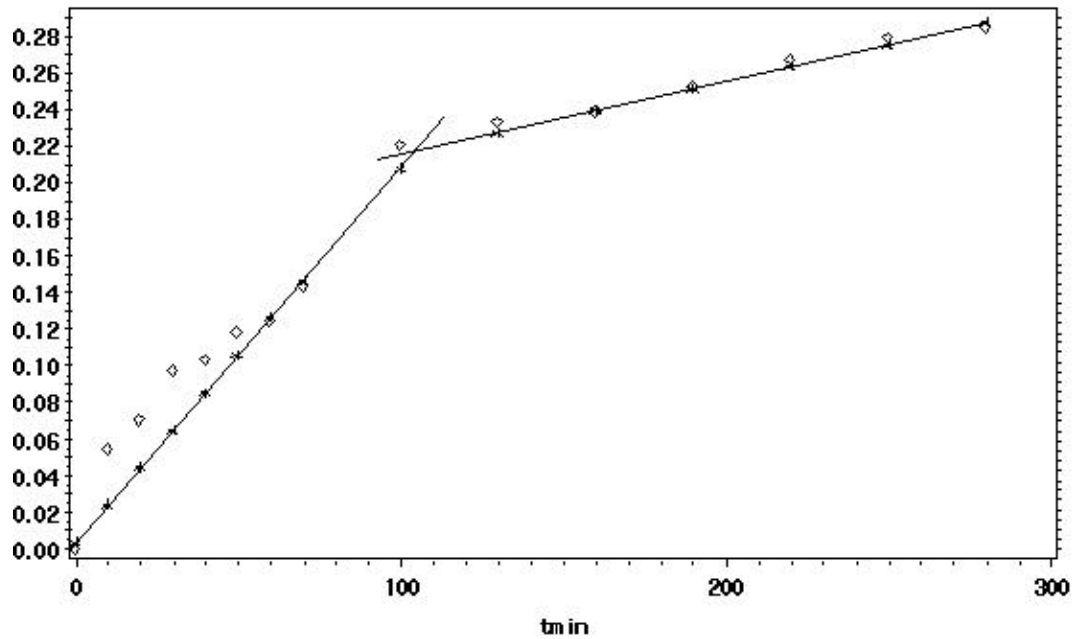


Figura 9: Curva de extração a 40° C, 230 bar, 5,55 g/min (massa acumulada (g) x tempo (min)).

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Uma amostra de carqueja moída conforme item 4, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura para determinação do diâmetro médio de partícula.

A Figura 10 apresenta a micrografia da amostra de carqueja com um aumento de 20 vezes. Pode-se observar que as partículas apresentam grande variação quanto à distribuição de tamanho, desta forma para a determinação do diâmetro de uma esfera equivalente, foram selecionadas a maior quantidade de partículas com forma aproximadamente esférica, a fim de garantir uma amostragem representativa da amostra analisada.



Figura 10: Micrografia de Partículas de carqueja com o aumento de 20 vezes

O diâmetro médio de partícula, para a amostra de carqueja foi medido experimentalmente através de microscopia eletrônica de varredura, a densidade real da carqueja determinada por picnometria à hélio, e a densidade aparente do leito e a porosidade do leito, calculados conforme o item 4.3, estão representados na Tabela 4.

Tabela 4: Caracterização do leito de partículas

Diâmetro médio (mm)	Densidade real (g/cm ³)	Densidade aparente (g/cm ³)	Porosidade do leito (ε)
0,225	1,35	0,36	0,73

Os resultados da Tabela 4 são fundamentais para a avaliação da transferência de massa do processo de extração de óleo de carqueja com CO₂ supercrítico, como apresentado na aplicação do modelo de transferência de massa proposto por SOVOVÁ (1994), como descrito no item 4 e no Anexo V.

5.3. DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO GLOBAL DE ÓLEO (X_0)

O rendimento global de extração (X_0), determinado conforme descrito no item 4, indica o teor de óleo extraível pelo CO_2 , presente na matriz sólida. A avaliação dos resultados de X_0 , obtidos para as diferentes condições de temperatura e pressão, indica o efeito do poder de solubilização do solvente sobre o rendimento do processo.

O processo no qual as moléculas de soluto tornam-se parte da fase supercrítica pode ser descrita pela vaporização, quando as moléculas de soluto passam para fase condensada e expandem ou se solubilizam se apresentarem interações com o solvente. Esta combinação entre vaporização e solubilização caracteriza a natureza intermediária do estado supercrítico, de acordo com Luque de Castro (citado por CARVALHO JUNIOR *et al*, 2003).

O poder de solubilização do CO_2 supercrítico depende da densidade. Região supercrítica, a densidade aumenta com a pressão a temperatura constante e diminui com a temperatura a pressão constante. Embora se saiba que a densidade do CO_2 depende da temperatura e da pressão de operação é necessário conhecer as interações entre o extrato de carqueja + CO_2 para determinar a densidade do sistema. Estas interações podem ser descritas em termos de solubilidade do óleo de carqueja no CO_2 e pela determinação do rendimento global de extrato (CARVALHO JUNIOR *et al*, 2003).

Os valores médios de X_0 são apresentados na Tabela 5 que mostra as respectivas condições de temperatura, pressão, densidade do CO_2 , calculada por ANGUS (1976) e de volume específico de CO_2 .

Tabela 5: Condições experimentais e resultados dos rendimentos obtidos nas extrações.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	\tilde{n}_{CO_2} (g/cm ³)*	Volume específico (cm ³ /gmol)	Rendimento global de óleo(X ₀)
30	100	0,773	56,883	0,860
30	150	0,848	51,337	0,800
30	230	0,911	48,261	0,320
30	250	0,923	47,679	0,810
30	300	0,949	46,368	0,582
40	100	0,629	69,880	0,243
40	150	0,781	48,261	0,480
40	230	0,865	50,820	0,802
40	250	0,880	49,996	0,897
40	300	0,910	48,329	0,720

*ANGUS, (1976)

Sistemas formados por um soluto e um FSC apresentam um comportamento de inversão das isotermas de rendimento. Com esta inversão se obtém a pressão de cruzamento, ou seja, a pressão ao redor da qual as isotermas convergem. Este fenômeno é chamado de retrogradação e representa a influência da pressão de vapor do soluto e do poder de solvatação do solvente, no valor de solubilidade. A pressão de vapor do soluto aumenta com a temperatura, enquanto que o poder de solvatação diminui.

Os valores de X₀ apresentados na Tabela 5 representam a média de experimentos realizados em triplicata.

Analisando os valores de X₀ apresentados na Tabela 5, podemos notar que o rendimento máximo de óleo de carqueja 0,897% foi obtido a 40°C e 250bar, entretando na condição moderada de operação de 30°C e 100 bar, o rendimento global de óleo de carqueja foi de 0,860%, muito próximo ao valor máximo obtido. Através desta análise podemos dizer que o custo para extração supercrítica nas condições de extração de 30°C e 100 bar não é proibitivo.

A Figura 11, mostra a variação do X_0 em função da pressão para as isotermas de 30 e 40°C, e em função da densidade do CO₂, respectivamente.

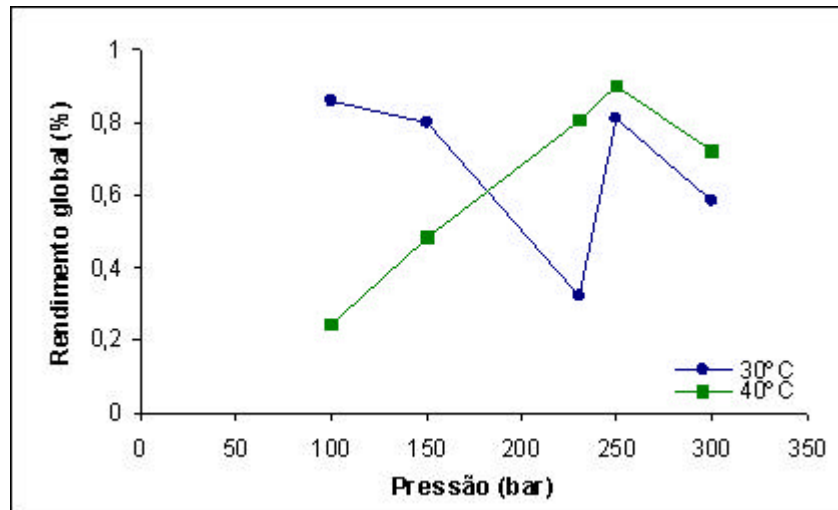


Figura 11: Efeito da temperatura e da pressão na determinação do coeficiente de rendimento global do óleo de carqueja.

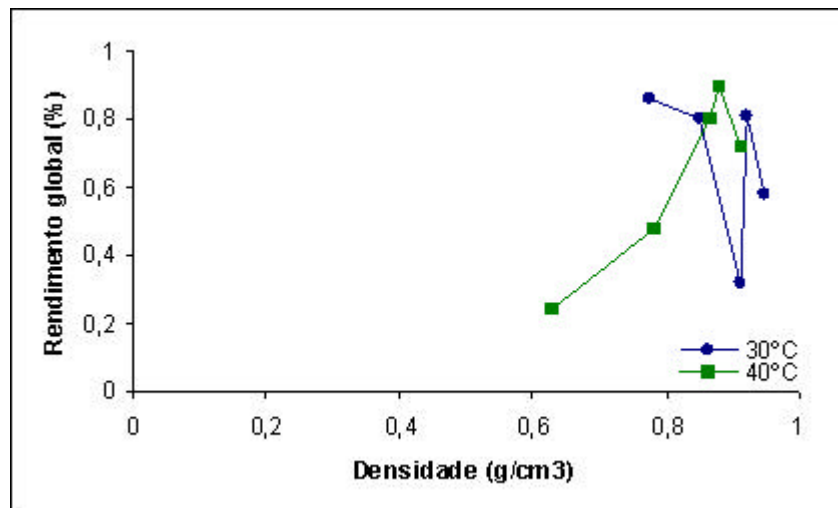


Figura 12: Efeito da densidade do solvente na determinação do rendimento global do óleo de carqueja

Analisando os resultados da Tabela 5 e das Figuras 11 e 12 observa-se que o valor de X_0 é maior na isoterma de 30°C até 170 bar, enquanto que para pressões superiores a isoterma de 40°C apresenta maiores valores de X_0 .

De acordo com a literatura (CARVALHO JUNIOR *et al*, 2003; MOURA *et al*, 2003) sistemas formados por um soluto e um FSC apresentam um comportamento de inversão das pressões de vapor do soluto e do poder de solvatação do solvente, no valor de solubilidade dos compostos no fluído supercrítico, acarretando em um maior ou menor rendimento em óleo. Assim, os resultados experimentais de X_0 para a faixa de temperatura e pressão de estudo indicam que a inversão das isotermas de rendimento deve acontecer nas proximidades de 170 bar.

5.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE CARQUEJA (*Baccharis trimera* Less)

A determinação da composição do óleo de carqueja é uma importante informação para definição das características do sistema estudado. Neste trabalho considera-se o sistema como pseudo-binário, sendo este formado pelo sistema CO₂ + óleo de carqueja.

Com a análise das diferentes amostras obtidas do rendimento global de óleo (X_0), foram realizadas análises cromatográficas de 6 amostras de óleo de carqueja obtidos com CO₂ supercrítico em diferentes condições de processo. As análises mostram o perfil de composição dos extratos obtidos e com estes é possível avaliar a influência da densidade do solvente e tempo de extração na seletividade do soluto.

Os diferentes cromatogramas indicam a área dos picos, que representam os compostos presentes nas diferentes amostras de óleo de carqueja são apresentados no Anexo I.

5.4.1. Identificação dos compostos do Óleo de Carqueja

A Figura 13 mostra o espectro de massa da análise realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), do extrato de carqueja obtido a 40°C e 230 bar, com vazão de 3,33 g/min durante 6 horas de extração.

O fragmentograma individual de cada pico (componente) obtido através da espectrometria de massas, com o bombardeamento de elétrons, foi comparado com uma base de dados para produtos naturais (NIST), permitindo a identificação compostos da mistura (óleo de carqueja). O composto 16 não aparece no cromatograma da Figura 12, mas foi integrado e tem tempo de retenção de 42,13 minutos.

Os componentes identificados presentes no óleo de carqueja são apresentados na Tabela 6, com suas respectivas fórmulas moleculares e massas moleculares. As estruturas químicas dos compostos identificados no óleo de carqueja estão no Anexo II.

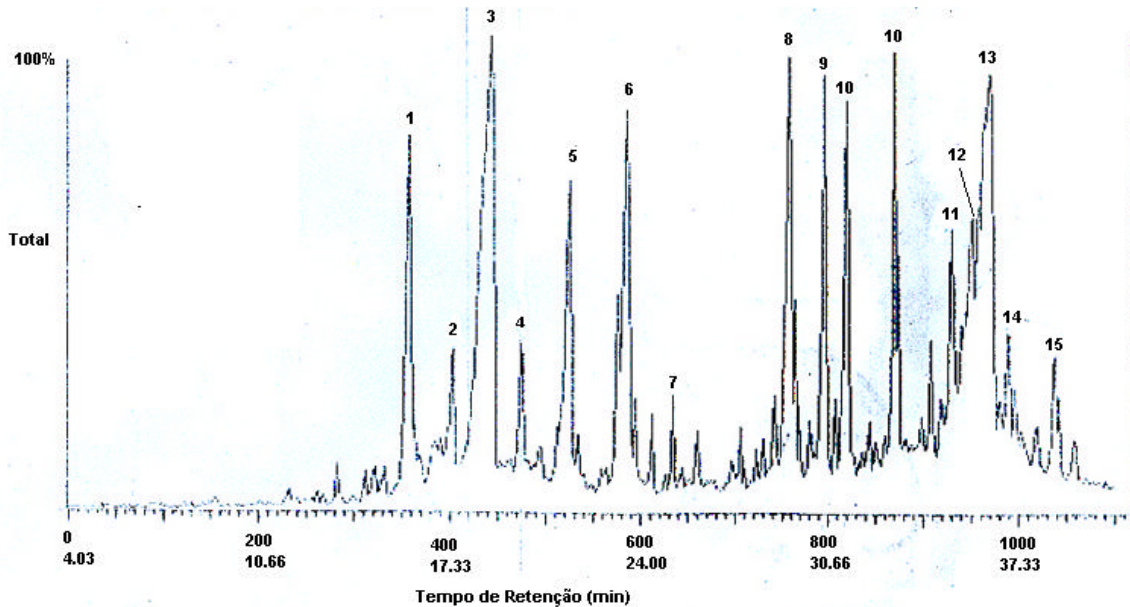


Figura 13: CG-EM obtido para condição de extração de 40° C, 230 bar e 3,33 g/min.

A Tabela 6 mostra a ampla variedade de compostos presentes no óleo de carqueja obtido através da técnica de extração supercrítica. Conforme a literatura foram identificados: sesquiterpenos (pico 1), diésteres terpênicos (pico 4), ácidos graxos (picos 5 e 6), hidrocarbonetos (picos 7 e 10), esteróis (picos 11 e 12), entre outros compostos com complexas fórmulas estruturais e de pesos moleculares variando de 152 a 428 g/gmol.

Tabela 6: Componentes identificados no Óleo de Carqueja.

Resultados e Discussão

Pico	Nome	TR* (min)	Fórmula Molecular	Mol (g/gmol)
1	1R,3Z,9s-4,11,11-Trimethyl-8-methylenebicyclo[7.2.0]undec-3-ene	15,93	C ₁₅ H ₂₄	204
2	Cycloisolongifolene,8-hydroxy-,endo-	17,46	C ₁₅ H ₂₄ O	220
3	5- (phenylsulfone)-1,3,5-dioxazinane	18,83	C ₉ H ₁₁ NO ₄ S	229
4	Pyrano[4,3-b]benzopyran-1,9-dione,5a-methoxy-9a-methyl-3-(1-propenyl)perhydro-	19,83	C ₁₇ H ₂₄ O ₅	308
5	Palmitic acid	21,53	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256
6	Linoleic acid	23,56	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294
7	9-nonadecene	25,16	C ₁₉ H ₃₈	266
8	Bicyclo[2,2,1]heptan-2-one-1,7,7-trimethyl-, (1S),	29,30	C ₁₀ H ₁₆ O	152
9	2,6,10,14-hexadecatetraenoic acid,3,7,11,15-tetramethyl-,ethyl ester	30,53	C ₂₂ H ₃₆ O ₂	332
10	Tricosane	31,33	C ₂₃ H ₄₈	324
11	Chondrillasterol	35,03	C ₂₉ H ₄₈ O	412
12	9,19-Cyclolanost-24-en-3-ol	35,73	C ₃₀ H ₅₀ O	426
13	Não identificado	36,36	-	-
14	D:A-friedooleanan-3-ol	36,96	C ₃₀ H ₅₂ O	428
15	Não identificado	38,60	-	-
16	5,14,23-octadecatrien-14,15-diol	42,13	C ₂₈ H ₅₂ O ₂	420

Entre os principais compostos tentativamente identificados podemos ressaltar os seguintes compostos;

- Composto 4, apresenta composição química relacionada ao carquejol que é um dos constituintes majoritários no óleo de carqueja, de acordo com Bohlman e Zdero, 1969 (citados por GAMBERINI, 1996);

- Composto 8 (camphore), é o composto identificado no óleo de carqueja que apresenta menor peso molecular de 152 g/gmol, é um constituinte volátil do óleo e apresenta conhecida atividade terapêutica como analgésico;

- Composto 5 (ácido palmítico), este é o principal ácido graxo da dieta, constituindo aproximadamente 60% dos mesmos. É muito encontrado em óleos de palma e coco.

- Composto 6 (ácido linoleico), este contribui no tratamento de pressão alta, coágulos sanguíneos, inflamações e em outros tipos de funções orgânicas, além de manter os níveis adequados de colesterol no organismo.

Os compostos 13 e 15 foram integrados mas não foram identificados, estes apresentam tempo de retenção de 36,36 e 38,06, respectivamente. Estes são semelhantes aos compostos 12 e 14.

5.4.2. Influência da Temperatura e da Pressão na composição do óleo de carqueja

As influências da temperatura e da pressão do solvente na composição dos extratos de carqueja obtidos através da ESC podem ser visualizadas nos cromatogramas das Figuras II à VI encontrados no Anexo I. Os extratos de carqueja foram obtidos as temperaturas de 30°C e 40°C e nas pressões de 100, 150 e 230 bar.

A integração das áreas dos compostos presentes nas Figuras II à VI são apresentadas na Tabela 7 em % área do pico. As frações molares (z_i) dos compostos do óleo de carqueja são apresentadas na Tabela 8.

Analisando as Figuras V, VI e VII, apresentam os cromatogramas para as condições de extração de 30°C e 100 bar, 30°C e 150 bar e 30°C e 230 bar respectivamente e a Tabelas 8 que apresenta as frações molares (z_i) de cada componente. Pode-se observar que a composição do óleo nestas condições é bem semelhante em termos qualitativos, exceto para os componentes referentes aos picos 2 e 8 que não aparecem nas condições de extração de 30°C e 100 e 30°C e 150bar, respectivamente. Os demais componentes do óleo estão presentes em

todas as amostras obtidas através das condições de operação estudadas, porém, em diferentes proporções variando de $4,087 \times 10^{-4}$ a 0,4021 %, explicitadas na Tabela 8.

Alguns componentes do óleo apresentam uma variação na sua fração molar com a pressão. Os componentes referentes aos picos 3 e 5 apresentam comportamentos diferentes com relação a pressão. A fração molar do componente referente ao pico 3 aumenta com o aumento da pressão de operação enquanto a fração molar do componente referente ao pico 5 diminui de 0,4021 a $2,915 \times 10^{-2}$.

Os dois compostos apresentam peso molecular semelhante, porém, apresentam estruturas muito distintas. Além disso, o óleo de carqueja é uma mistura multicomponente que apresenta moléculas de estruturas distintas e para uma análise mais profunda não se pode negligenciar as interações entre as moléculas e entre as moléculas e o soluto tornando o estudo muito complexo.

As Figuras II, III e IV mostram os cromatogramas para temperatura de 40°C nas diferentes pressões estudadas. Nesta temperatura ocorreu um comportamento semelhante ao descrito acima. Os compostos referentes aos picos 1 e 2 não aparecem na amostra obtida na condição de 40°C e 100 bar, e o pico 8 não está presente na amostra obtida a 40°C e 150 bar. Os extratos obtidos nestas condições de temperatura e pressão também apresentaram variações significativas nas frações molares dos componentes referentes aos picos 3 e 5, conforme descrito acima.

O composto 16 apresentou a maior fração molar em todos os extratos obtidos nas diferentes condições de temperatura e pressão estudadas.

O maior número de diferentes compostos presentes no extrato de carqueja, foi obtido na pressão de 230 bar para as duas temperaturas estudadas.

Tabela 9: Composição do óleo de carqueja e respectivas percentagens de área dos picos dos componentes identificados

Pico	Componentes	% Área					
		30/100	30/150	30/230	40/100	40/150	40/230
1	1R,3Z,9s-4,11,11-Trimethyl-8-methylenebicyclo[7.2.0]undec-3-ene	0,097	0,652	1,181	-	1,441	2,987
2	Cycloisolongifolene,8-hydroxy-,endo-	-	0,749	0,466	-	0,522	1,921
3	5- (phenylsulfone)-1,3,5-dioxazinane	3,513	20,429	22,885	10,687	24,501	27,72
4	Pyrano[4,3-b]benzopyran-1,9-dione,5a-methoxy-9a-methyl-3-(1-propenyl)perhydro-	0,908	4,309	5,321	3,324	4,432	4,461
5	Palmitic acid	68,926	5,826	4,417	31,529	3,637	1,218
6	Linoleic acid	0,061	0,597	0,387	1,148	0,219	0,419
7	9-nonadecene	0,147	0,656	0,349	0,41	0,304	0,318
8	Bicyclo[2,2,1]heptan-2-one-1,7,7-trimethyl-, (1S),	0,634	-	0,113	0,448	-	0,453
9	2,6,10,14-hexadecatetraenoicacid,3,7,11,15-tetramethyl-,ethyl ester	0,209	0,254	0,199	0,303	0,155	0,222
10	Tricosane	2,774	6,56	7,811	6,212	7,956	5,488
11	Chondrillasterol	2,105	4,827	4,06	6,789	3,84	3,683
12	9,19-Cyclolanost-24-en-3-ol	1,264	2,914	2,258	3,796	2,013	2,44
13	Não identificado	2,481	5,859	4,776	6,332	3,908	4,302
14	D:A-friedooleanan-3-ol	0,247	0,848	0,623	1,127	0,621	0,124
15	Não identificado	0,175	0,63	0,503	0,382	0,724	0,185
16	5,14,23-octadecatrien-14,15-diol	11,562	29,594	29,42	10,87	28,844	23,046

Tabela 8: Composição do óleo de carqueja (zi – fração molar) para temperatura de 30°C e 40°C e pressões de 100, 150 e 230 bar.

Pico	Componentes	Fração Molar: T(°C)/P(bar)					
		30/100 (x 10 ²)	30/150 (x 10 ²)	30/230 (x 10 ²)	40/100 (x 10 ²)	40/150 (x 10 ²)	40/230 (x 10 ²)
1	1R,3Z,9s-4,11,11-Trimethyl-8-methylenebicyclo[7.2.0]undec-3-	0,0450		0,6211	-	0,7731	
2	Cycloisolongifolene,8-hydroxy-,endo-	-		0,2643	-	0,3020	
3	5- (phenylsulfone)-1,3,5-dioxazinane	1,8330	12,050	13,5100	7,7200	14,7600	19,140
4	Pyrano[4,3-b]benzopyran-1,9-dione,5a-methoxy-9a-methyl-3-(1-	0,6373		4,2250	3,2300	3,5900	
5	Palmitic acid	40,2100		2,9150	25,4600	2,4480	
6	Linoleic acid	0,0409		0,2933	1,0640	0,1693	
7	9-nonadecene	0,0891		0,2394	0,0344	0,2126	
8	Bicyclo[2,2,1]heptan-2-one-1,7,7-trimethyl-, (1S),	0,2196	-	0,0443	0,0215	-	
9	2,6,10,14-hexadecatetraenoicacid,3,7,11,15-tetramethyl-,ethyl	0,1581		0,1703	0,0317	0,1353	
10	Tricosane	2,0500		6,5240	6,3500	6,7800	
11	Chondrillasterol	1,9760		4,3120	8,8220	4,1600	
12	9,19-Cyclolanost-24-en-3-ol	1,2270		2,4800	5,1000	2,2550	
13	Não identificado	-	-	-	-	-	-
14	D:A-friedooleanan-3-ol	0,2409		0,6874	1,5210	0,7000	
15	Não identificado	-	-	-	-	-	-
16	5,14,23-octadecatrien-14,15-diol	11,0700	32,040	31,9000	14,4000	31,8600	29,190

5.4.3. Influência do Tempo de extração

Com a finalidade de avaliar a influência do tempo de extração na composição do óleo de carqueja, foi feita uma extração a 40°C e 150 bar com coletas de amostras em diferentes estágios da curva de extração. As amostras do óleo de carqueja foram obtidas na condição de 40°C, 150bar e 3,33 g/min, para as seguintes frações: de 0-120 min, de 120-240 min e de 240-360 min de extração. Os cromatogramas destas frações estão mostrados nas Figuras 14, 15 e 16 respectivamente.

Estudando os cromatogramas observa-se um comportamento global semelhante no perfil de composição dos extratos obtidos nas diferentes frações coletadas ao longo da extração. Analisando a Figura 14 pode-se constatar que o extrato obtido no tempo de 120 minutos apresenta todos os componentes identificados no óleo de carqueja. Para a amostra coletada no intervalo de tempo de 120-204 min observa-se a ausência dos compostos referentes aos picos 7, 8 e 9. Finalmente, analisando a Figura 16, referente ao extrato obtido em 360 minutos de extração podemos notar a ausência dos compostos referentes aos picos 1, 2, 8 e 9.

Verificando-se assim que o tempo de extração influencia na composição do extrato. Mediante a análise da composição do óleo de carqueja na etapa constante de extração (CER) pode-se dizer que a amostra do óleo de carqueja obtida no intervalo de tempo de 0-120 min representa a composição efetiva de cada amostra, nos diferentes intervalos de tempo estudados, pois somente com o passar do tempo que alguns compostos vão se esgotando.

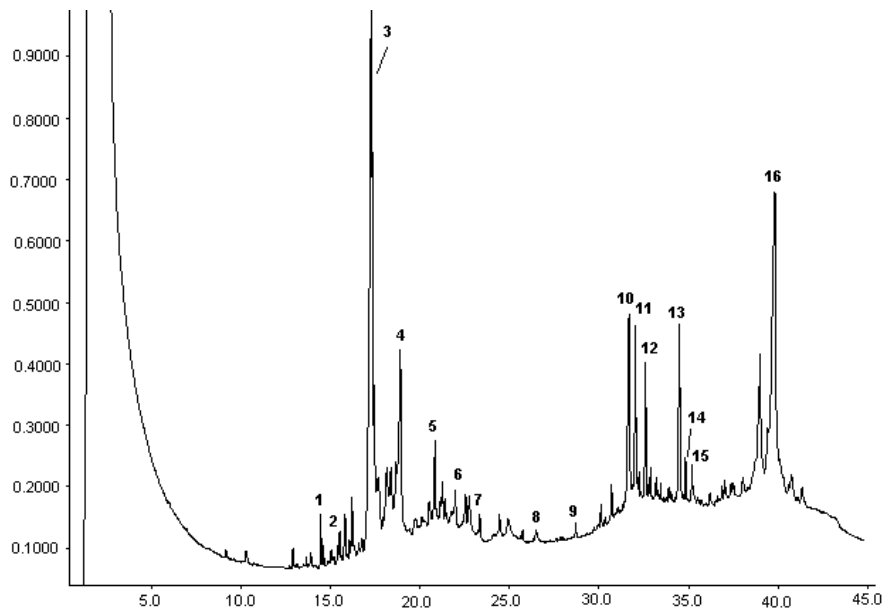


Figura 14: Cromatograma do extrato de carqueja obtido 40° C e 150 bar (120 min)

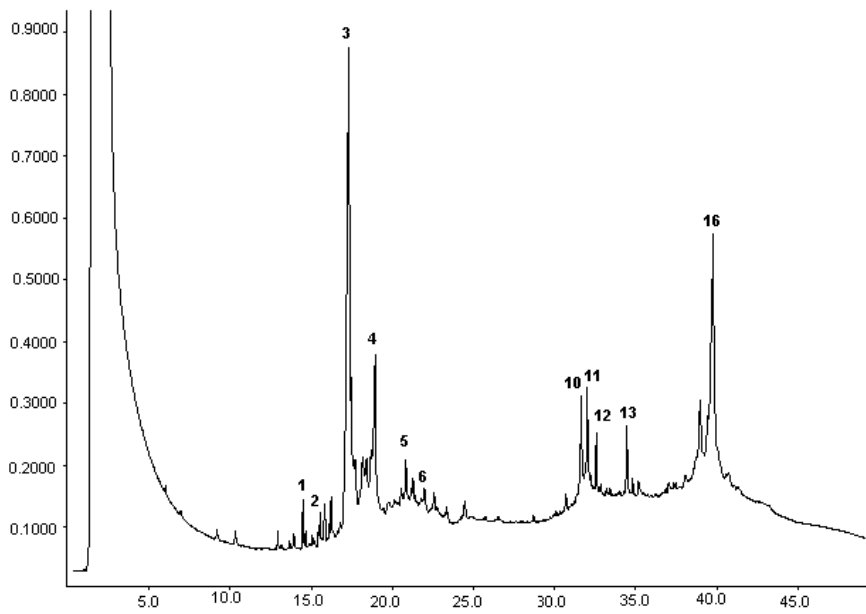


Figura 15: Cromatograma do extrato de carqueja obtido 40° C e 150 bar (240min)

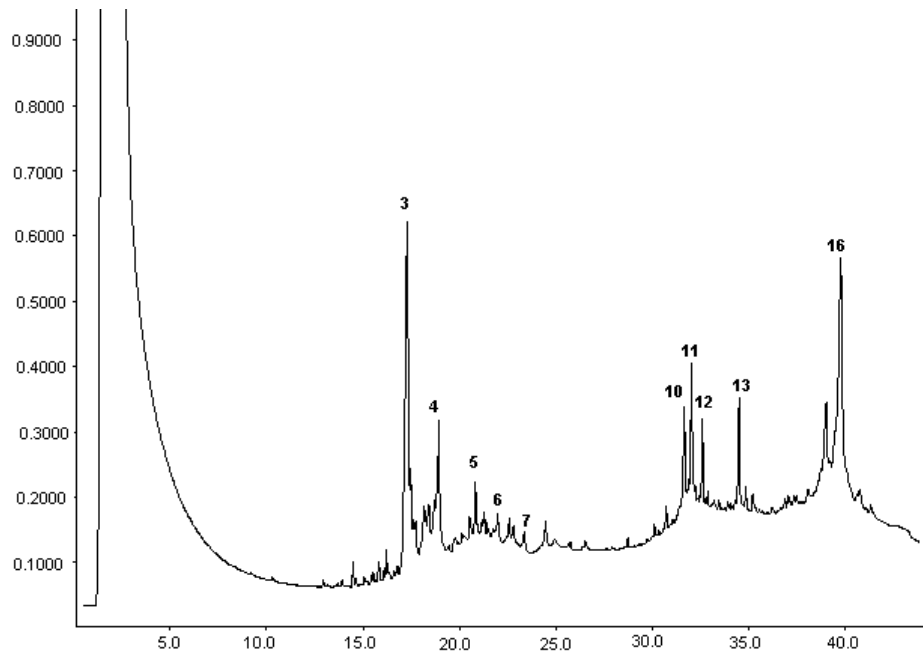


Figura 16: Cromatograma do extrato de carqueja obtido 40° C e 150 bar (360 min)

Analisando os cromatogramas obtidos a 40°C e 150 bar nos diferentes tempos de extração conforme as Figuras 14, 15 e 16 e comparando estes com o cromatograma também obtido do extrato global a 40°C e 150 bar (para 6 horas de extração) presente no Anexo I, podemos dizer que não houve variação no perfil de composição do óleo nos diferentes tempos de extração, ocorreu apenas a diminuição da quantidade e o esgotamento de alguns compostos com o passar do tempo de extração.

5.5. EXTRAÇÃO CONVENCIONAL

A técnica de ESC foi comparada com processos convencionais de extração em relação a variáveis como rendimento de processo e composição do óleo de carqueja.

5.5.1. Rendimento

Na Tabela 9 são apresentados os rendimentos obtidos através da ESC para determinação do X_0 em diferentes condições de operação e os valores médios obtidos pelo processo de extração convencional por maceração a frio, como descrito no item 4.

Tabela 9: Comparação entre o rendimento da ESC e da extração convencional.

Extração Supercrítica		Extração Convencional	
Condições (°C/bar)	Rendimento (% em peso)	Solvente	Rendimento (% em peso)
30/100	0,860	Hexano	0,167
30/150	0,800	Diclorometano	1,198
30/230	0,320	Acetato de Etila	1,122
30/250	0,810	Aquoso	0,621
30/300	0,582	-	-
40/100	0,243	-	-
40/150	0,480	-	-
40/230	0,802	-	-
40/250	0,897	-	-
40/300	0,720	-	-

Para avaliar a influência do solvente na extração, o processo de extração supercrítica foi comparado com o processo de extração convencional. Os resultados demonstram que no tempo total de 6 horas de extração o extrato supercrítico que apresentou maior rendimento foi obtido a 40°C e 250 bar (0,897%), valor que se compara em termos de magnitude com o obtido pelo processo de extração convencional com a fração aquosa. As extrações com diclorometano e acetato de etila apresentaram valores maiores que os obtidos pela extração supercrítica, provavelmente devido à alta polaridade destes solventes, que indicam a extração de compostos polares que não são extraídos na ESC, pois esta extrai preferencialmente compostos apolares. Com base nestas observações, podemos considerar a utilização de um solvente orgânico como um co-solvente na extração

supercrítica do óleo de carqueja, a fim de melhorar o rendimento global de óleo e extrair diferentes compostos da matriz sólida.

5.5.2. Composição dos extratos obtidos na extração convencional

As Figuras 17 e 18 apresentam os cromatogramas das frações hexano e diclorometano, respectivamente obtidos pelo processo de extração convencional.

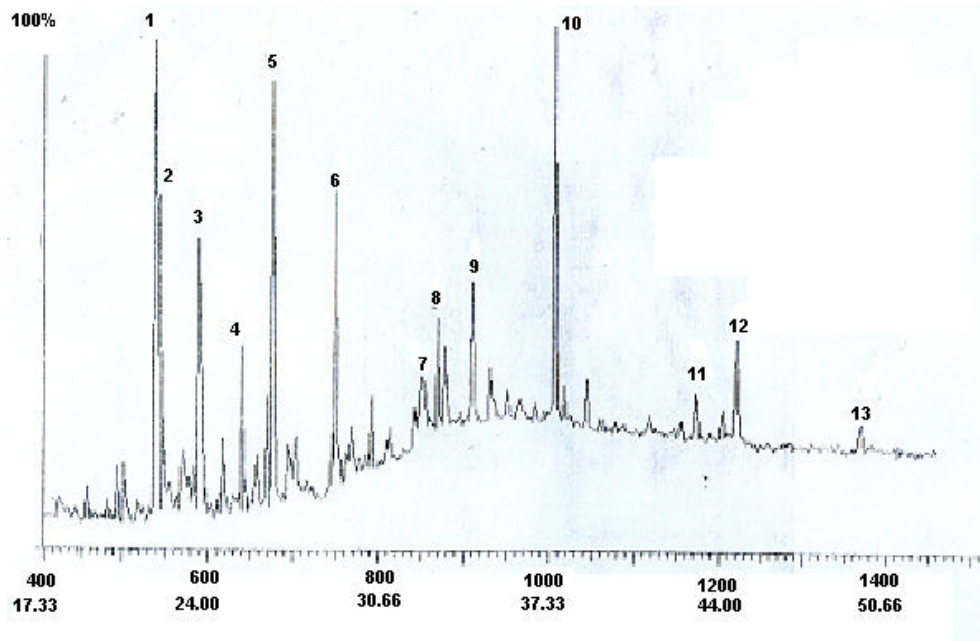


Figura 17: Cromatograma do extrato de carqueja com solvente hexano.

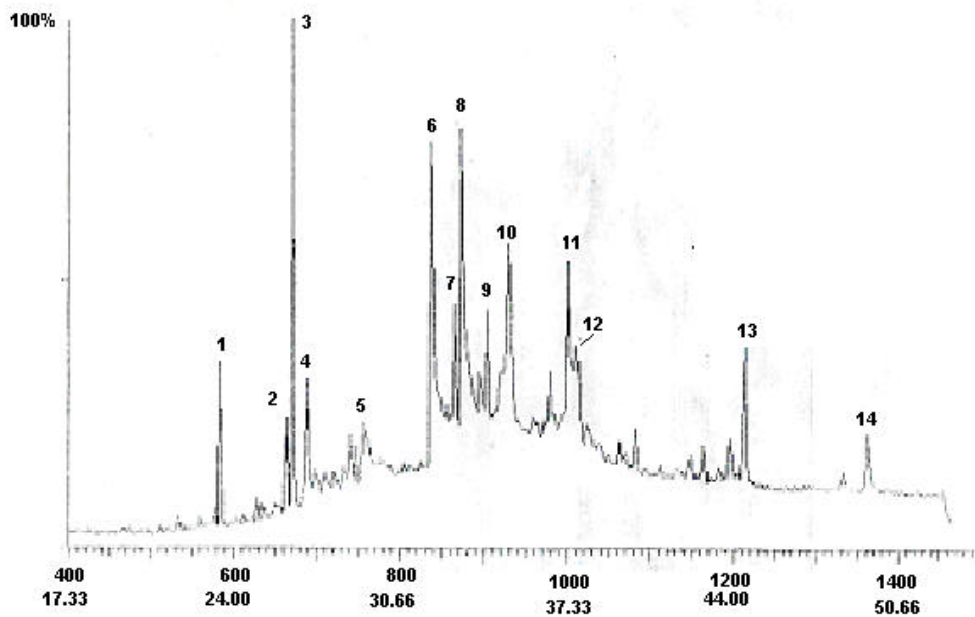


Figura 18: Cromatograma do extrato de carqueja obtido com solvente acetato de etila

Através das Figuras 17 e 18 pode-se observar a diferença no perfil de composição dos dois extratos em questão (hexano e acetato de etila).

Através da análise dos tempos de retenção dos compostos presentes nos diferentes extratos (hexano e acetato de etila), podemos constatar que a fração hexano apresenta mais compostos com tempo de retenção inferior a 33,66 minutos do que a fração acetato de etila, já esta fração apresenta maior quantidade de compostos com tempo de retenção superior a 33,66 minutos. Provavelmente esta diferença na composição ocorra devido à polaridade dos solventes empregados pois, o hexano é um solvente apolar e o acetato de etila é um solvente polar isto influencia na solubilidade soluto/solvente e na seletividade do solvente em relação aos componentes presentes no óleo de carqueja.

A Tabela 10 apresenta a comparação entre a composição dos extratos de carqueja obtidos com ESC (40°C e 230 bar), hexano e acetato de etila em termos de % de área do pico (cromatogramas).

Tabela 10: Comparação entre ESC (40°C, 230 bar), Acetato de Etila, Hexano

Componentes	TR* (min)	Área do Pico (%)		
		ESC (° C/bar)	Extração Convencional	
			40/230	Hexano
1R,3Z,9s-4,11,11-Trimethyl-8-methylenebicyclo[7.2.0]undec-3-ene	15,93	2,987	-	-
Cycloisolongifolene,8-hydroxy-,endo-	17,46	1,921	-	-
5- (phenylsulfone)-1,3,5-dioxazinane	18,83	27,72	-	-
Pyrano[4,3-b]benzopyran-1,9-dione,5a-methoxy-9a-methyl-3-(1-propenyl)perhydro-	19,83	4,461	-	-
Palmitic acid	21,53	1,218	69,4	24,5
9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-methyl ester	23,56	0,419	-	-
9-nonadecene	25,16	0,318	-	-
Bicyclo[2,2,1]heptan-2-one-1,7,7-trimethyl-, (1S),	29,30	0,453	-	-
2,6,10,14-hexadecatetraenoic acid,3,7,11,15-tetramethyl-,ethyl ester	30,53	0,222	-	-
Tricosane	31,33	5,488	-	-
Chondrillasterol	35,03	3,683	-	-
9,19-Cyclolanost-24-en-3-ol	35,73	2,440	-	-
Não identificado	36,36	4,302	-	-
D:A-friedooleanan-3-ol	36,96	0,124	-	-
Não identificado	38,60	0,185	-	-
5,14,23-octadecatrien-14,15-diol	42,13	23,046	-	-

*TR (Tempo de Retenção).

Conforme os resultados da Tabela 10 o único composto presente nos três extratos de carqueja obtidos através das técnicas de ESC e extração convencional

foi o palmitic acid conhecido usualmente como ácido palmítico. Novamente confirmando a influência da polaridade dos solventes utilizados sobre a solubilidade e a seletividade do processo para os componentes presentes no óleo de carqueja.

Analisando os pesos moleculares e as fórmulas moleculares de alguns compostos identificados nos extratos obtidos na extração convencional com hexano e acetato de etila, constatou-se a presença de compostos com mesmo peso molecular porém, com diferentes formas estruturais nas diferentes frações obtidas. Por exemplo, o composto que apresenta peso molecular igual a 428 g/mol e fórmula molecular igual a $C_{30}H_{52}O$ está presente no extrato obtido com ESC e na extração convencional, com hexano e diclorometano, estes não são os mesmos compostos em todas os extratos, apresentam sim fórmulas estruturais semelhantes.

Comparando a quantidade de compostos identificados no óleo de carqueja, conforme a Tabela 10, com a quantidade de compostos presentes nos extratos de carqueja obtidos através da extração com hexano e diclorometano, descritas no Anexo VI, podemos concluir que através da extração supercrítica é extraída a maior quantidade de compostos que nas demais extrações, para a faixa de condições de análise empregada, ou seja, para a observação preferencial de compostos apolares devido ao uso da técnica de cromatografia gasosa para a separação dos compostos.

5.6. SOLUBILIDADE

Com o objetivo de dispor de informações necessárias para a aplicação do modelo de transferência de massa desenvolvido por de SOVOVÁ (1994) foi utilizado o método dinâmico de extração conforme descrito no item 4, para determinar a solubilidade do sistema óleo de carqueja + CO_2 .

A medida da solubilidade, determinada para 30°C, 100 bar e vazão de solvente 1 g/min baseada, no estudo feito por DANIELSKI, (2002), resultou em Y^* igual a $28,3 \times 10^{-4}$. A curva de solubilidade pode ser observada na Figura 19, com as retas ajustadas às etapas de taxa constante de extração e taxa decrescente de extração.

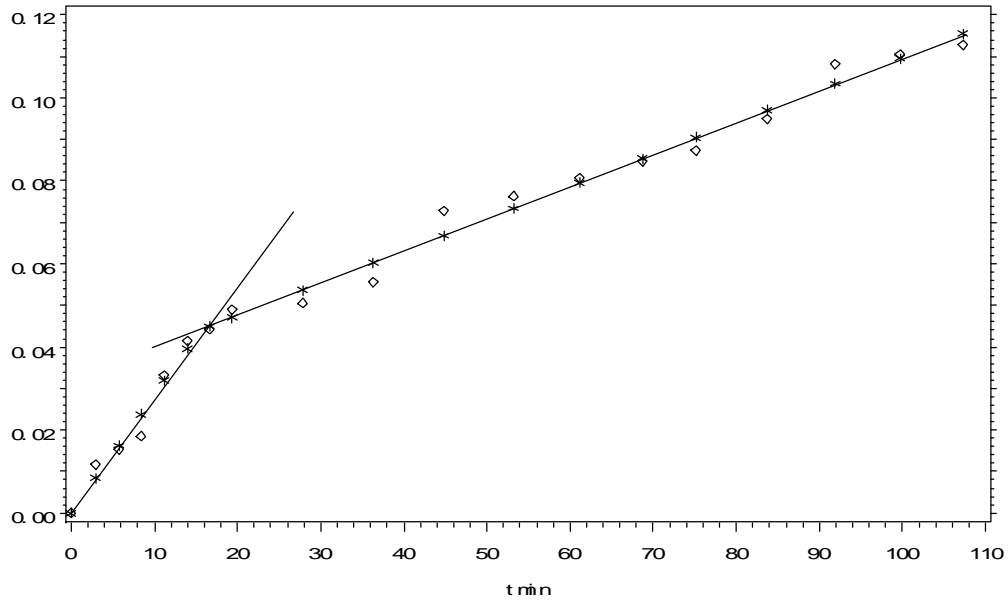


Figura 19: Curva de solubilidade a 30° C, 100 bar e 1 g/min

A Figura 17 mostra o ajuste de duas retas aos dados experimentais a fim de determinar o valor experimental de solubilidade para o sistema, conforme item 4.5.

De acordo com DANIELSKI (2002), as vazões na faixa de 0,9 a 1,2 g/min para matrizes vegetais semelhantes à carqueja garantem que o solvente deixa o extrator saturado com o soluto.

5.7. CURVAS DE EXTRAÇÃO

A influência das condições de operação na curva de extração é mostrada na Figura 20 para as extrações realizadas a 40°C, 150 bar, 3,33 g/min; 40°C, 230 bar, 6,66 g/min e 40°C 300 bar, 8,33 g/min. As curvas da Figura 19 indicam o efeito da pressão e da vazão no processo na extração do óleo de carqueja com CO₂ supercrítico.

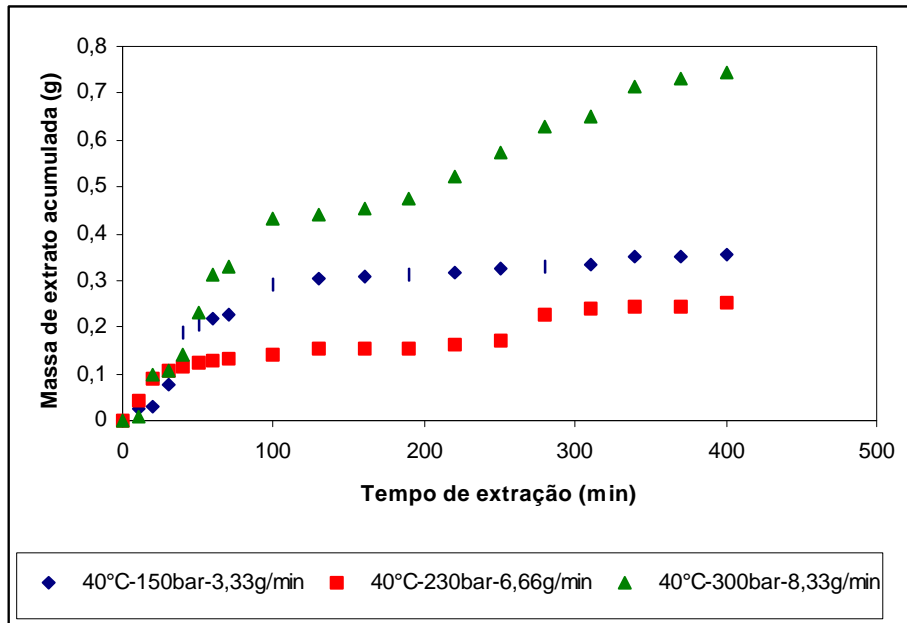


Figura 20: Curvas de extração obtidas nas diferentes condições de extração, 40°C, 150 bar e 3,33 g/min; 40°C, 230 bar, 6,66 g/min, 40°C, 300 bar, 8,33 g/min; 30°C, 100bar e 1 g/min.

Conforme as curvas de extração da Figura 20 que relacionam massa de óleo acumulada versus massa de CO₂, observa-se que ocorreu um aumento no rendimento de extração com o aumento da vazão e da pressão, exceto para condição de operação que utiliza 230 bar e 6,66 g/min. A análise das variáveis pressão e vazão em conjunto é complexa visto que as duas influenciam de maneiras diferentes o rendimento da extração.

5.8. MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE SOVOVÁ

Para aplicação do modelo proposto por SOVOVÁ (1994) para o processo de extração supercrítica do óleo essencial de carqueja (*Baccharis trimera* Less) é necessário o conhecimento dos teores iniciais de óleo presente na matriz sólida, ou seja, o rendimento global de extrato (X_0).

Os valores de x_0 empregados para a aplicação do modelo (SOVOVÁ, 1994) foram baseados na massa de óleo equivale a 90% do total de soluto presente na matriz sólida no início do processo visto que esta curva praticamente alcançou o

período de taxa nula de extração, com esta consideração obtivemos diferentes valores para os parâmetros massa de soluto extraível (O) e massa de sólido inerte (N) (para uma massa de 36 g de sólido usada neste ensaio) em função do X_0 aplicado.

Para a avaliação da influência do rendimento global de extrato (X_0) no modelo de transferência de massa proposto por SOVOVÁ (1994) foram utilizados diferentes valores de X_0 , obtidos das seguintes formas:

- i) X_0 determinado experimentalmente, em função de temperatura e pressão, conforme resultados da Tabela 5 (X_0)_{exp}
- ii) $X_0 = 0,879$, considerado maior rendimento de extrato e válido para a descrição de todas as condições de processo (X_0)_{máx}
- iii) X_0 determinado a partir da curva de extração a ser modelada (X_0)_{est}

Através das curvas de extração obtidas nas condições de: 40°C, 150 bar, 3,33 g/min; 40°C, 230 bar, 6,66 g/min, 40°C, 300 bar e 8,33 g/min e com a utilização do pacote estatístico SAS system for Windows – versão 8.2 fez-se a regressão linear dos dados experimentais ajustando duas retas tangentes a curva de extração, conforme descrito no item 4.5. Com esta análise determinou-se T_{CER} (tempo de duração da etapa constante de extração e o M_{CER} (taxa de extração na etapa CER). Através do parâmetro M_{CER} que é o valor da tangente a reta ajustada na etapa CER da curva de extração obteve-se o valor de Y_{CER} (concentração do soluto na fase solvente na etapa CER através da equação 4.3, para cada curva experimental.

Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os parâmetros cinéticos do modelo obtidos a partir dos dados experimentais e das equações listadas no ANEXO III.

Tabela 11: Parâmetros para aplicação do modelo de transferência de massa.

X_0	Condições de Extração (T, P, Q_{CO_2} , X_0)	$T_{CER}/60$ (s)	$T_{FER}/60$ (s)	Y_{CER} ($\times 10^3$)	X_K ($\times 10^{-2}$) (kg/kg)	Z
	40°C/150bar					
$(X_0)_{exp}$	3,33g/min $x_0=0,023$	69,5	102,5	$1,246 \times 10^{-3}$	0,84	0,408
	40°C/150bar					
$(X_0)_{m\acute{a}x}$	3,33g/min $x_0=0,0284$	69,5	104,3	$1,246 \times 10^{-3}$	2,08	0,402
	40°C/150bar					
$(X_0)_{est}$	3,33g/min $x_0=0,023$	69,5	100,5	$1,246 \times 10^{-3}$	0,35	0,409
	40° C/230 bar					
$(X_0)_{exp}$	6,66 g/min $x_0=0,025$	160,5	28,9	$1,015 \times 10^{-4}$	2,30	0,169
	40° C/230 bar					
$(X_0)_{m\acute{a}x}$	6,66 g/min $x_0=0,0284$	160,5	28,9	$1,015 \times 10^{-4}$	2,62	0,168
	40° C/230 bar					
$(X_0)_{est}$	6,66 g/min $x_0=0,0075$	160,5	28,9	$1,015 \times 10^{-4}$	0,53	0,171
	40° C/300 bar					
$(X_0)_{exp}$	8,33 g/min $x_0=0,016$	80,85	94,44	$5,618 \times 10^{-4}$	1,46	0,154
	40° C/300 bar					
$(X_0)_{m\acute{a}x}$	8,33 g/min $x_0=0,0284$	80,85	94,50	$5,618 \times 10^{-4}$	2,00	0,153
	40° C/300 bar					
$(X_0)_{est}$	8,33 g/min $x_0=0,011$	80,85	94,44	$5,618 \times 10^{-4}$	1,46	0,154

Tabela 12: Valores de W , M_{CER} e coeficiente de transferência de massa na fase sólida e fase fluída (k_{Xa} e k_{Ya})

X_0	Condições de Extração (T, P, Q_{CO_2} , X_0)	X_p (10^{-2}) (kg/kg)	W	M_{CER} ($\times 10^{-8}$) (kg/s)	k_{Ya} ($\times 10^{-2}$) (s^{-1})	k_{Xa} ($\times 10^{-3}$) (s^{-1})
	40°C/150bar					
$(X_0)_{exp}$	3,33g/min	0,752	0,109	6,917	1,78	1,78
	$x_0=0,023$					
	40°C/150bar					
$(X_0)_{m\acute{a}x}$	3,33g/min	0,752	0,060	6,917	1,78	1,78
	$x_0=0,0284$					
	40°C/150bar					
$(X_0)_{est}$	3,33g/min	0,752	0,159	6,917	1,78	1,78
	$x_0=0,023$					
	40°C/230 bar					
$(X_0)_{exp}$	6,66 g/min	0,220	0,032	1,126	1,35	1,69
	$x_0=0,025$					
	40°C/230 bar					
$(X_0)_{m\acute{a}x}$	6,66 g/min	0,220	0,037	1,126	1,35	1,69
	$x_0=0,0284$					
	40°C/230 bar					
$(X_0)_{est}$	6,66 g/min	0,220	0,127	1,126	1,35	1,69
	$x_0=0,0075$					
	40°C/300 bar					
$(X_0)_{exp}$	8,33 g/min	0,835	0,0340	7,800	1,46	1,76
	$x_0=0,016$					
	40°C/300 bar					
$(X_0)_{m\acute{a}x}$	8,33 g/min	0,835	0,0274	7,800	1,46	1,76
	$x_0=0,0284$					
	40°C/300 bar					
$(X_0)_{est}$	8,33 g/min	0,835	0,034	7,800	1,46	1,76
	$x_0=0,011$					

As Figuras 19, 20 e 21 apresentam as curvas de extração experimentais, modeladas com $(X_0)_{exp}$, $(X_0)_{m\acute{a}x}$ e $(X_0)_{est}$. Estas curvas são graficadas em função da massa de óleo acumulada *versus* tempo de extração (min).

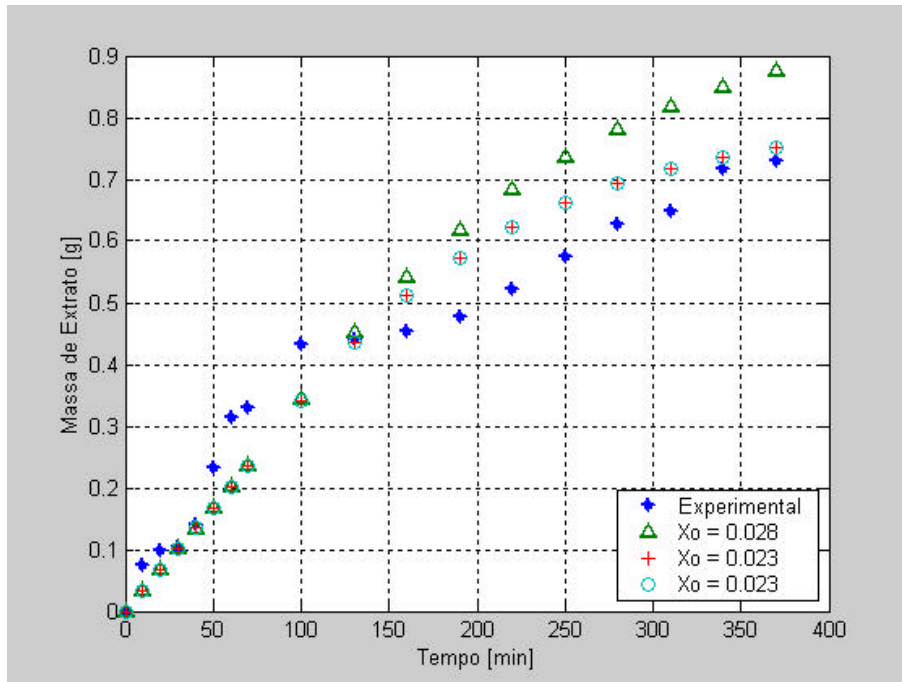


Figura 21: Curva de extração obtida a 40° C, 300 bar e 8,33 g/min

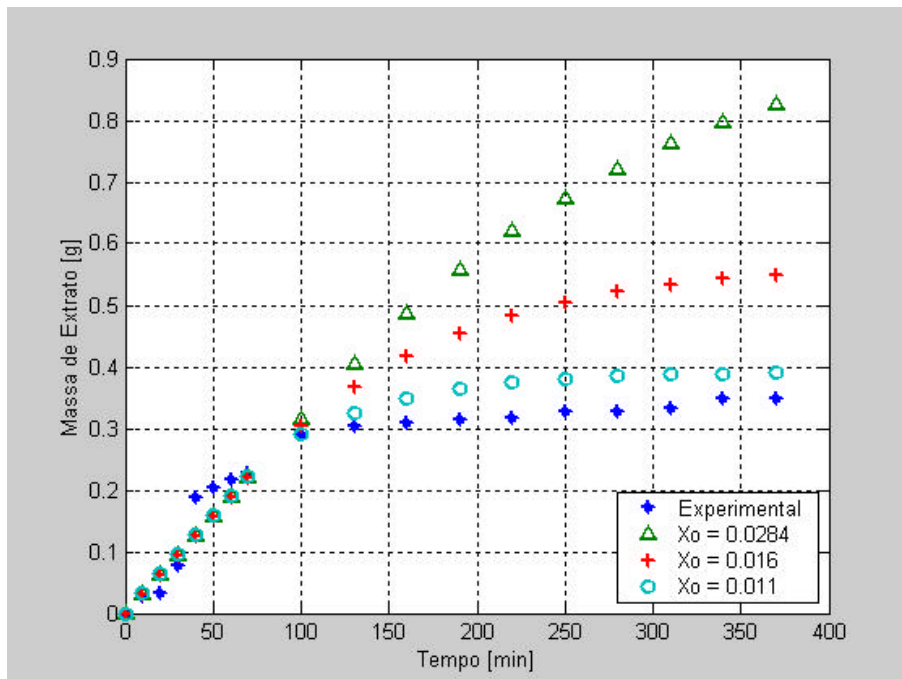


Figura 22: Curva de extração obtida a 40° C, 150 bar e 3,33g/min

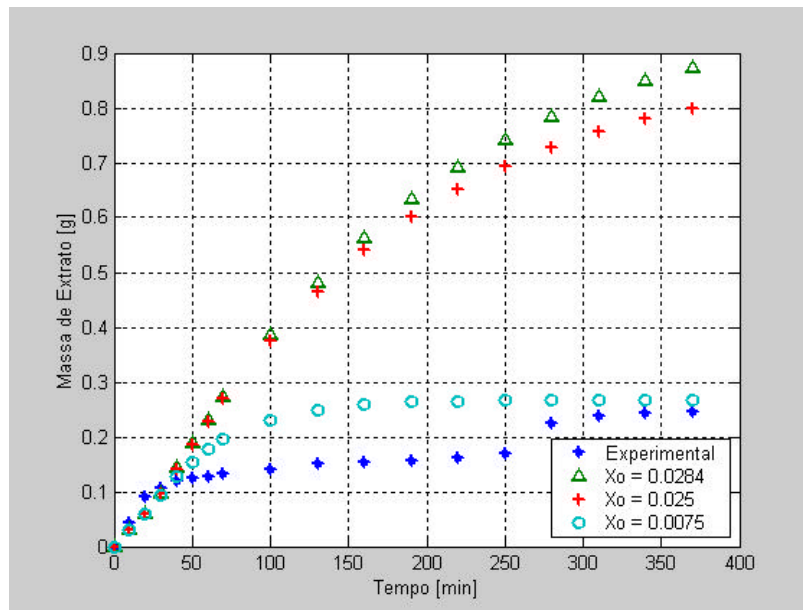


Figura 23: Curva de extração obtida a 40° C, 230 bar e 6,66 g/min

Analisando as Figuras 21, 22 e 23 pode-se observar que as curvas modeladas com diferentes valores de X_0 e ajustadas pelo modelo, apresentam um bom ajuste aos dados experimentais na etapa CER (etapa constante de extração).

A curva de extração experimental obtida nas condições de 40° C, 300 bar e 8,33 g/min apresentada na Figura 21, mostra o melhor ajuste do modelo aos dados experimentais para todos os X_0 empregados. As curvas referentes aos valores de $(X_0)_{exp}$ e $(X_0)_{est}$ apresentam o mesmo valor de $x_0 = 0,023$, mostrando desta forma a importância da determinação dos valores de rendimento global de extração (X_0) em função da temperatura e pressão de operação, para avaliação do processo.

Analisando as curvas modeladas aos dados experimentais apresentadas na Figura 22, podemos observar que novamente todas as curvas apresentaram um bom ajuste na etapa CER, já na etapa FER elas apresentam diferenças devido complexidade dos mecanismos de transferência de massa que atuam nesta etapa da extração. A curva referente ao $(X_0)_{exp}$ modelou satisfatoriamente os dados experimentais.

A Figura 23 mostra a curva de extração obtida a 40° C, 230 bar e 6,66 g/min, analisando as curvas modeladas com os diferentes valores de X_0 podemos notar uma grande variação na modelagem destas, visto que a única curva que descreve

bem os dados experimentais é a que utiliza o $(X_0)_{est}$, ou seja, o rendimento da própria curva de extração.

6. CONCLUSÃO

Como resultados da obtenção de dados da extração supercrítica do óleo essencial de carqueja (*Baccharis trimera* Less) para validação de modelos utilizados na descrição e modelagem de processos, chegou-se as seguintes conclusões:

As condições ótimas de operação para determinação do rendimento global de extrato (X_0) foram, 6 horas de extração, vazão de solvente de 3,33 g/min, temperaturas de 30°C e 40°C e pressões variando de 100 a 300 bar;

O maior valor do rendimento global 0,897%, foi obtido na temperatura de 40°C e 250 bar, porém a 30°C e 100 bar o valor de rendimento global foi de 0,860%. Como o custo do processo para obtenção de óleos essenciais é fundamental para viabilizar os processos com fluídos supercríticos, conclui-se que para extrair óleo de carqueja é conveniente trabalhar a 30°C e 100 bar;

Através das análises cromatográficas foram identificados 14 compostos presentes no óleo de carqueja obtido tanto através da ESC como através da extração convencional, o único composto extraído da carqueja pelos dois tipos de extração foi o ácido palmítico, confirmando a influência da polaridade dos solventes utilizados sobre a solubilidade e a seletividade do processo para os componentes presentes no óleo de carqueja;

Os compostos extraídos através da técnica de extração supercrítica e extração convencional foram diferentes, provavelmente devido à natureza físico-química dos solventes utilizados e as interações do sistema. Com base nestas informações podemos concluir que a junção das duas técnicas de extração supercrítica e convencional, que pode ser feita através da adição de um co-solvente ao sistema supercrítico, pode auxiliar no rendimento total do processo e na extração de diferentes compostos;

A temperatura e a pressão de operação influenciaram pouco na composição global do extrato, apenas dois compostos isolados mostraram variações significativas no valor da fração molar com a variação de T e P;

O modelo descrito por SOVOVÁ (1994) utilizado para descrever as curvas de extração com diferentes valores de rendimento global de extração (X_0) ajustou bem os dados experimentais na etapa CER para todas as condições de extração estudadas e para condição de 40°C, 300 bar e 8,33 g/min apresentou um ajuste satisfatório também na etapa FER, portanto o modelo de SOVOVÁ é adequado para descrever o sistema óleo de carqueja + CO₂ supercrítico.

7. BIBLIOGRAFIA

AMORIM, J.A . Influência de Fatores Agronômicos na Solubilidade, na Atividade Antioxidante e no Rendimento do Óleo Essencial de Alecrim Pimenta (*Lippia Sidooides* Cham) em CO₂ pressurizado. Campinas, 2002. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

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

ARAÚJO, M.E. Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo vegetal/Dióxido de Carbono empregando a equação de Peng-Robinson. Campinas,1997. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1997.

ARAÚJO, M. E.; MEIRELES, M. A. A. Improving phase equilibrium calculation with Peng-Robinson EOS for fats and oils related compounds/supercritical CO₂ systems. Fluid Phase Equilibria, v. 169, p. 49-64, 2000.

BRUNNER, G. Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Applications to Separation processes. 1a. ed. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994.v.4.

BRUNNER, G.; PETKOV, S.; PFOHL, O. A Program to Calculate Phase Equilibria, 2000.

CALLAME, J. P; STEINER, R. CO₂ Extraction in the flavour an perfumary industry. Chemistry an Industry. v.19, p. 395-402, 1982.

CARQUEJA. Disponível em: <http://histoeplmed.2x.com.br/carqueja.htm>. Data: 03/02/2004.

- CARVALHO JUNIOR, R. N.; MOURA, S. L.; QUISPE-CONDORI, SÓCRATES.; ROSA.; P. T. V.; MING. L. C.; MEIRELES, M. A. A. Determination of the global yield isotherms for the system Rosemary. Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, p.129-134, Versailles - França, 2003.
- CAUJOLLE, M.F.;MEYNIER,M.D. & PHAM-HUU-CHANH,M.. Toxicité du carquejol.
- CHANG, C.J.; WU, S.; YANG, P. High-pressure carbon dioxide and co-solvent extractions of crude oils plant materials. Innovative Food Science & Emerging Technologies, v.1, p.187-191, 2001.
- CHÁFER, A.; BERNA, A.; MONTÓN, J.B.; MUÑOZ, R. High-pressure solubility data of system ethanol (1) + epicatechin (2) + CO₂ (3). Journal Supercritical Fluids, v.24, p.103-109, 2002.
- CHRASTIL, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. J. Phys. Chem., v.86, p.3016-3021, 1982.
- COELHO, L.A F. Extração supercrítica de Óleo essencial de *Rosmarinus Officinalis* I.: Dados Experimentais, modelagem do Processo e Predição da Solubilidade. Florianópolis, 1996. Tese de Mestrado em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 1996.
- CORAZZA, M.L. Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional para a Oxidação do Linoneno em CO₂-SC. Maringá, 2002. Tese de Mestrado em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2002.
- CYGNAROWICZ, M.L.;SEIDER, W.D.Design na control of supercritical extraction processes:A review. In: Bruno,T.J.;Ely, J.F. Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications. 1a ed. Boca Raton, Florida:CRC Press. Inc, 1991. cap.11;p.383-403.

- DANIELSKI, L. Solubilidade das Oleoresinas de Calêndula (*Calendula officinalis* L) e Cavalinha (*Equisetum arvense*) em CO₂ supercrítico. Florianópolis, 2002. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- DEL VALLE, J.M., AGUILERA, . J.M, Improved equation for predicting the solubility of Vegetable Oils in Supercritical CO₂, Ind. Eng. Chem. Res, v.27, p.1551, 1988.
- DIARIOMEDICO.COM. Disponível em: <http://buscador.recoletos.es/advice/diariomedico/lista.jps>. Data: 03/02/2004.
- FERREIRA, S.R.S. Equilíbrio de Fases do Sistema Dióxido de Carbono Supercrítico/Óleo de Pimenta-do-Reino com Equações de Estado Cúbicas. Florianópolis, 1997. Monografia desenvolvida para o concurso de Professor adjunto do Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.
- FERREIRA, S. R. S.; NIKOLOV,Z. L.; DORAISWAMY, L. K.; MEIRELES, M. A. A; PETENATE, A. J. Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil. Journal of Supercritical Fluids. v.14, p.235-245, 1999.
- FRANÇA, L.F.; REBER, G.; MEIRELES, M.A.A; MACHADO, N.T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. Journal of Supercritical Fluids, v.14, p.247-256, 1999.
- GAMBERINI, M.T. Caracterização e Mecanismos Envolvidos na atividade Cardiovascular do Extrato Aquoso e Frações Purificadas da *Baccharis trimera* Less (Carqueja). São Paulo, 1996. Tese de Doutorado em Farmacologia – Departamento de Farmacologia, Setor Produtos Naturais, Universidade Federal de São Paulo, 1996.

- GENE, R.M.; CARTAÑA, C. ADZET,T; MARÍN,E.; PARELLA,T. & CAÑIGUERAS,S..
Anti-inflammatory and Analgesic Activity of *Baccharis trimera*: Identification of its
Active Constituents. *Planta Medica*, p. 232-235, 1996.
- GUERRA, M.P.; NODARI, R.O. Biodiversidade e seus componentes. In: SIMÕES,
C.M.O.; KEL, E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, A.L.;
PETROVICK, P.R. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. 2 ed. rev. Porto
Alegre/Florianópolis: Ed Universidade/UFRGS/Ed da UFSC, p.21, 2000.
- JOCHMANN, A. Extração Supercrítica de Oleoresina de Calêndula (*Calendula
officinalis*). Florianópolis, 2000. Tese de Mestrado em Engenharia Química –
Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade
Federal de Santa Catarina, 2000.
- JOUYBAN, A.; CHAN, H.; FOSTER, N.R. Mathematical representation of solute
solubility in supercritical carbon dioxide using empirical expressions. *Journal
Supercritical Fluid*, v.24, p.19-35, 2002.
- KING, M.B.; BOTT,T.R.Extraction of Natural products using near-critical solvents.
2a.ed. Glasgow. Chapman & Hall, p.325,1995.
- LUQUE, M.D.; JIMÉNEZ-CARMONA, M.M. Where is Supercritical fluid extraction
going. *Trends in Analytical Chemistry*, v.29, nº 5, p.223-228, 2000.
- MASSON, M.A. Estudo da Predição de Solubilidade dos Óleos Essenciais de
Laranja e Limão e Aroma de maçã em Dióxido de Carbono Pressurizado.
Campinas, 1998. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos –
Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de
Campinas, 1998.
- MICHIELIN, E.M.Z. Avaliação do processo de extração com fluído supercrítico da
oleoresina cavalinha (*Equisetum arvense*). Florianópolis, 2002 Tese de
Mestrado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Pós-graduação em
Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

- McHUNG, M.; KRUKONIS, V. Supercritical Fluid Extraction: Principles and practice. Boston. Butterworths. Boston. USA. 1986.
- MONTEIRO, A. R. Extração de óleo essencial/oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com CO₂ supercrítico: avaliação do pré-tratamento e das variáveis de processo. Campinas, 1999. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1999.
- MOREIRA, F. P. M.; COUTINHO, V.; MONTANHER, A. B. P.; CARO, M. S. B.; BRIGHENTE, I. M. C.; PIZZOLATTI, M. G. Flavonóides e triterpenos de *Baccharis pseudotenuifolia* – Bioatividade sobre *Artemia salina*. Química Nova, v. 26, n.3, p. 309-311, 2003.
- MOURA, L. S.; CARVALHO JUNIOR, R. N.; QUISPE-CONDORI, SÓCRATES.; ROSA, P. T. V.; MING. L. C.; MEIRELES, M. A. A. Determination of the global yields for the system fennel (*Foeniculum vulgare*) + CO₂. Determination of the global yield isotherms for the system Rosemary. Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, p.225-230, Versailles - França, 2003.
- MUKHOPADHYAY, M. Natural extracts using supercritical carbon dioxide. Washington, D.D, 2000.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. Ind. Eng. Chem. Fundam. v.15, p. 59-64, 1976.
- PETROVICK, P.R.; MELLO, J. C. P. Quality Control of *Baccharis trimera* (Less) DC. (*Asteraceae*) Hydroalcoholic Extracts. Acta Farm. Bonaerense v.19, p.211-215, 2000.
- POVH, N.P.; MARQUES, M. O.M.; MEIRELES. M. A.A. Supercritical CO₂ extraction of essential oil and oleoresin from chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert. Journal of Supercritical Fluid, v.21, p.245-256, 2001.

- RIZVI, S.S.H.; DANIELS, J.A.; BENADO, A.L.; ZOLLWEG, J.A. Supercritical Fluid Extraction: Operating Principles and Food Applications. Food Technology. July, p.57-64, 1986.
- ROBBERS, J.E.; TYLER, V.E. Tyler's herbs of choice: the therapeutic use of phytomedicinals. New York: Haworth Herbal, p.287, 1999.
- RODRIGUES, V.M.; MEIRELES, M.A. A; MARQUES, M.O.M. Determinação of the solubility of clove essential oil in SC-CO₂: a standardization of the dynamic method. In: Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids. Westin Atlanta, EUA, 2000. CD-ROM.
- RODRIGUES, V. M. Efeito da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do óleo de Cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtido com CO₂ Liquefeito. Campinas, 1996. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Departamento de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1996.
- SANTOS FILHO, D.; SARTI, S.J.; VICHNEWSKI, W.; BULHOES, M.S.; LEITÃO FILHO, H.F.. Atividade Moluscicida em *Biomphalaria Glabrata*, de uma Lactona Diterpênica e uma Flavona Isoladas de *Baccharis trimera* (Less) A.P.de Candolle. Fac.Farm.Odont. Ribeirão Preto, v.17, n.1 pp.43-47, 1980.
- SHIVONEN, M.; JARVENPAA, E.; HIETANIEMI, V.; HUOPALAHTI, R. Advances in Supercritical Carbon Dioxide Technologies. Trends in Food Science & Technology, v.10, p.217-222, 1999.
- SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.O.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.O.; MENTZ, A.L.; PETROVICK, P.R. Farmacognosia: da planta ao medicamento. 2 ed. rev. Porto Alegre/Florianópolis: Ed Universidade/UFRGS/Ed da UFSC, p.21, 2000.
- SOICKE, H.; LENG-PESCHLOW, E. Characterisation of Flavonoids from *Baccharis trimera* and their Antihepatotoxic Properties. Planta Medica, pp.37-39, 1986.

SOUSA, M.P.; MATOS, M.E.O; MATOS, F.J.A; MACHADO, M.I.L. E CRAVEIRO, A. A. Constituintes Químicos Ativos de Plantas Medicinais Brasileiras, p.223-228, 1991.

SOUSA, M. P.; MATOS, M.E.O.; MATOS, F.J.A.; MACHADO, M.I.L.; CRAVEIRO, A.A. Constituintes químicos ativos de plantas medicinais brasileiras. p.223-228, 1991.

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

TAN, C.; LIOU, D. Modeling of desorption at supercritical condirions. AiChe Journal, v.35, n.6, p. 1029-1031, 1989.

YODA, S.K. Estudo da Cinética de Extração dos glicosídeos da *Stevia rebaudiana* Bertoni com mistura de CO₂+água. Campinas, 2001. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

WEINHOLD, T. S. Efeito das condições de processo na composição da oleoresina de avenca-da-praia (*Polygala cyparissiais*). Florianópolis, 2003. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

ANEXO I – CROMATOGRAMAS EXTRATOS DE CARQUEJA OBTIDOS NAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

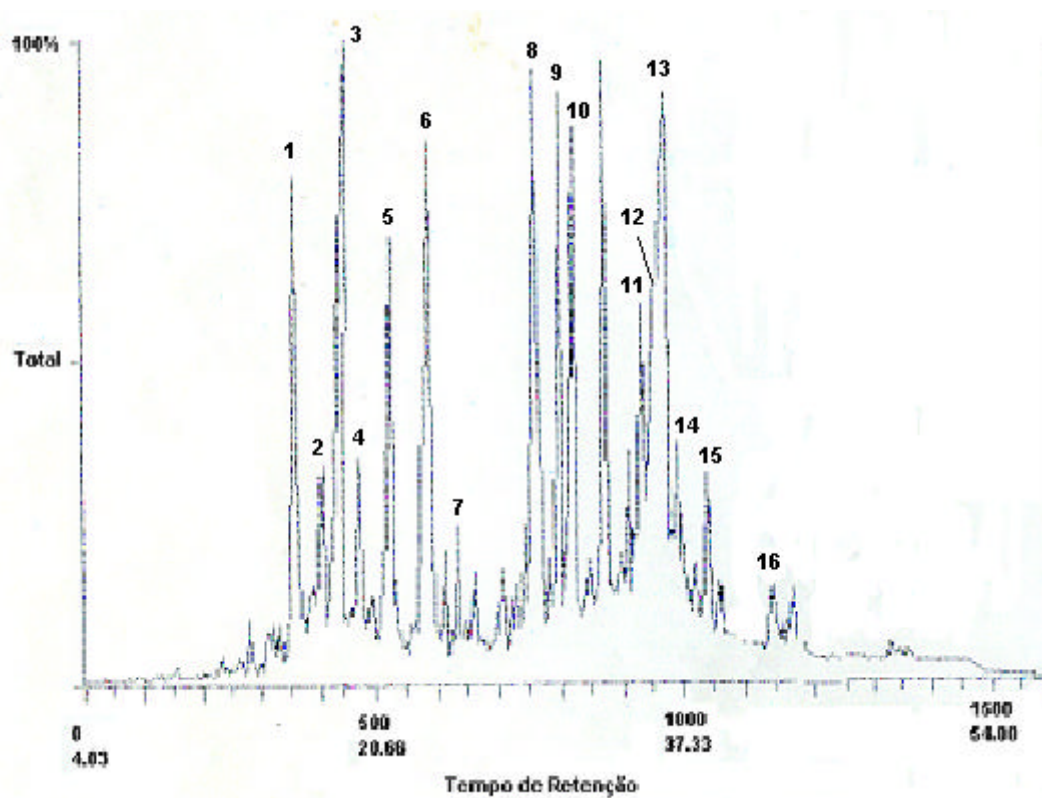


Figura I: CG-EM obtido para condição de extração de 40°C, 230 bar e 3,33 g/min com todos os componentes identificados.

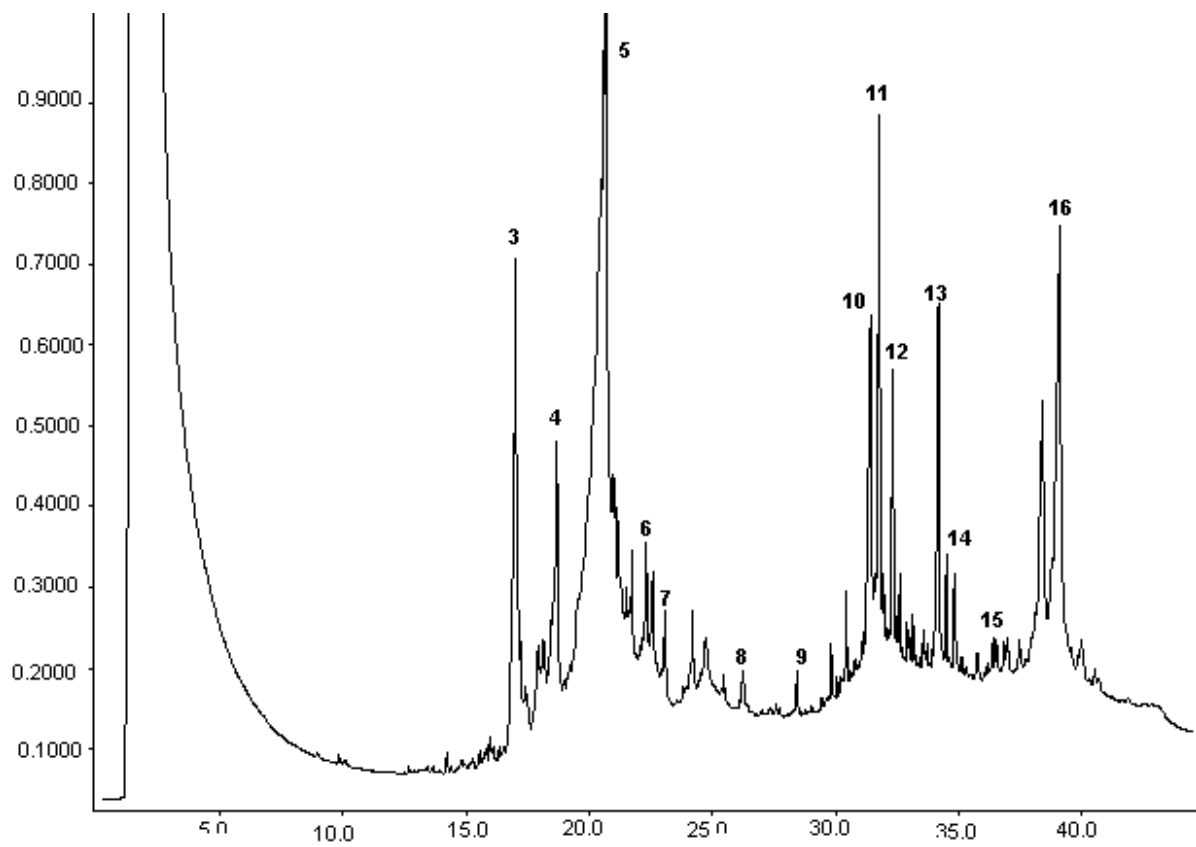


Figura II: Cromatograma do extrato de carqueja obtido a 40°C e 100 bar

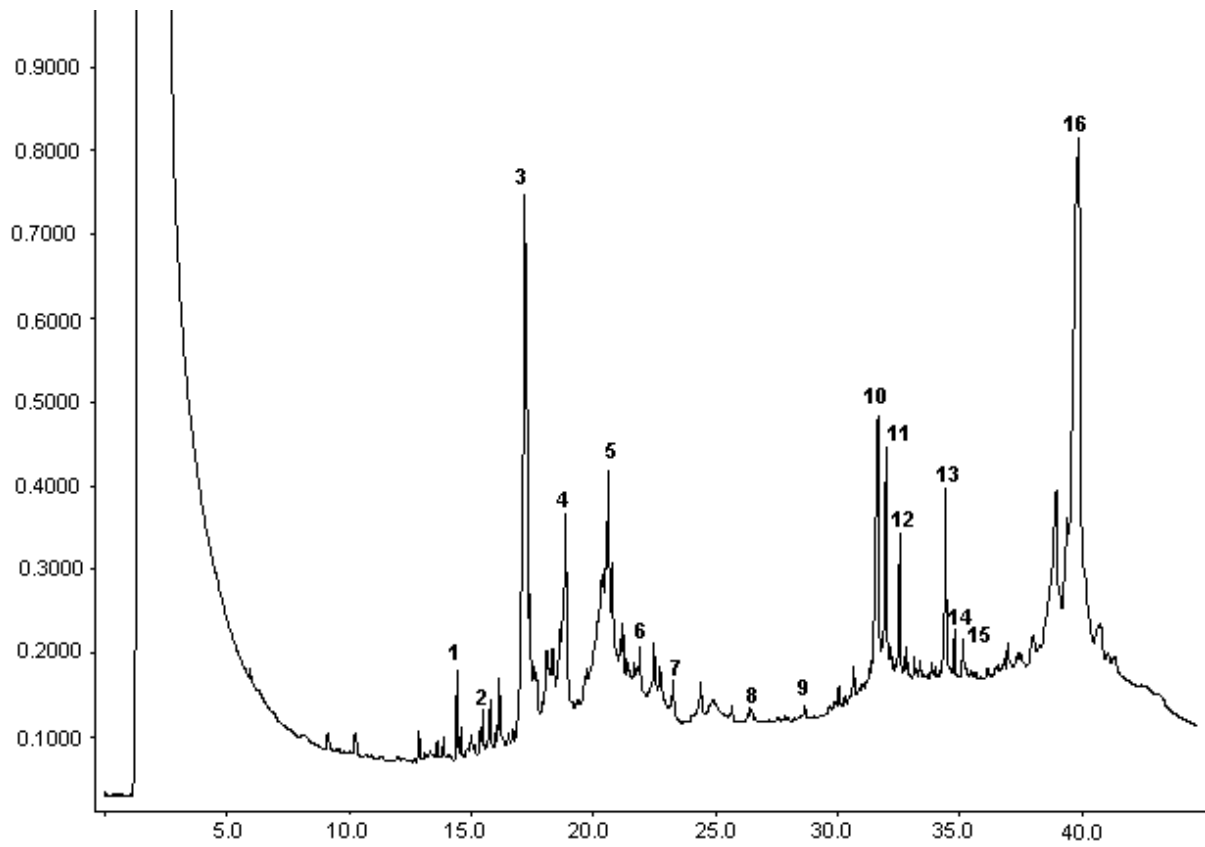


Figura III: Cromatograma do extrato de carqueja obtido a 40°C e 150 bar

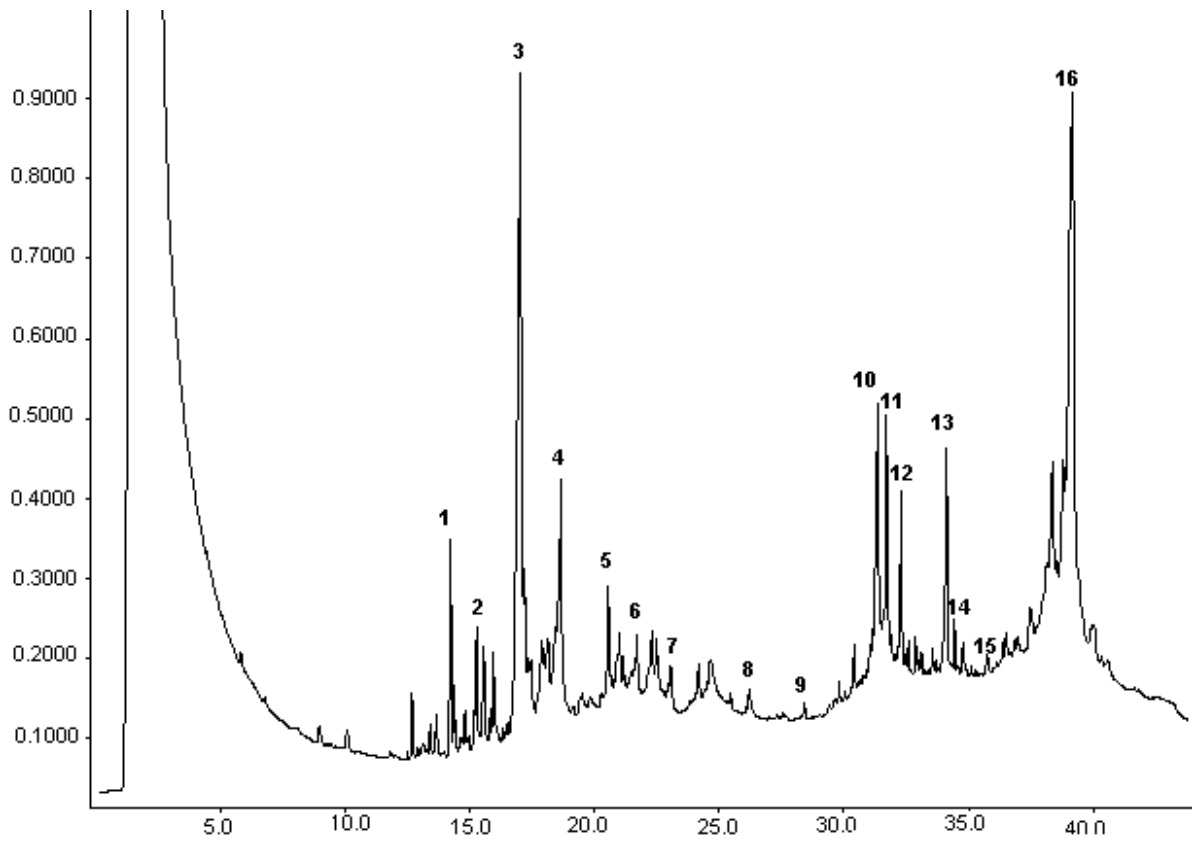


Figura IV: Cromatograma do extrato de carqueja obtido a 40°C e 230 bar

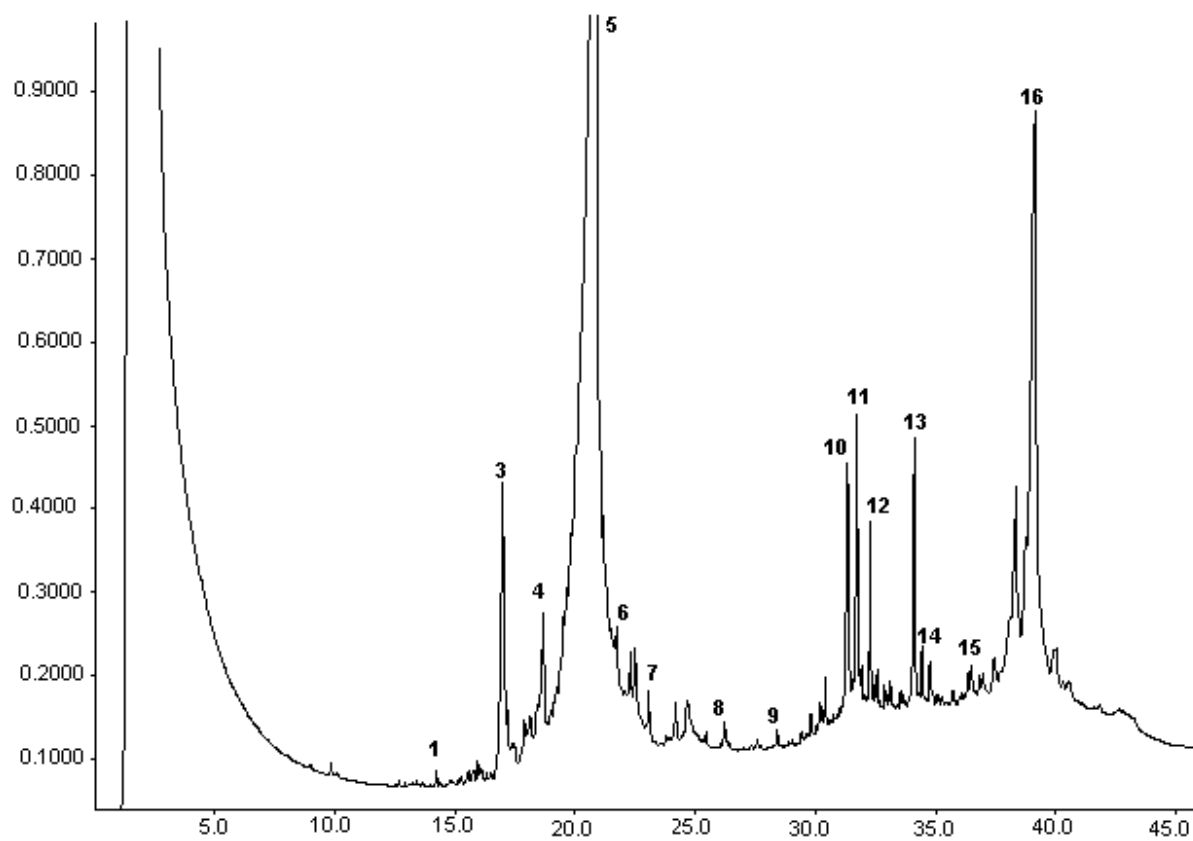


Figura V: Cromatograma do extrato de carqueja obtido a 30°C e 100 bar

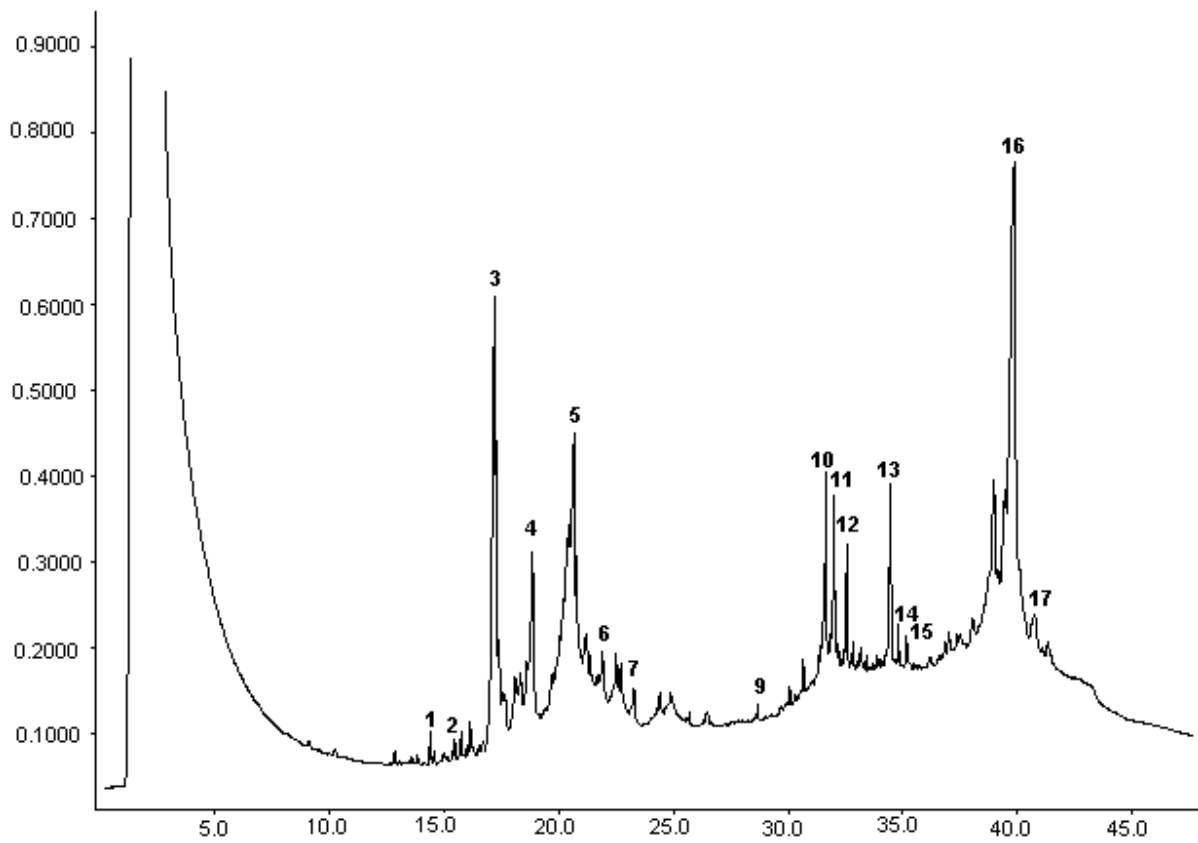


Figura VI: Cromatograma do extrato de carqueja obtido a 30°C e 150 bar

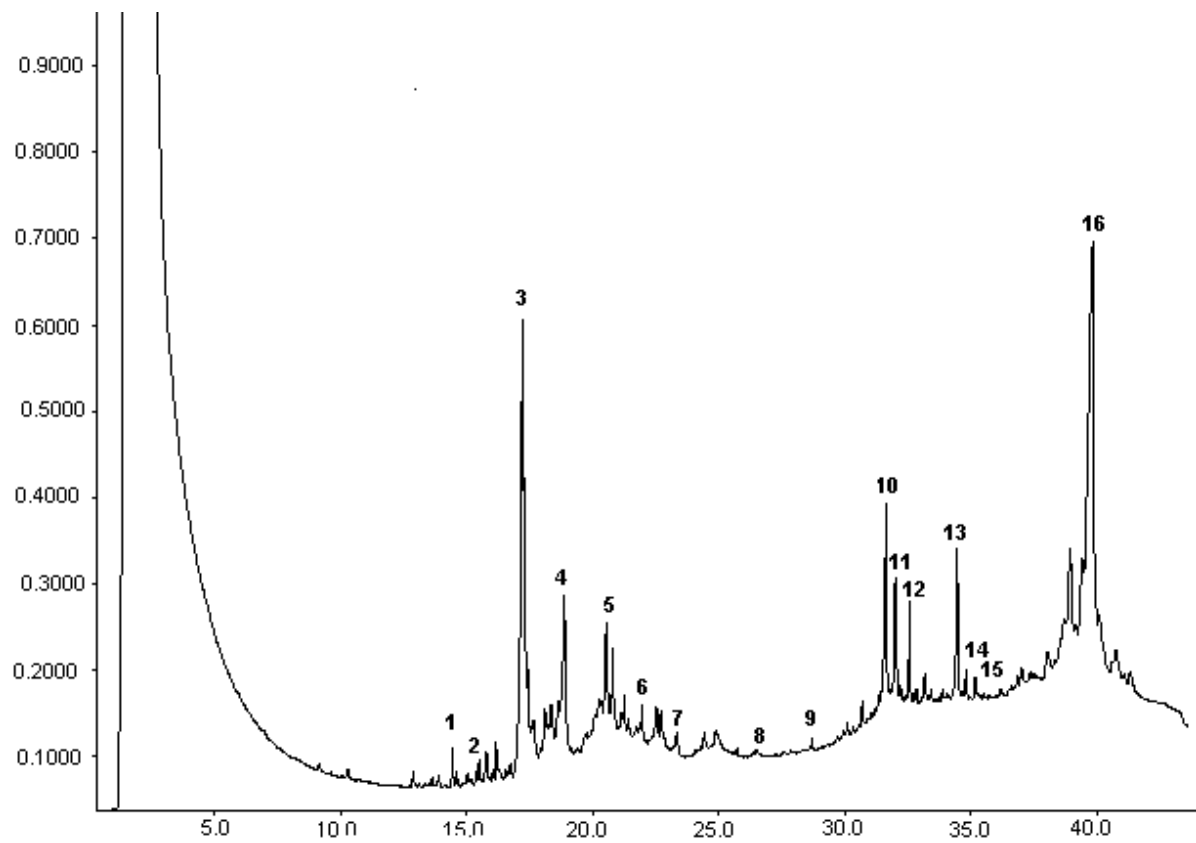


Figura VII: Cromatograma do extrato de carqueja obtido a 30°C e 230 bar

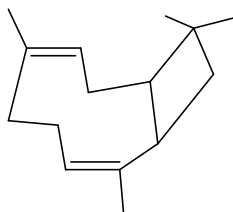
**ANEXO II – ESTRUTURA QUÍMICA DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS NO
ÓLEO DE CARQUEJA**

Composto 1

1R,3Z,9s-4,11,11-Trimethyl-8-methylenebicyclo[7.2]undec-3-ene

$C_{15}H_{24}$

PM= 204 g/gmol

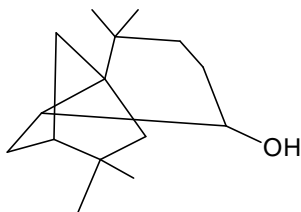


Composto 2

Cycloisolongifolene,8-hydroxy-,endo-

$C_{15}H_{24}O$

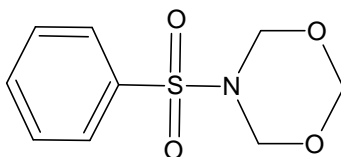
PM = 220g/gmol



Composto 3

$C_9H_{11}NO_4S$

PM = 229g/gmol

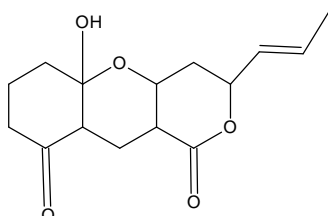


Composto 4

Pyrano[4,3-b]benzopyran-1,9-dione,5a-methoxy-9a-methyl-3-(1-propenyl)perhydro-

$C_{17}H_{24}O_5$

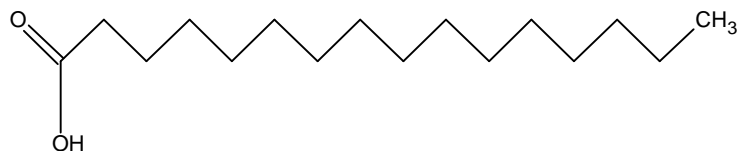
PM = 308g/gmol

*Composto 5*

n-hexadecanoic acid

$C_{16}H_{32}O_2$

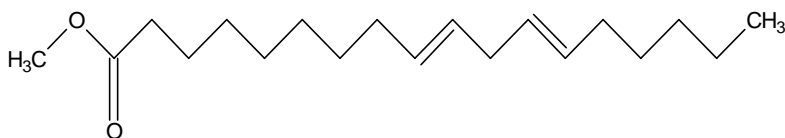
PM = 256g/gmol

*Composto 6*

,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-methyl éster

$C_{19}H_{34}O_2$

PM = 294g/gmol



Composto 7

9-nonadecene

 $C_{19}H_{38}$

PM = 266g/gmol

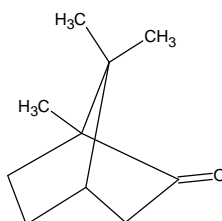


Composto 8

Bicyclo[2,2,1]heptan-2-one-1,7,7-trimethyl-, (1S),

 $C_{10}H_{16}O$

PM = 152g/gmol

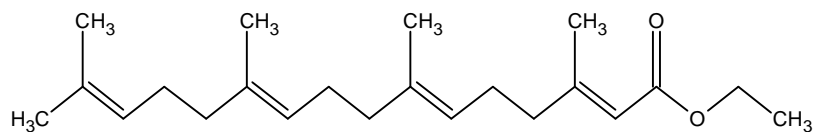


Composto 9

,6,10,14-hexadecatetraenoic acid,3,7,11,15-tetramethyl-,ethyl ester

 $C_{22}H_{36}O_2$

PM = 332g/gmol



Composto 10

Tricosane

$C_{23}H_{48}$

PM = 324g/gmol

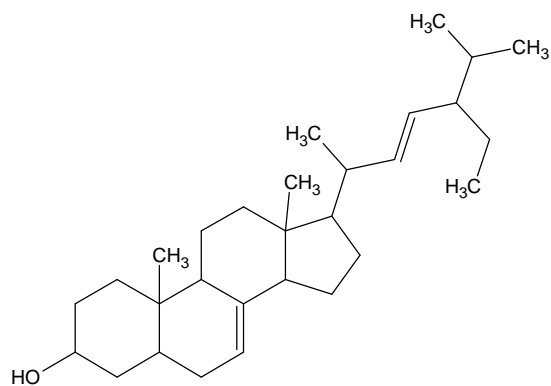


Composto 11

Chondrillasterol

$C_{29}H_{48}O$

PM = 412g/gmol

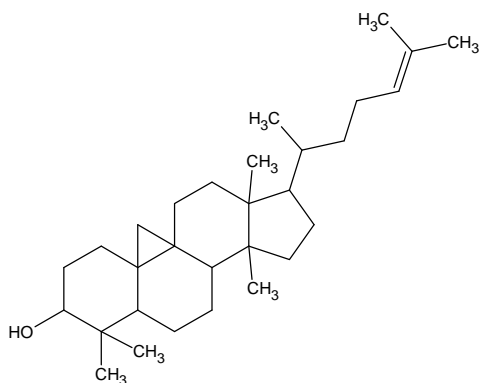


Composto 12

9,19-Cyclolanost-24-en-3-ol

$C_{30}H_{50}O$

PM = 426g/gmol

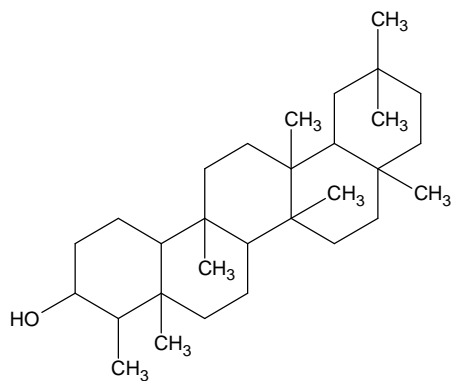


Composto 14

D:A-friedooleanan-3-ol

$C_{30}H_{52}O$

PM = 428g/gmol

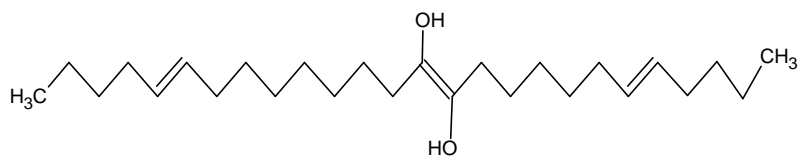


Composto 16

5,14,23-octadecatrien-14,15-diol

C₂₈H₅₂O₂

PM = 420g/gmol



ANEXO III – DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO

Condição de 40 ° C, 150 bar e 3,33 g/min

Tempo (minutos)	Massa Acumulada (g)
0	0
10	0,0267
20	0,0316
30	0,0779
40	0,1890
50	0,2035
60	0,2166
70	0,2270
100	0,2920
130	0,3030
160	0,3090
190	0,3140
220	0,3170
250	0,3270
280	0,3280
310	0,3340
340	0,3490
370	0,3500
400	0,3550

Condição de 40° C, 230 bar e 6,66 g/min

Tempo (minutos)	Massa Acumulada (g)
0	0
10	0,0435
20	0,0900
30	0,1077
40	0,1158
50	0,1260
60	0,1290
70	0,1340
100	0,1400
130	0,1522
160	0,1534
190	0,1560
220	0,1609
250	0,1704
280	0,2260
310	0,2386
340	0,2437
370	0,2452
400	0,2505

Condição de 40° C, 300 bar e 8,33 g/min

Tempo (minutos)	Massa Acumulada (g)
0	0
10	0,0076
20	0,0976
30	0,1052
40	0,1420
50	0,2316
60	0,3135
70	0,3290
100	0,4330
130	0,4400
160	0,4550
190	0,4770
220	0,5226
250	0,5750
280	0,6270
310	0,6500
340	0,7160
370	0,7300
400	0,7460

ANEXO IV – RESULTADOS DAS CURVAS AJUSTADAS PELO SAS

Ensaio: 40° C, 150bar, 3,33g/min

The NLIN Procedure

Dependent Variable mext

Method: Gauss-Newton

Iterative Phase

Sum of

Iter	b0	b1	b2	knot1	Squares
0	-0.0271	0.000810	-0.00034	70.0000	0.6573
1	-0.0179	0.00415	-0.00386	64.3784	0.0118
2	-0.0179	0.00415	-0.00386	69.5008	0.00710

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	2
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.079567
Object	0.398216
Objective	0.007098
Observations Read	19
Observations Used	19

Observations Missing 0

Sum of	Mean		Approx			
Source		DF	Squares	Square	F Value	Pr > F
Regression		4	1.3443	0.3361	179.30	<.0001
Residual		15	0.00710	0.000473		
Uncorrected Total		19	1.3514			
Corrected Total		18	0.2616			

Ensaio: 40°C, 150bar, 3,33g/min

The NLIN Procedure

Parameter	Approximate Estimate	Approximate 95% Std Error	Confidence Limits	
b0	-0.0179	0.0148	-0.0495	0.0137
b1	0.00415	0.000411	0.00327	0.00502
b2	-0.00386	0.000416	-0.00475	-0.00298
knot1	69.5008	5.6213	57.5194	81.4822

Approximate Correlation Matrix

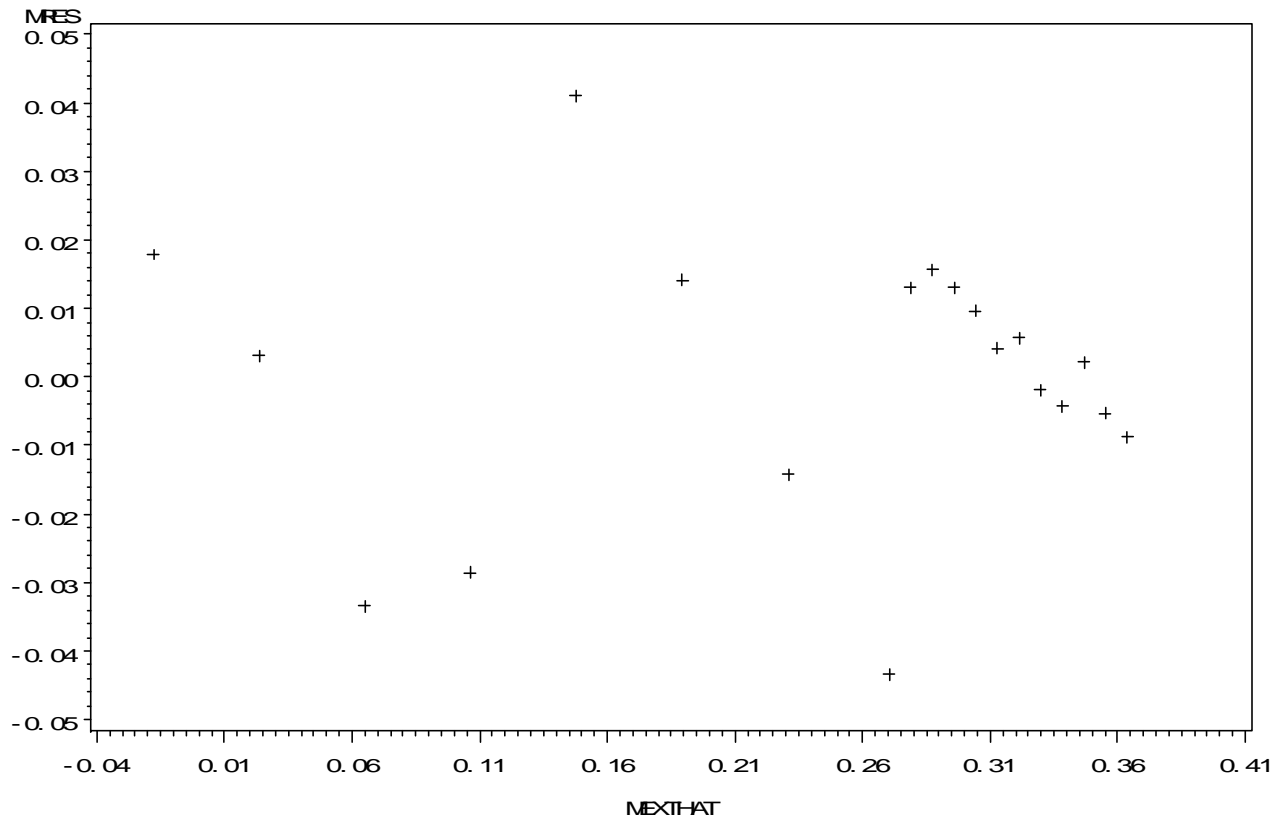
	b0	b1	b2	knot1
b0	1.0000000	-0.8320503	0.8231443	0.4122349
b1	-0.8320503	1.0000000	-0.9892963	-0.7478928
b2	0.8231443	-0.9892963	1.0000000	0.6724448
knot1	0.4122349	-0.7478928	0.6724448	1.0000000

Ensaio: 40°C, 150bar, 3,33g/min

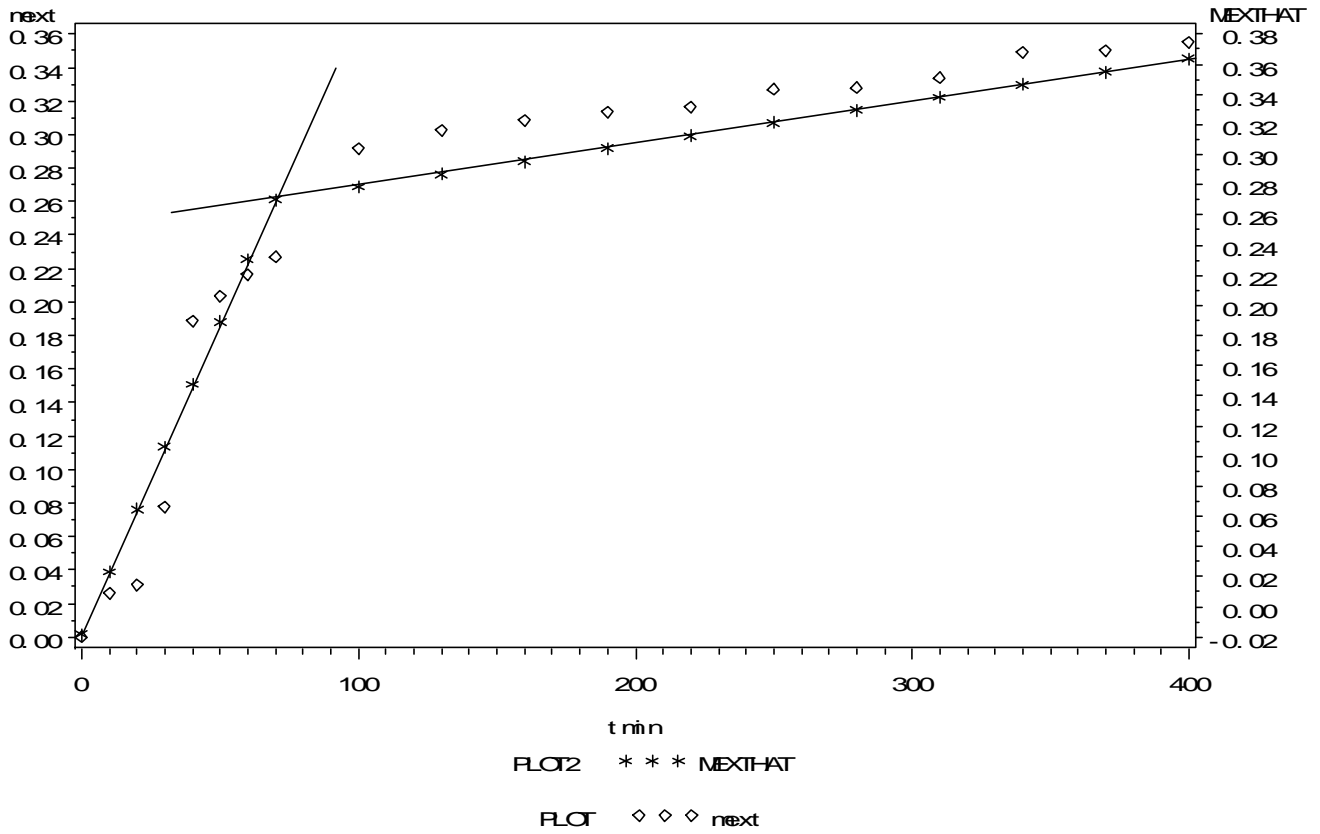
Obs	tmin	mext	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	0	-0.01790	0.017900
2	10	0.0267	0	0.02356	0.003143
3	20	0.0316	0	0.06501	-0.033414
4	30	0.0779	0	0.10647	-0.028571
5	40	0.1890	0	0.14793	0.041071

6	50	0.2035	0	0.18939	0.014114
7	60	0.2166	0	0.23084	-0.014243
8	70	0.2270	0	0.27037	-0.043372
9	100	0.2920	30	0.27886	0.013135
10	130	0.3030	60	0.28736	0.015642
11	160	0.3090	90	0.29585	0.013149
12	190	0.3140	120	0.30434	0.009656
13	220	0.3170	150	0.31284	0.004163
14	250	0.3270	180	0.32133	0.005670
15	280	0.3280	210	0.32982	-0.001823
16	310	0.3340	240	0.33832	-0.004316
17	340	0.3490	270	0.34681	0.002191
18	370	0.3500	300	0.35530	-0.005302
19	400	0.3550	330	0.36379	-0.008795

Ensaio: 40oC, 150bar, 3,33g/min



Ensaio: 40oC, 150bar, 3,33g/min



Ensaio: 40°C, 300bar, 6,66g/min

The NLIN Procedure

Dependent Variable mext

Method: Gauss-Newton

Iterative Phase

Sum of

Iter	b0	b1	b2	knot1	Squares
0	-0.0271	0.000810	-0.00034	25.0000	0.1884
1	-0.00050	0.00450	-0.00411	15.5595	0.0232
2	-374E-17	0.00435	-0.00395	24.0217	0.00274
3	-0.00050	0.00450	-0.00411	24.2200	0.00263
4	-0.00050	0.00450	-0.00411	24.2123	0.00263

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	4
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.000319
Object	6.121E-6
Objective	0.002632
Observations Read	19

Observations Used 19
Observations Missing 0

Sum of	Mean	Approx				
Source		DF	Squares	Square	F Value	Pr > F
Regression		4	0.5193	0.1298	154.00	<.0001
Residual		15	0.00263	0.000175		
Uncorrected Total		19	0.5219			
Corrected Total		18	0.0837			

Ensaio: 40°C,300bar, 6,66g/min

The NLIN Procedure

Parameter	Approximate Estimate	Approximate Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	-0.00050	0.0121	-0.0263	0.0253
b1	0.00450	0.000937	0.00250	0.00650
b2	-0.00411	0.000937	-0.00611	-0.00211
knot1	24.2123	3.9704	15.7496	32.6750

Approximate Correlation Matrix

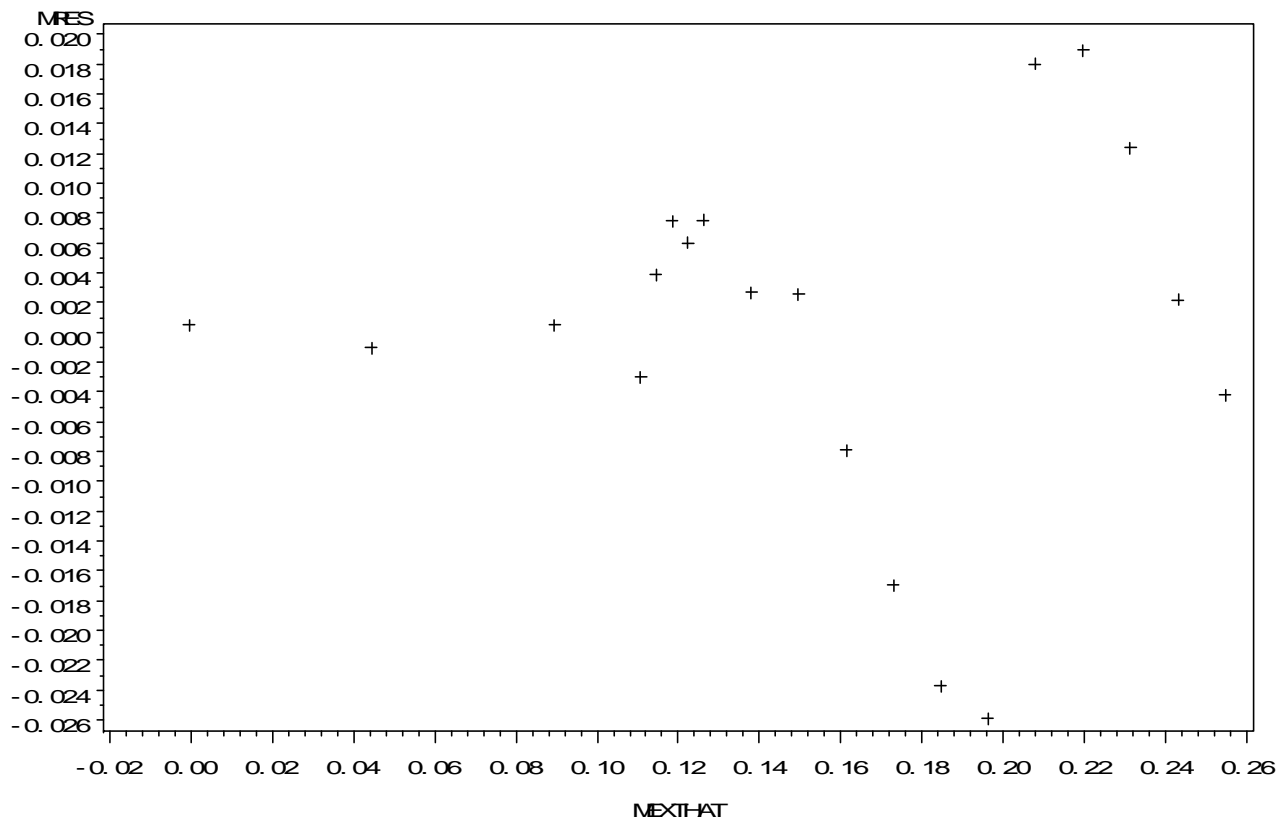
	b0	b1	b2	knot1
b0	1.0000000	-0.7745967	0.7742707	0.3354397
b1	-0.7745967	1.0000000	-0.9995792	-0.8156562
b2	0.7742707	-0.9995792	1.0000000	0.8074248
knot1	0.3354397	-0.8156562	0.8074248	1.0000000

Ensaio: 40°C,300bar, 6,66g/min

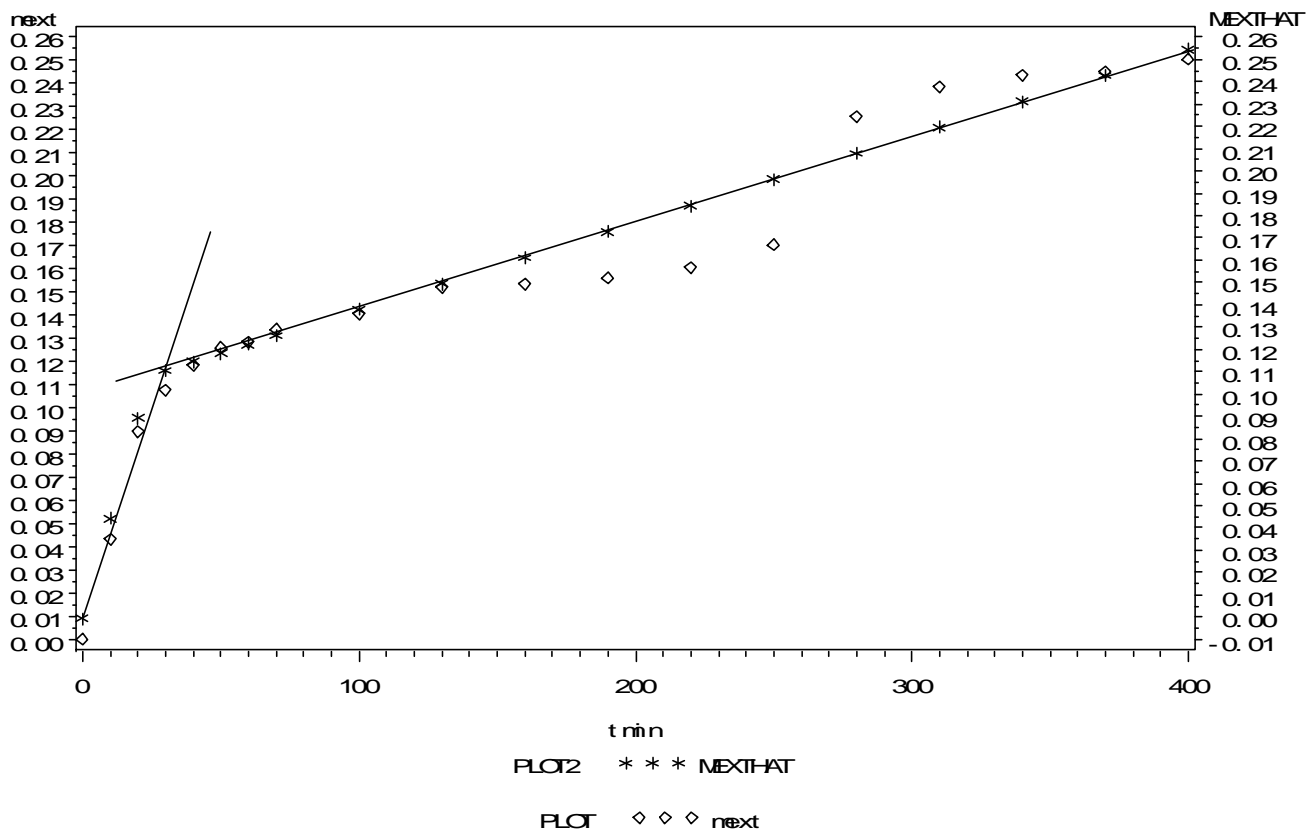
Obs	tmin	mext	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	0	-0.00050	0.000500
2	10	0.0435	0	0.04450	-0.001000
3	20	0.0900	0	0.08950	0.000500
4	30	0.1077	5	0.11071	-0.003008

5	40	0.1185	15	0.11460	0.003901
6	50	0.1260	25	0.11849	0.007510
7	60	0.1284	35	0.12238	0.006019
8	70	0.1338	45	0.12627	0.007528
9	100	0.1406	75	0.13795	0.002654
10	130	0.1522	105	0.14962	0.002581
11	160	0.1534	135	0.16129	-0.007893
12	190	0.1560	165	0.17297	-0.016967
13	220	0.1609	195	0.18464	-0.023740
14	250	0.1704	225	0.19631	-0.025914
15	280	0.2260	255	0.20799	0.018013
16	310	0.2386	285	0.21966	0.018939
17	340	0.2437	315	0.23133	0.012366
18	370	0.2452	345	0.24301	0.002192
19	400	0.2505	375	0.25468	-0.004182

Ensaio: 40oC,300bar, 6,66g/min



Ensaio: 40oC,300bar, 6,66g/min



Ensaio: 40°C, 300bar, 8,33g/min

The NLIN Procedure

Dependent Variable mext

Method: Gauss-Newton

Iterative Phase

Sum of

Iter	b0	b1	b2	knot1	Squares
0	-0.0271	0.000810	-0.00034	70.0000	2.7155
1	-0.00088	0.00463	-0.00339	157.6	0.6903
2	0.0287	0.00369	-0.00236	110.0	0.0343
3	0.00458	0.00444	-0.00316	69.1413	0.0254
4	-0.00088	0.00463	-0.00339	79.5596	0.00938
5	-0.00186	0.00468	-0.00348	80.8858	0.00917
6	-0.00186	0.00468	-0.00348	80.8505	0.00917

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	6
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.000438
Object	0.000018

Objective	0.00917
Observations Read	19
Observations Used	19
Observations Missing	0

Sum of	Mean	Approx			
Source	DF	Squares	Square	F Value	Pr > F
Regression	4	4.1346	1.0337	567.69	<.0001
Residual	15	0.00917	0.000611		
Uncorrected Total	19	4.1438			
Corrected Total	18	1.0503			

Ensaio: 40°C,300bar, 8,33g/min

The NLIN Procedure

Parameter	Approximate Estimate	Approximate 95% Std Error	Confidence Limits	
b0	-0.00186	0.0160	-0.0359	0.0322
b1	0.00468	0.000382	0.00386	0.00549
b2	-0.00348	0.000390	-0.00431	-0.00265
knot1	80.8505	7.1280	65.6575	96.0434

Approximate Correlation Matrix

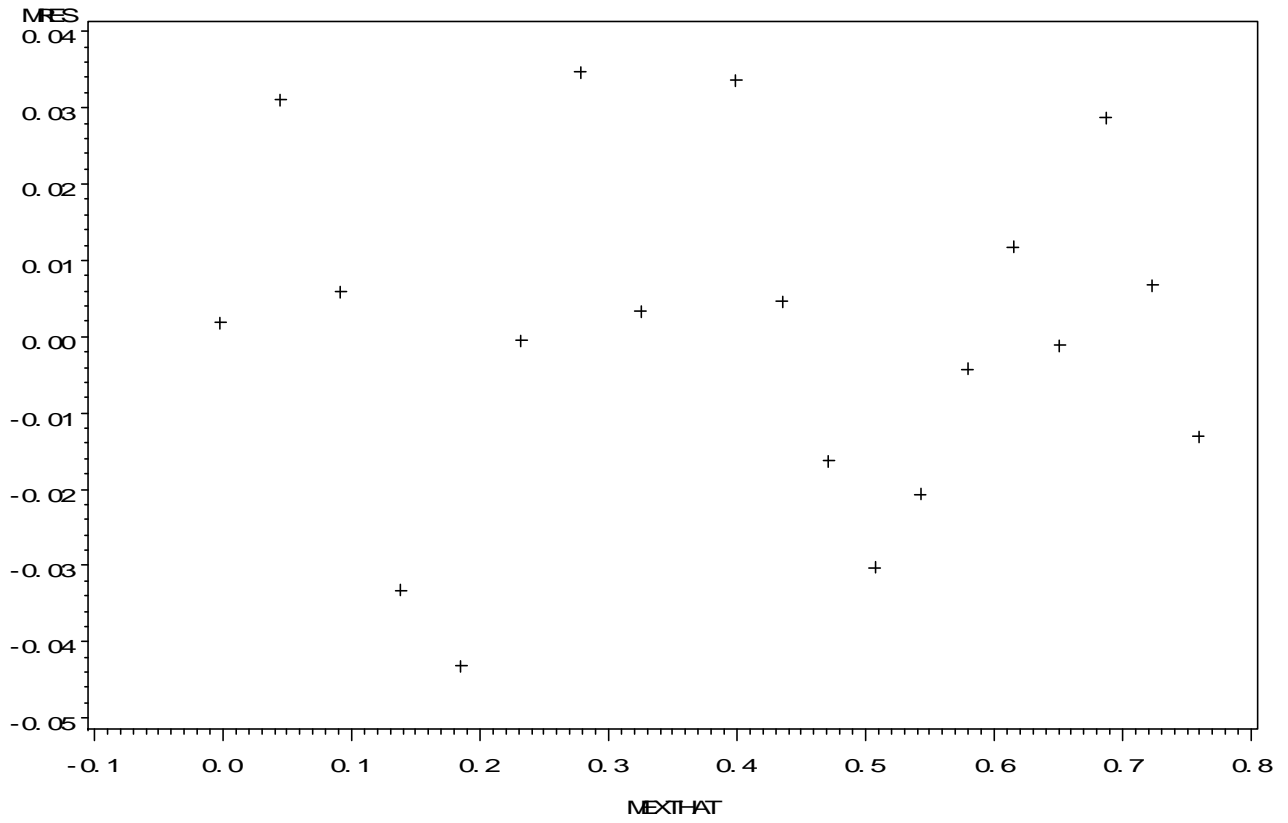
	b0	b1	b2	knot1
b0	1.0000000	-0.8366600	0.8194581	0.3971960
b1	-0.8366600	1.0000000	-0.9794398	-0.7055664
b2	0.8194581	-0.9794398	1.0000000	0.5829023
knot1	0.3971960	-0.7055664	0.5829023	1.0000000

Ensaio: 40°C,300bar, 8,33g/min

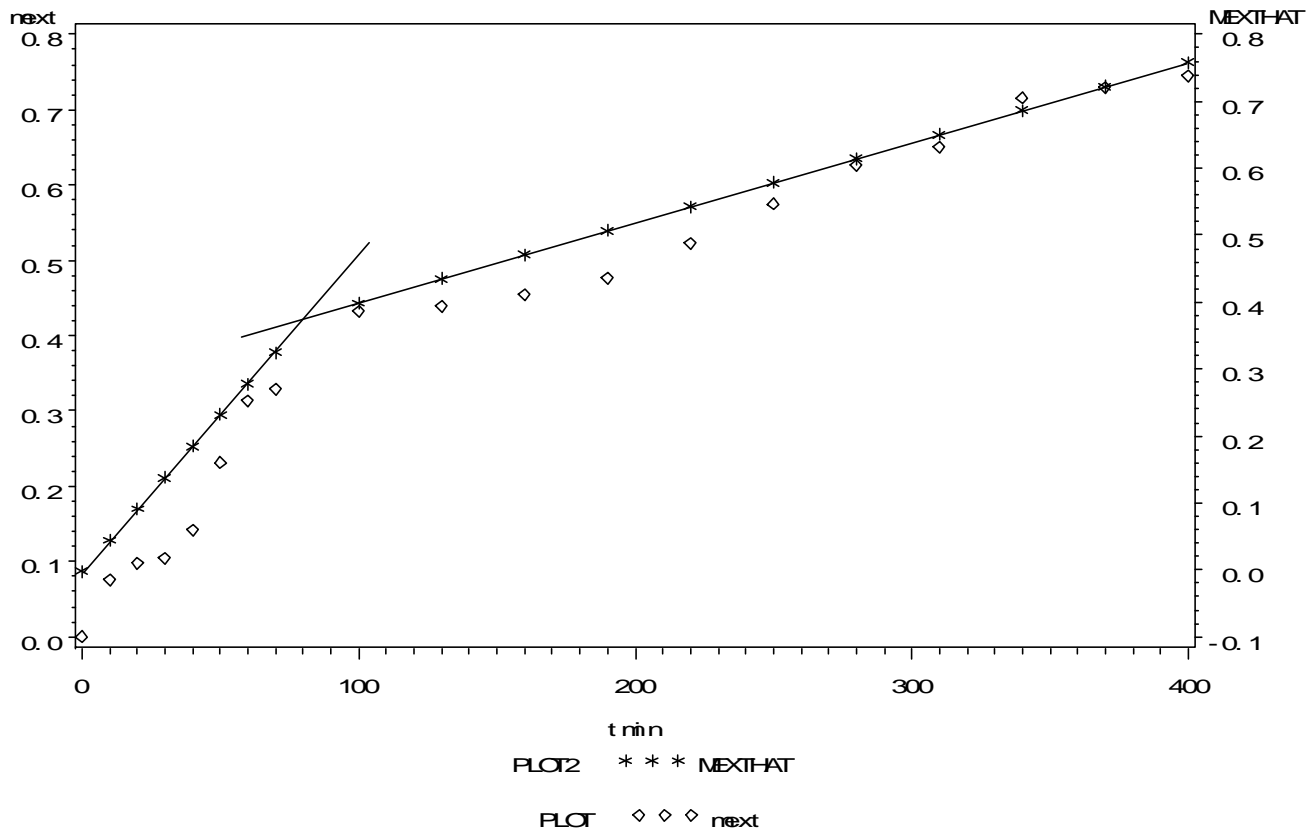
Obs	tmin	mext	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0.0000	0	-0.00186	0.001858
2	10	0.0760	0	0.04492	0.031081
3	20	0.0976	0	0.09170	0.005904
4	30	0.1052	0	0.13847	-0.033274
5	40	0.1420	0	0.18525	-0.043251

6	50	0.2316	0	0.23203	-0.000429
7	60	0.3135	0	0.27881	0.034694
8	70	0.3290	0	0.32558	0.003417
9	100	0.4330	20	0.39931	0.033691
10	130	0.4400	50	0.43529	0.004705
11	160	0.4550	80	0.47128	-0.016280
12	190	0.4770	110	0.50727	-0.030265
13	220	0.5226	140	0.54325	-0.020651
14	250	0.5750	170	0.57924	-0.004236
15	280	0.6270	200	0.61522	0.011778
16	310	0.6500	230	0.65121	-0.001207
17	340	0.7160	260	0.68719	0.028807
18	370	0.7300	290	0.72318	0.006822
19	400	0.7460	320	0.75916	-0.013164

Ensaio: 40oC,300bar, 8,33g/min



Ensaio: 40oC,300bar, 8,33g/min



Ensaio: 30oC, 100bar, 1,0g/min

The NLIN Procedure

Dependent Variable mext

Method: Gauss-Newton

Iterative Phase

Sum of

Iter	b0	b1	b2	knot1	Squares
0	-0.0271	0.000810	-0.00034	70.0000	0.0580
1	0.0151	0.00114	-0.00031	39.7958	0.000886
2	0.0125	0.00135	-0.00058	31.3326	0.000727
3	0.00964	0.00163	-0.00086	23.2009	0.000609
4	0.00625	0.00202	-0.00125	17.5694	0.000497
5	0.00174	0.00258	-0.00181	16.0489	0.000215
6	0.000144	0.00283	-0.00205	15.5078	0.000174
7	0.000112	0.00283	-0.00205	15.5630	0.000174
8	0.000112	0.00283	-0.00205	15.5631	0.000174

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	8
Subiterations	3
Average Subiterations	0.375
R	4.813E-8
PPC(b0)	6.242E-7

RPC(b0)	0.000947
Object	5.361E-9
Objective	0.000174
Observations Read	19
Observations Used	19
Observations Missing	0

Sum of	Mean	Approx			
Source	DF	Squares	Square	F Value	Pr > F
Regression	4	0.0915	0.0229	636.13	<.0001
Residual	15	0.000174	0.000012		
Uncorrected Total	19	0.0917			
Corrected Total	18	0.0223			

Ensaio: 30oC, 100bar, 1,0g/min

The NLIN Procedure

Approx	Approximate 95% Confidence			
Parameter	Estimate	Std Error	Limits	
b0	0.000112	0.00248	-0.00518	0.00541
b1	0.00283	0.000292	0.00221	0.00345
b2	-0.00205	0.000294	-0.00268	-0.00143
knot1	15.5631	1.6214	12.1071	19.0191

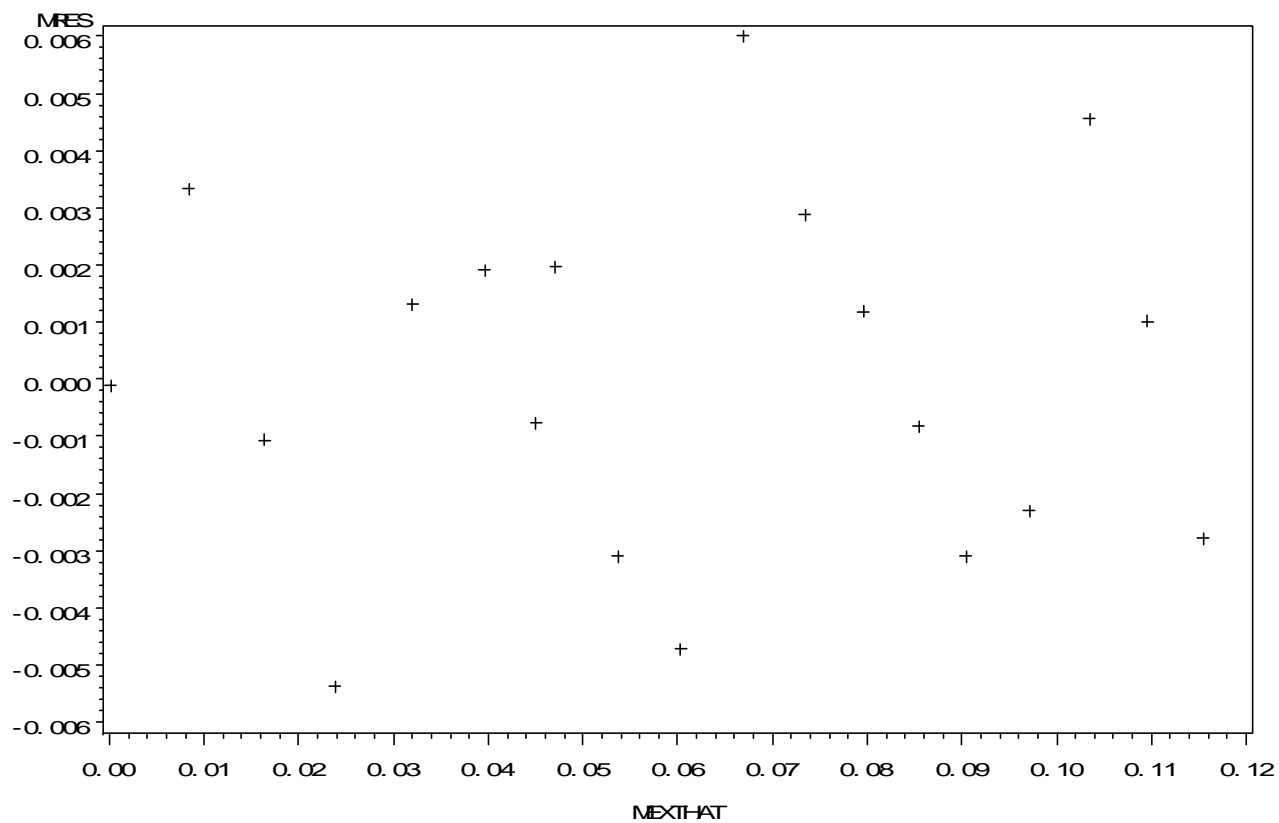
Approximate Correlation Matrix

b0	b1	b2	knot1	
b0	1.0000000	-0.8290677	0.8240433	0.3852972
b1	-0.8290677	1.0000000	-0.9939396	-0.7459736
b2	0.8240433	-0.9939396	1.0000000	0.6936153
knot1	0.3852972	-0.7459736	0.6936153	1.0000000

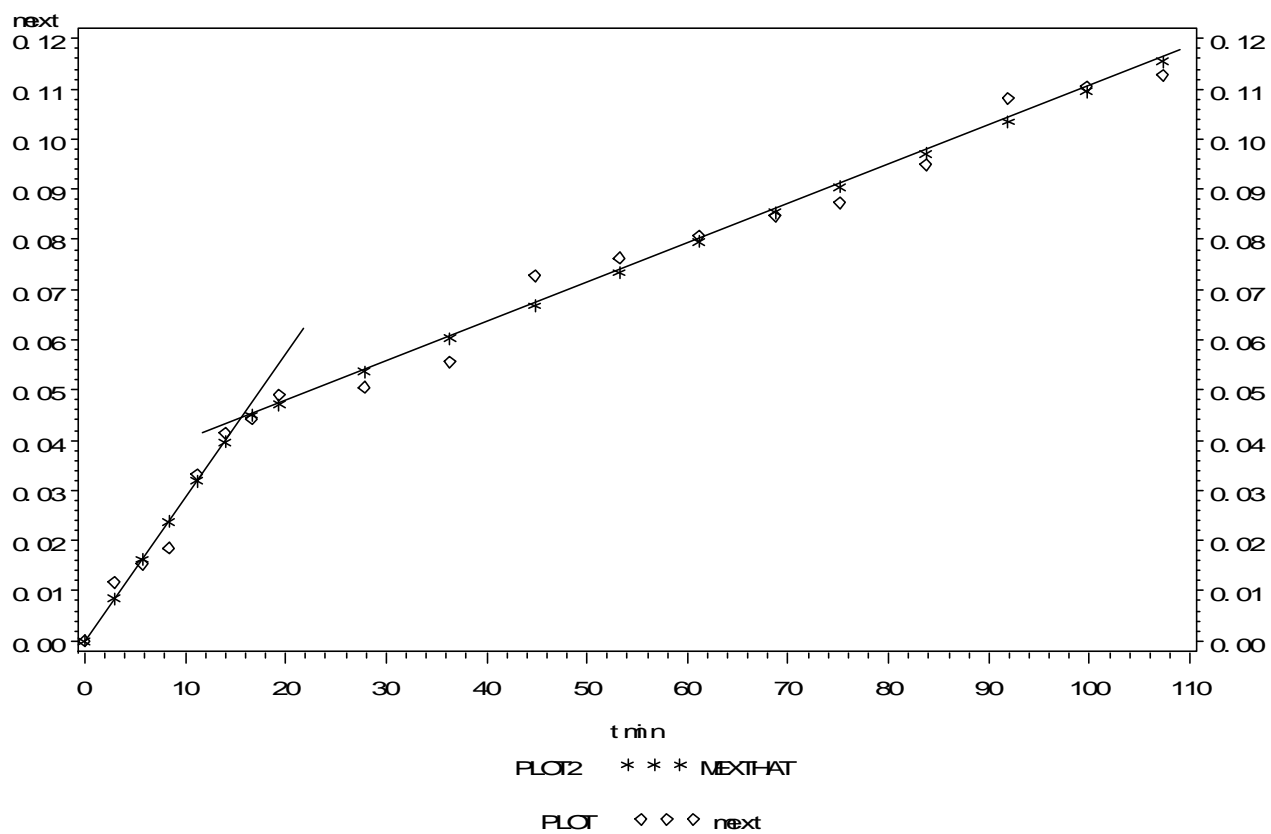
Ensaio: 30oC, 100bar, 1,0g/min

Obs	massa	mext	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0.00	0.0000	0.00	0.00011	-0.000111576
2	2.95	0.0118	0.00	0.00846	0.003335397
3	5.74	0.0153	0.00	0.01636	-0.001064584
4	8.39	0.0185	0.00	0.02387	-0.005368151
5	11.26	0.0333	0.00	0.03199	0.001305344
6	13.98	0.0416	0.00	0.03970	0.001903570
7	16.70	0.0443	0.00	0.04506	-0.000762940
8	19.35	0.0491	0.00	0.04712	0.001976749
9	27.81	0.0506	0.00	0.05370	-0.003100700
10	36.33	0.0556	0.00	0.06032	-0.004724796
11	44.79	0.0729	0.00	0.06690	0.005997756
12	53.19	0.0763	0.00	0.07343	0.002866956
13	61.14	0.0808	0.00	0.07961	0.001186020
14	68.73	0.0847	0.00	0.08552	-0.000815023
15	75.15	0.0874	5.15	0.09051	-0.003106420
16	83.76	0.0949	13.76	0.09720	-0.002300490
17	91.92	0.1081	21.92	0.10354	0.004555305
18	99.69	0.1106	29.69	0.10959	0.001014315
19	107.28	0.1127	37.28	0.11549	-0.002786729

Ensaio: 30oC, 100bar, 1,0g/min



Ensaio: 30oC, 100bar, 1,0g/min



ANEXO V – EQUAÇÕES INTERMEDIÁRIAS PARA A APLICAÇÃO DO MODELO DESCRITO POR SOVOVÁ (1994)

Os mecanismos de transferência de massa de produtos naturais em FSC é complexo devido ao grande número de componentes presentes na mistura. Também é difícil estabelecer as interações entre os componentes do extrato, solvente e a fase sólida presentes no sistema. Desta forma uma alternativa para avaliação da transferência de massa de sistemas complexos envolvendo matrizes vegetais e FSC é o modelo proposto por de SOVOVÁ (1994).

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

Para aplicação do modelo as condições de balanço de massa para a fase sólida e fluída são respectivamente:

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

$$\text{Fase fluída: } \rho_f U \frac{\partial Y}{\partial h} = J(X,Y) \quad \text{Eq. V. 2}$$

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

As condições de contorno iniciais e de contorno para a resolução das equações de balanço de massa são:

$$x(h, t=0) = x_0$$

$$Y(h=0, t) = 0$$

$$Y(h, t=0) = 0$$

Onde: x é a concentração na fase sólida; y é a concentração na fase solvente; h é a posição do leito de sólidos (m); t é o tempo de extração (s) e x_0 é a razão mássica inicial de soluto na fase sólida.

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

Com base nas equações intermediárias para a aplicação do modelo, este permite a descrição das curvas de extração para as três etapas do processo, apresentadas a seguir:

Período de taxa constante de extração (CER) - $t < t_{CER}$

$$m_{extr} = Y^* [1 - \exp(-Z)] Q_{CO_2} \cdot t \quad \text{Eq. V. 3}$$

Período de taxa decrescente de extração (FER) - $t_{CER} \leq t < t_{FER}$

$$m_{extr} = Y^* [t - t_{CER} \cdot \exp(z_w - Z)] Q_{CO_2} \quad \text{Eq. V. 4}$$

Período controlado pela difusão - $t \geq t_{FER}$

$$m_{extr} = N \left(X_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left[1 + \frac{W}{Y^*} \exp \left(\frac{W X_0}{Y^*} \right) - 1 \right] \exp \left(\frac{W Q_{CO_2}}{N} (t_{CER} - t) \right) \frac{X_k - Y}{X_0 - Y} \right) \quad \text{Eq. V. 5}$$

Onde: m_{extr} é a massa de extrato (kg), t_{CER} é a duração da etapa constante de extração (s), N é a massa de matéria-prima livre de soluto (kg), Y^* é a solubilidade (kg/kg), Q_{CO_2} é a vazão média do solvente (Kg/s), t_{FER} é o período de taxa decrescente de extração (s), x_0 é a razão mássica inicial de soluto na fase sólida, X_k é a razão mássica de soluto no interior de células intactas.

Com base nas equações I e II descritas acima referente às equações de balanço de massa na fase sólida e fluida e as considerações das condições iniciais e de contorno a aplicação do modelo de transferência de massa descrito, implica no conhecimento prévio do teor de soluto extraível pelo solvente.

Assim, o teor de óleo disponível é definido como o teor inicial de óleo no sólido (O) igual a soma do óleo de fácil acesso (P), que se encontra na superfície do sólido e o óleo de difícil acesso (K), no interior da partícula, conforme equação V.6.

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

A concentração de soluto na fase sólida é descrita através do teor de sólidos totais livre de soluto, ou sólido inerte (N), através das relações:

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

SOVOVÁ (1994), resolveu as equações I e II utilizando as condições de contorno e as VI e VII descrevendo as equações III a V com as seguintes restrições:

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

$$Z = \frac{N \cdot k_{Y_a} \cdot p_{CO_2}}{Q_{CO_2} \cdot (1 - \epsilon) \rho_s} \quad \text{Eq. VIII}$$

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

M_{CER} = taxa de extração na etapa CER (kg/s);

Y_{CER} = razão mássica do soluto na fase supercrítica na saída da coluna na etapa CER (kg extrato/kg CO_2);

t_{CER} = duração da etapa CER (s).

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

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

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

As demais restrições e definições são descritas:

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

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

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

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

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

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{N}{Q_{CO_2} \cdot W} \ln \frac{X_k + (X_0 - X_k) \exp(WX_0 / Y^*)}{X_0}$$

Eq.XV

onde: m_{extr} é a massa de extrato (kg), t_{CER} é a duração da etapa constante de extração (s), N é a massa de matéria-prima livre de soluto (kg), Y^* é a solubilidade (kg/kg), Q_{CO_2} é a vazão média do solvente (kg/s), t_{FER} é o período de taxa decrescente de extração (s), X_0 é a razão mássica inicial de soluto na fase sólida, X_k é a razão mássica de soluto no interior de células intactas.