



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ESTUDO DO AUMENTO DE ESCALA DO PROCESSO
DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA EM LEITO FIXO**

Juliana Martin do Prado

Engenheira de Alimentos, 2005 (UEM)

Orientadora: Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
de Alimentos da Universidade Estadual de
Campinas para obtenção do Título de Doutor
em Engenharia de Alimentos.

Campinas, 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

P882e Prado, Juliana Martin do
Estudo do aumento de escala do processo de extração supercrítica em leito fixo / Juliana Martin do Prado. -- Campinas, SP: [s.n], 2010.

Orientador: Maria Angela de Almeida Meireles
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Aumento de escala. 2. Custo de manufatura. 3. Extração supercrítica. I. Meireles, Maria Angela de Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Título em inglês: Scale-up study of supercritical fluid extraction process in fixed bed

Palavras-chave em inglês (Keywords): Scale-up, Cost of manufacturing, Supercritical fluid extraction

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Maria Angela de Almeida Meireles

Miriam Dupas Hubinger

Patrícia Franco Leal

Marcio Antonio Mazutti

Sandra Regina Salvador

Data da defesa: 16/08/2010

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

ERRATA

Prado, J. M. Estudo do aumento de escala do processo de extração supercrítica em leite fixo. 2010, 250 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

Página 197, Tabela 4.25

Na terceira coluna da tabela, onde consta (S_2 , 60 min), leia-se (S_1 , 300 min). Na quarta coluna da tabela, onde consta (S_1 , 300 min), leia-se (S_2 , 60 min).

BANCA EXAMINADORA

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida em ____/____/____ por
Juliana Martin do Prado aprovado pela comissão julgadora em ____/____/____.

Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles
DEA-FEA/UNICAMP
Orientadora

Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger
DEA-FEA/UNICAMP
Membro

Dra. Patrícia Franco Leal
INOVA/UNICAMP
Membro

Prof. Dr. Marcio Antonio Mazutti
URI
Membro

Profa. Dra. Sandra Regina Salvador
EQA/UFSC
Membro

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
DEA-FEA/UNICAMP
Suplente

Prof. Dr. Martín Aznar
FEQ/UNICAMP
Suplente

Dra. Camila Gambini Pereira
DEQ/CT/UFRN
Suplente

Aos meus pais, Marlene e Ivanor, aos meus irmãos, Ivor e Rodolpho, “só enquanto eu respirar vou me lembrar de vocês”.

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu Criador, meu Redentor e meu Amigo, por cada bênção recebida, por cada vitória alcançada, por cada lição aprendida, e pelo infinito além ainda por vir.

À Dra. Maria Angela de Almeida Meireles, por toda a contribuição para o meu crescimento profissional, pelas oportunidades concedidas, pela confiança e amizade.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), por oferecer toda a estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro recebido (05/60948-1, 07/03817-7).

À Centroflora, pela parceria no projeto PITE/FAPESP e doação de matérias-primas.

Ao Centro de Tecnologia Canavieira e à Vinícola Villa Francioni, pela doação de matérias-primas.

Aos membros da banca pelas valiosas contribuições para o trabalho.

À minha mãe, Marlene, pelo amor, pelo carinho, pela dedicação, pelo apoio total. Mãe, você é a minha inspiração como ser humano.

Ao meu pai, Ivanor, por guiar meus primeiros passos no universo acadêmico, por me levar sempre adiante, sempre mais alto.

Aos meus irmãos, Ivor e Rodolpho, por cada momento de VIDA compartilhado.

À querida amiga Patrícia Franco Leal, por toda a contribuição profissional desde que cheguei ao LASEFI até à conclusão deste trabalho, e especialmente pela amizade diária.

Aos amigos, que estiveram perto tanto dentro quanto fora do laboratório, Danielle, Glaucia, Helmut, Ivor, Patrícia, Priscilla, Thais.

Aos demais colegas da Unicamp pelo convívio diário.

Ao técnico do LASEFI Ariovaldo Astini, pelo auxílio diário no laboratório.

Aos funcionários da FEA pela prontidão e eficiência.

*Os homens sempre precisam estar
pesquisando, sempre aprendendo; contudo,
há um infinito além.*

Ellen G. White

TESE DE DOUTORADO

AUTORA: Juliana Martin do Prado

TÍTULO: Estudo do aumento de escala do processo de extração supercrítica em leito fixo

ORIENTADORA: Prof. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a viabilidade técnica e econômica da instalação de uma planta industrial de extração supercrítica (SFE) em território nacional. Para o desenvolvimento deste trabalho o cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) foi selecionado como matéria-prima modelo. A validação da metodologia proposta foi realizada utilizando matérias-primas de perfil agrônomo e tipo de extrato diferentes do cravo: gengibre (*Zingiber officinale*), resíduo de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp), cidrão (*Aloysia triphylla*) e semente de uva (*Vitis vinifera*). Para os experimentos em escala de laboratório foram utilizadas duas unidades SFE com extratores de diferentes volumes, de 4,6 a 290 mL, a fim de se obterem dados de rendimento global e cinéticos. Os parâmetros de processo obtidos através do ajuste das curvas de extração foram utilizados para adaptar o processo da escala laboratorial para a operação de uma planta piloto com extrator de 5 L. As análises químicas dos extratos foram realizadas por cromatografia gasosa, cromatografia em camada delgada e outras técnicas, a fim de determinar o perfil fitoquímico dos produtos obtidos. Os dados de rendimento global, juntamente com a composição química dos extratos, foram analisados a fim de selecionar a temperatura e a pressão ótimas de operação para duas matérias-primas: cravo (313 K/15 MPa) e gengibre (313 K/30 MPa). Após a determinação das curvas cinéticas de extração em escala de laboratório para as cinco matérias-primas, utilizou-se o critério de aumento de escala de manutenção da proporção entre massa de solvente e massa de matéria-prima (S/F) constante. Foi possível reproduzir com sucesso, em escala piloto 14-17 vezes maior, as curvas previamente determinadas em escala de laboratório para todas as matérias-primas. Foi realizado ainda o estudo da etapa

de separação dos extratos em escala piloto, utilizando três separadores em série operando sob diferentes condições de temperatura e pressão. Extratos de diferentes aspectos físicos e composições químicas foram obtidos pela simples manipulação das condições operacionais dos separadores, caracterizando diferentes produtos. A estabilidade do extrato de gengibre armazenado a 255 K foi avaliada; durante os 4 primeiros meses de armazenamento houve significativa alteração na composição química do extrato, e nos 18 meses posteriores esta apresentou-se estável. A partir do custo de manufatura dos extratos calculado, foi demonstrado que o processo SFE no Brasil é economicamente viável para extratores industriais com volume de 50 a 500 L, dependendo da matéria-prima a ser processada. Reunindo dados técnicos e econômicos, para SFE de cravo-da-índia a 313 K/15 MPa, 52 min e S/F de 3,6 apresentam a melhor relação entre custo, rendimento e qualidade do produto. Para o resíduo de cana, os parâmetros otimizados foram 60 min e S/F de 4,8 a 333 K/35 MPa. Para SFE de semente de uva a 313 K/35 MPa, 240 min e S/F de 6,6 foram os parâmetros selecionados.

Palavras-chave: Aumento de escala, Custo de manufatura, Extração supercrítica.

DOCTORAL THESIS

AUTHOR: Juliana Martin do Prado

TITLE: Scale-up study of supercritical fluid extraction process in fixed bed

MAJOR PROFESSOR: Prof. Dr. Maria Angela de Almeida Meireles

ABSTRACT

The objective of the present work was to evaluate the technical and economical viability of installing an industrial scale supercritical fluid extraction (SFE) plant in Brazil. In this work, clove (*Eugenia caryophyllus*) was selected as model raw material. The validation of the methodology proposed was done using raw materials of different agronomic profiles and extract types: ginger (*Zingiber officinale*), sugarcane (*Saccharum* spp) residue, lemon verbena (*Aloysia triphylla*) and grape (*Vitis vinifera*) seed. For lab scale experiments, two SFE units with extraction vessels of different volumes were used, of 4.6 to 290 mL, to obtain global yield and extraction kinetics data. The process parameters established by fitting the extraction curves were used to adapt the process from lab scale to a pilot plant equipped with a 5 L extractor. The chemical analyses of the extracts were done by gas chromatography, thin layer chromatography and other techniques, to determine the phytochemical profile of the products obtained. Global yield and chemical composition data were evaluated to determine optimum extraction temperature and pressure for two raw materials: clove (313 K/15 MPa) and ginger (313 K/30 MPa). After determining the overall extraction curves at lab scale for the five raw materials, the scale-up criterium adopted was maintaining solvent to feed ratio (S/F) constant. The curves previously determined at lab scale were successfully reproduced for 14-17 fold scale-up to pilot scale for all raw materials. The separation step of SFE process was studied at pilot scale, using three separators displayed in series, operating under different temperature and pressure conditions. Extracts of different physical aspects and chemical compositions were obtained by manipulating the separators operation conditions, characterizing different products. The stability of ginger extract stored at 255 K was evaluated; during the first 4 months of

storage there was significant alteration of the extract's chemical composition, and during the next 18 months it was stable. From manufacturing cost calculated for the extracts, it was demonstrated that the SFE process is economically viable in Brazil for industrial scale extractors of 50 to 500 L, depending on the raw material processed. Gathering technical and economical data, for clove, SFE at 313 K/15 MPa, 52 min and S/F of 3.6 presents the best relation between cost, yield and product quality. For sugarcane residue, the optimized parameters were 60 min and S/F of 4.8 at 333 K/35 MPa. As for grape seed, SFE at 313 K/35 MPa, 240 min and S/F of 6.6 were the selected parameters.

Keywords: Cost of manufacturing, Scale-up, Supercritical fluid extraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Tecnologia supercrítica aplicada à alimentação diária (adaptado de BRUNNER, 2005).....	6
Figura 2.2. Diagrama de equilíbrio de substância pura (adaptado de SANDLER, 1999).....	8
Figura 2.3. Diagrama de fases de uma substância pura (adaptado de SANDLER, 1999). ...	8
Figura 2.4. Esquema de processo SFE.	16
Figura 2.5. Diagrama pressão-temperatura-densidade do dióxido de carbono (adaptado de QUISPE-CONDORI, 2005).	21
Figura 2.6. Isotermas de rendimento global de <i>Artemisia annua</i> (QUISPE-CONDORI, 2005).....	22
Figura 2.7. Curva de extração típica de processo supercrítico apresentando os três períodos característicos: taxa de extração constante (CER), taxa de extração decrescente (FER), período difusional (DC) (adaptado de BRUNNER, 1994).....	24
Figura 2.8. Curvas de extração obtidas em leitos de diferentes geometrias a 303 K/25 MPa: (a) utilizando a Equação 2.3; (b) utilizando a Equação 2.4 (MOURA et al., 2005).....	34
Figura 2.9. Comparação das curvas de extração de cravo obtidas para aumento de escala de 20 vezes, a 308 K/10 MPa (MARTÍNEZ, 2005).....	37
Figura 2.10. Cravo-da-índia (WIKIPEDIA, 2010).....	46
Figura 2.11. Gengibre (WIKIPEDIA, 2010).....	48
Figura 2.12. Cana-de-açúcar (FLICKR, 2010).....	52
Figura 2.13. Cidrão (FLICKR, 2010).....	53
Figura 2.14. Uva (FLICKR, 2010; WIKIPEDIA, 2010).....	55
Figura 3.1. Diagrama de fluxo das atividades realizadas no presente trabalho.....	57
Figura 3.2. Unidades de extração supercrítica de laboratório SFE-I (a) e SFE-II (b).....	62
Figura 3.3. Equipamento piloto de extração com fluido supercrítico.	62
Figura 3.4. Diagrama da unidade SFE Co-solvente (SFE-I).	64
Figura 3.5. Diagrama da unidade SFE Spe-ed (SFE-II).	66
Figura 3.6. Diagrama da unidade SFE Piloto.	68

Figura 3.7. Esquema do processo SFE montado no simulador SuperPro Designer utilizado para análise econômica.	87
Figura 4.1. Isotermas de rendimento global do cravo-da-índia em função da pressão (a) e da densidade do solvente (b).	93
Figura 4.2. Curva de extração de cravo a 313 K/15 MPa (Cin. 1) considerando o extrato recuperado no frasco de coleta (FC) e o extrato recuperado na coluna de adsorção (CA).	103
Figura 4.3. Curvas de extração do cravo a 313 K/15 MPa (Cin. 1) e 323 K/20 MPa (Cin. 2).	104
Figura 4.4. Curvas de extração de cravo-da-índia obtidas com diferentes lotes de matéria-prima a 313 K/15 MPa.	106
Figura 4.5. Ajuste de três retas da curva de extração de cravo obtida a 313 K/15 MPa (Cin. 3).	106
Figura 4.6. Concentração dos compostos identificados ao longo das cinéticas de extração de cravo.	112
Figura 4.7. Concentração dos compostos identificados na Cin. 3 (313 K/15 MPa) do cravo.	114
Figura 4.8. Curvas de aumento de escala para o cravo-da-índia a 313 K/15 MPa.	115
Figura 4.9. Influência da vazão sobre rendimento de extrato de cravo (313 K/15 MPa) no equipamento piloto.	117
Figura 4.10. Rendimentos dos separadores obtidos no equipamento piloto para extração do cravo-da-índia a 313 K/15 MPa (Cin. 4) e separadores operando a 313 K/8MPa (S ₁), 303 K/5 MPa (S ₂) e 293 K/3 MPa (S ₃).	120
Figura 4.11. Rendimentos obtidos nos separadores ao longo das cinéticas determinadas com diferentes vazões a 313 K/15 MPa, e separadores operando a 308 K/9 MPa (S ₁), 303 K/5 MPa (S ₂) e 293 K/3 MPa (S ₃).	124
Figura 4.12. Extratos de cravo obtidos ao longo da Cin. 4.	125
Figura 4.13. Placa de cromatografia em camada delgada dos extratos de cravo obtidos no equipamento piloto (Cin. 4) e padrões: eugenol (eug), acetato de eugenila (ace), α -humuleno (hum) e β -cariofileno (car).	127

Figura 4.14. Placa de dromatografia em camada delgada dos extratos de cravo obtidos no equipamento piloto (Cin. 4) sob UV a 365 nm e padrões: eugenol (eug), acetato de eugenila (ace), α -humuleno (hum) e β -cariofileno (car).	128
Figura 4.15. Estimativa de custo de manufatura (COM) para o cravo-da-índia (Cin. 4); a linha pontilhada representa o preço de comercialização do extrato supercrítico de cravo no mercado internacional.....	129
Figura 4.16. Estimativa de custo de manufatura (COM) para o cravo-da-índia (Cin. 15) ; a linha pontilhada representa o preço de comercialização do extrato supercrítico de cravo no mercado internacional.....	130
Figura 4.17. Isotermas de rendimento global do gengibre em função da pressão (a) e da densidade do solvente (b).	134
Figura 4.18. Placa de cromatografia em camada delgada dos extratos de gengibre obtidos na determinação das isotermas de rendimento global e padrões: 10-gingerol (10-gin), 8-gingerol (8-gin), 6-gingerol (6-gin) e 6-shogaol (6-sho).	143
Figura 4.19. Placa de cromatografia em camada delgada dos extratos de gengibre obtidos do rendimento global com fase móvel otimizada e padrões: 10-gingerol (10-gin), 8-gingerol (8-gin), 6-gingerol (6-gin) e 6-shogaol (6-sho).	144
Figura 4.20. Replicatas da curva de extração do gengibre a 313 K/30 MPa em função de S/F (Cin. 5).	146
Figura 4.21. Curva de extração do gengibre a 313 K/30 MPa (Cin. 5).....	146
Figura 4.22. Placas de cromatografia em camada delgada dos extratos de gengibre ao longo da extração (Cin. 5), e padrões: 10-gingerol (10-g), 8-gingerol (8-g), 6-gingerol (6-g) e 6-shogaol (6-s).	153
Figura 4.23. OECs de aumento de escala para o gengibre a 313 K/30 MPa.....	154
Figura 4.24. Rendimentos dos separadores obtidos no equipamento piloto para o gengibre a 313 K/30 MPa (Cin. 6).	155
Figura 4.25. Extratos de gengibre obtidos ao longo da Cin. 6.	157
Figura 4.26. Placa de cromatografia em camada delgada revelada com anisaldeído dos extratos de gengibre obtidos na Cin. 6 e padrões: 6-gingerol (6-gin), 8-gingerol (8-gin), 10-gingerol (10-gin) e 6-shogaol (6-sho).	159

Figura 4.27. Placa de cromatografia em camada delgada dos extratos de gengibre obtidos no equipamento piloto (Cin. 6) sob luz UV a 365 nm antes (a) e depois (b) da revelação com NP para a detecção de flavonóides.	159
Figura 4.28. Placa de cromatografia em camada delgada da amostra G2 de gengibre e padrões: 6-shogaol (6-sho), 10-gingerol (10-gin), 8-gingerol (8-gin) e 6-gingerol (6-gin).	166
Figura 4.29. Curva de extração do resíduo de cana a 333 K/35 MPa (Cin. 7).	169
Figura 4.30. Quantificação de compostos presentes na cera de cana obtida ao longo da Cin. 7 a 333 K/35 MPa.	170
Figura 4.31. Rendimento de extrato e octacosanol (Cin. 7) em relação à matéria-prima.	171
Figura 4.32. Curvas de extração de aumento de escala para o resíduo de cana a 333 K/35 MPa.	172
Figura 4.33. Rendimentos dos separadores obtidos no equipamento piloto a 333 K/35 MPa para o resíduo de cana (Cin. 8).	173
Figura 4.34. Extratos de resíduo de cana obtidos ao longo da Cin. 8.	175
Figura 4.35. Estimativa de custo de manufatura (COM) para o resíduo de cana (Cin. 8).	176
Figura 4.36. Ajuste de três retas da curva de extração de cidrão obtida a 333 K/35 MPa (Cin. 10).	180
Figura 4.37. Aumento de escala para o cidrão a 333 K/35 MPa.	182
Figura 4.38. Extratos de cidrão obtidos nos separadores no experimento CT 1.	183
Figura 4.39. Placas de cromatografia em camada delgada dos extratos de cidrão obtidos por Soxhlet (SOX) e ao longo da Cin. 10, reveladas com anisaldeído (a), sob luz UV sem revelador (b) e com NP (c).	184
Figura 4.40. Placas de cromatografia em camada delgada dos extratos de cidrão obtidos no experimento CT 1, reveladas com anisaldeído (a), sob luz UV sem revelador (b) e com NP (c).	185
Figura 4.41. Ajuste de duas retas da curva de extração de semente de uva obtida a 313 K/35 MPa (Cin. 12).	192
Figura 4.42. Aumento de escala para a semente de uva.	194

Figura 4.43. Rendimentos dos separadores obtidos a 313 K/35 MPa ao longo da Cin. 13 e CT 2 para a semente de uva.....	195
Figura 4.44. Extratos de semente de uva obtidos ao longo da Cin. 13.....	196
Figura 4.45. Estimativa de custo de manufatura (COM) para a semente de uva (Cin. 13) com custo de matéria-prima de US\$ 2,70/ton; as linhas pontilhadas na representam o preço de comercialização do extrato obtido por prensagem a frio, pesquisado no mercado nacional e internacional.	199
Figura 7.1. Curva padrão do eugenol.	238
Figura 7.2. Curva padrão do acetato de eugenila.	238
Figura 7.3. Curva padrão do β -cariofileno.	239
Figura 7.4. Curva padrão do α -humuleno.....	239
Figura 7.5. Curva padrão do octacosanol.	240
Figura 7.6. Curva padrão do estigmasterol.....	240
Figura 7.7. Curva padrão do β -sitosterol.....	241
Figura 7.8. Cromatogramas obtidos na análise por CG dos extratos de cravo recuperados no frasco de coleta (a) e na coluna de adsorção (b) em experimento de rendimento global a 313 K/15 MPa na unidade SFE-II: eugenol (1), β -cariofileno (2), α -humuleno (3) e acetato de eugenila (4).	242
Figura 7.9. Cromatogramas obtidos na análise por CG dos extratos de gengibre recuperados no frasco de coleta (a) e na coluna de adsorção (b) em experimento de rendimento global a 313 K/30 MPa: canfeno (1), β -felandreno (2), α -zingibereno (3), zingerona (4), 6-shogaol (5), 8-shogaol (6), 10-shogaol (7).	243
Figura 7.10. Cromatograma obtido na análise por CG de extrato de resíduo de cana recuperado aos 10 min da Cin. 7a a 333 K/35 MPa: octacosanol (25), estigmasterol (32), β -sitosterol (35).....	244
Figura 7.11. Cromatogramas obtidos na análise por CG dos extratos de cidrão recuperados em S ₁ (a), S ₂ (b) e S ₃ (c) no experimento CT 1b a 333 K/35 MPa.....	245

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades características de gases, líquidos e fluidos supercríticos (BRUNNER, 1987, citado por BRUNNER, 2005).	9
Tabela 2.2. Propriedades críticas de espécies puras selecionadas (VELASCO et al., 2007).	10
Tabela 3.1. Características das unidades de extração e seus leitos.....	61
Tabela 3.2. Parâmetros econômicos de entrada do programa SuperPro Designer.	86
Tabela 4.1. Caracterização da matéria-prima e dados dos experimentos realizados com cravo-da-índia.....	92
Tabela 4.2. Rendimentos globais em função da unidade de extração supercrítica.....	94
Tabela 4.3. Composição química (% , área) dos extratos de cravo-da-índia obtidos sob diferentes condições de extração no frasco de coleta (FC).	97
Tabela 4.4. Composição química (% , área) dos extratos de cravo-da-índia retidos na coluna de adsorção (CA) sob diferentes condições de extração.	98
Tabela 4.5. Composição química (% , área) dos extratos de cravo-da-índia obtidos no frasco de coleta (FC) em diferentes unidades de extração.	100
Tabela 4.6. Composição química (% , área) dos extratos de cravo-da-índia obtidos na coluna de adsorção (CA) em diferentes unidades de extração.	101
Tabela 4.7. Composição química (% , massa) dos extratos de cravo retidos nos frascos de coleta obtidos na unidade SFE-II sob diferentes condições de extração.....	102
Tabela 4.8. Parâmetros cinéticos ajustados para as curvas de extração de cravo-da-índia.	107
Tabela 4.9. Composição química (% , área) dos extratos de cravo recuperados no frasco de coleta (FC) e na coluna de adsorção (CA) durante a cinética de extração a 313 K/15 MPa (Cin. 1).....	110
Tabela 4.10. Composição química por CG (% , m/m) dos extratos de cravo obtidos no experimento cinético realizado no equipamento piloto (Cin. 4).	126
Tabela 4.11. Análise econômica da produção de extrato de cravo-da-índia por SFE baseado na Cin. 4.....	132

Tabela 4.12. Análise econômica da produção de extrato de cravo-da-índia por SFE baseado na Cin. 15.....	133
Tabela 4.13. Caracterização da matéria-prima e dados dos experimentos realizados com gengibre.	135
Tabela 4.14. Composição química por CG (% , área) dos extratos de gengibre recuperados no frasco de coleta (FC) e na coluna de adsorção (CA) obtidos nos experimentos de rendimento global.	138
Tabela 4.15. Máxima concentração possível (% , m/m) de compostos de interesse nos extratos de gengibre obtidos durante a determinação das isotermas de rendimento global.	142
Tabela 4.16. Composição química (% , área) dos extratos de gengibre obtidos durante a cinética de extração a 313 K/30 MPa (Cin. 5).....	149
Tabela 4.17. Composição química (% , área) dos extratos de gengibre obtidos no experimento cinético realizado no equipamento piloto (Cin. 6).	161
Tabela 4.18. Composição química (% , área) dos extratos de gengibre obtidos em Mai/07 (amostras G1 e G2).....	165
Tabela 4.19. Caracterização da matéria-prima e dados dos experimentos realizados com resíduo de cana.	168
Tabela 4.20. Quantificação (% , massa) de compostos dos extratos de cana obtidos no equipamento piloto (Cin. 8).....	176
Tabela 4.21. Análise econômica da produção de cera de cana por SFE baseado na Cin. 8.	177
Tabela 4.22. Caracterização da matéria-prima e dados dos experimentos realizados com cidrão.	179
Tabela 4.23. Composição química (% , área) dos extratos de cidrão obtidos ao longo da Cin. 10, no experimento CT 1 e na extração com Soxhlet.	186
Tabela 4.24. Caracterização da matéria-prima e dados dos experimentos realizados com semente de uva.....	191
Tabela 4.25. Composição química do óleo de semente de uva obtido a 313 K/35 MPa...	197

Tabela 4.26. Análise econômica da produção óleo de semente de uva por SFE baseado na Cin. 13 e custo de matéria-prima zero.	200
Tabela 4.27. Análise econômica da produção óleo de semente de uva por SFE baseado na Cin. 13 e custo de matéria-prima de US\$ 2,70/ton.....	201
Tabela 7.1. Dados dos experimentos de rendimento global do cravo-da-índia.	223
Tabela 7.2. Dados dos experimentos de rendimento global do gengibre.	224
Tabela 7.3. Dados do experimento Cin. 1a, T = 313 K, P = 15 MPa, M = 50,10 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 7,6 \times 10^{-5}$ kg/s.	224
Tabela 7.4. Dados do experimento Cin. 1b, T = 313 K, P = 15 MPa, M = 49,71 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 8,09 \times 10^{-5}$ kg/s.	225
Tabela 7.5. Dados do experimento Cin. 2, T = 323 K, P = 20 MPa, Cin. 2a [M = 50,02 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 8,0 \times 10^{-5}$ kg/s] e Cin. 2b [M = 50,31 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 7,46 \times 10^{-5}$ kg/s]. ..	225
Tabela 7.6. Dados do experimento Cin. 3, T = 313 K, P = 15 MPa, Cin. 3a [M = 229,54 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 9,43 \times 10^{-5}$ kg/s] e Cin. 3b [M = 222,35 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 9,76 \times 10^{-5}$ kg/s].	226
Tabela 7.7. Dados do experimento Cin. 5, T = 313 K, P = 30 MPa, Cin. 5a [M = 149,97 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,00 \times 10^{-4}$ kg/s] e Cin. 5b [M = 149,96 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,03 \times 10^{-4}$ kg/s].	227
Tabela 7.8. Dados do experimento Cin. 7, T = 333 K, P = 35 MPa, Cin. 7a [M = 88,27 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,17 \times 10^{-4}$ kg/s] e Cin. 7b [M = 87,03 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,24 \times 10^{-4}$ kg/s].	228
Tabela 7.9. Dados do experimento Cin. 10, T = 333 K, P = 35 MPa, Cin. 10a [M = 119,27 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 9,20 \times 10^{-5}$ kg/s] e Cin. 10b [M = 124,61 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 11,28 \times 10^{-5}$ kg/s].	229
Tabela 7.10. Dados do experimento Cin. 12, T = 313 K, P = 35 MPa, Cin. 12a [M = 274,89 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,26 \times 10^{-4}$ kg/s] e Cin. 12b [M = 285,04 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,31 \times 10^{-4}$ kg/s].	230
Tabela 7.11. Dados do experimento Cin. 4, T = 313 K, P = 15 MPa, Cin. 4a [M = 3434 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,45 \times 10^{-3}$ kg/s] e Cin. 4b [M = 3434 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,45 \times 10^{-3}$ kg/s]. ..	231

Tabela 7.12. Dados do experimento Cin. 6, T = 313 K, P = 30 MPa, Cin. 6a [M = 2515 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,7 \times 10^{-3}$ kg/s] e Cin. 6b [M = 2515 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,7 \times 10^{-3}$ kg/s].	231
Tabela 7.13. Dados do experimento Cin. 8, T = 333 K, P = 35 MPa, Cin. 8a [M = 1368 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,88 \times 10^{-3}$ kg/s] e Cin. 8b [M = 1310 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,80 \times 10^{-3}$ kg/s]. ..	232
Tabela 7.14. Dados do experimento Cin. 13, T = 313 K, P = 35 MPa, Cin. 13a [M = 4608 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 2,12 \times 10^{-3}$ kg/s] e Cin. 13b [M = 4746 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 2,17 \times 10^{-3}$ kg/s].	232
Tabela 7.15. Dados do experimento Cin. 14, T = 313 K, P = 15 MPa, Cin. 14a [M = 2809 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,2 \times 10^{-3}$ kg/s] e Cin. 14b [M = 2809 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,2 \times 10^{-3}$ kg/s]. ...	233
Tabela 7.16. Dados do experimento Cin. 15, T = 313 K, P = 15 MPa, Cin. 15a [M = 2805 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 3,0 \times 10^{-3}$ kg/s] e Cin. 15b [M = 2800 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 3,0 \times 10^{-3}$ kg/s]. ...	233
Tabela 7.17. Dados do experimento CT 1, T = 333 K, P = 35 MPa, CT 1a [M = 1800 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,38 \times 10^{-3}$ kg/s] e CT 1b [M = 1719 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,55 \times 10^{-3}$ kg/s].	234
Tabela 7.18. Dados do experimento CT 2, T = 313 K, P = 35 MPa, CT 2a [M = 4887 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 2,17 \times 10^{-3}$ kg/s] e CT 2b [M = 4892 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 2,17 \times 10^{-3}$ kg/s].	234

LISTA DE SÍMBOLOS

A: área da seção transversal do leito de extração
b.s.: base seca
b.u.: base úmida
 b_0, b_1, b_2, b_3 : parâmetros do modelo de ajuste de retas à OEC
 C_1, C_2 : parâmetros do modelo de ajuste de retas à OEC
CA: coluna de adsorção
CCD: cromatografia em camada delgada
CER: período de taxa constante de extração (*constant extraction rate*)
CG: cromatografia gasosa
CG-EM: cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
 CO_2 : dióxido de carbono
COL: custo de mão-de-obra (*cost of labor*)
COM: custo de manufatura (*cost of manufacturing*)
CQC: custo com controle de qualidade (*cost of quality control*)
CRM: custo de matéria-prima (*cost of raw material*)
CUT: custo de utilidades (*cost of utilities*)
 d_B : diâmetro do leito de extração
DC: período controlado por difusão (*diffusion controlled*)
 d_i : diâmetro da peneira
 d_{mg} : diâmetro médio geométrico
 d_p : diâmetro de partícula
FC: frasco de coleta
FCI: custo de investimento (*fixed cost of investment*)
FER: período de taxa decrescente de extração (*falling extraction rate*)
GRAS: comumente reconhecido como seguro (*generally recognized as safe*)
 H_2O : água
 H_B : altura do leito de extração
LPSE: extração com solventes orgânicos a baixa pressão (*low pressure solvent extraction*)

M : massa de matéria-prima
 M_{CER} : taxa de transferência de massa no período CER
 m_{Ext} : massa de extrato
 MP : matéria-prima
 OEC : curva de extração (*overall extraction curve*)
 P : pressão
 P_c : pressão crítica
 Q_{CO_2} : vazão de CO_2
 R_{CER} : rendimento no período CER
 Re : número de Reynolds
 S/F : razão entre massa de solvente e massa de matéria-prima
 S_1, S_2, S_3 : separadores
 SD : arraste a vapor (*steam distillation*)
 SFE : extração com fluido supercrítico (*supercritical fluid extraction*)
 $SFE\text{-I}$: unidade de extração com co-solvente
 $SFE\text{-II}$: unidade de extração Spe-ed
 T : temperatura
 T_c : temperatura crítica
 t : tempo
 t_{CER} : duração do período CER
 $t_{\text{CER}2}$: duração do período CER2
 t_{FER} : duração do período FER
 t_{RES} : tempo de residência do solvente no leito
 v : velocidade intersticial do solvente
 V : volume
 V_c : volume específico crítico
 w_i : massa de matéria-prima retida na peneira
 X_0 : rendimento global
 Y_{CER} : concentração de soluto no solvente na saída do extrator durante o período CER

ε : porosidade do leito

ρ : densidade

ρ_a : densidade aparente do leito

ρ_c : densidade do fluido no ponto crítico

ρ_r : densidade real das partículas

SUMÁRIO

1. Introdução e Objetivos.....	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo Geral	3
1.2.2. Objetivos Específicos	3
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1. Usos e Aplicações da Tecnologia Supercrítica.....	5
2.2. Fluidos Supercríticos	7
2.3. Extração Supercrítica a Partir de Matrizes Biológicas	10
2.4. Processo SFE	15
2.4.1. Rendimento Global e Solubilidade.....	17
2.4.2. Cinética de Extração	23
2.4.3. Etapa de Separação	27
2.5. Aumento de Escala.....	29
2.6. Simulação de Processos	40
2.7. Custo de Manufatura.....	42
2.8. Matérias-Primas.....	44
2.8.1. Cravo-da-índia	45
2.8.2. Gengibre	47
2.8.3. Resíduo de Cana-de-açúcar	51
2.8.4. Cidrão	53
2.8.5. Semente de Uva	54
3. Material e Métodos	57
3.1. Origem das Amostras	58
3.2. Preparo da Matéria-Prima.....	59
3.3. Caracterização da Matéria-prima.....	59

3.3.1.	Diâmetro Médio de Partícula.....	59
3.3.2.	Unidade	60
3.3.3.	Densidade Aparente, Densidade Real e Porosidade	60
3.4.	Equipamentos de Extração Supercrítica	61
3.4.1.	Unidade Co-solvente (SFE-I)	63
3.4.2.	Unidade Spe-ed (SFE-II)	65
3.4.3.	Unidade Piloto	68
3.5.	Extração a Baixa Pressão	70
3.6.	Extração Supercrítica.....	71
3.6.1.	Determinação de Rendimento Global (X_0)	71
3.6.2.	Experimentos Cinéticos	73
3.6.3.	Estudo do Aumento de Escala	74
3.6.4.	Estudo da Etapa de Separação	77
3.7.	Ajuste das OECs	78
3.8.	Análise da Composição Química dos Extratos.....	79
3.8.1.	Cromatografia Gasosa (CG)	79
3.8.2.	Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	82
3.8.3.	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	84
3.8.4.	Cromatografia por Exclusão de Alta Eficiência	85
3.8.5.	Eletroforese Capilar	85
3.8.6.	Índice de Peróxido	85
3.9.	Análise Econômica	86
4.	<i>Resultados e Discussão.....</i>	<i>91</i>
4.1.	Cravo-da-índia	91
4.1.1.	Rendimento Global.....	91
4.1.2.	Composição Química dos Extratos Obtidos no Rendimento Global	94
4.1.3.	Cinética de Extração	102
4.1.4.	Composição Química dos Extratos Obtidos nos Experimentos Cinéticos.....	109
4.1.5.	Estudo do Aumento de Escala	114
4.1.6.	Estudo da Etapa de Separação	120
4.1.7.	Composição Química dos Extratos Obtidos nos Separadores	126
4.1.8.	Análise Econômica	129

4.2. Gengibre	134
4.2.1. Rendimento Global.....	134
4.2.2. Composição Química dos Extratos Obtidos no Rendimento Global	137
4.2.3. Cinética de Extração	145
4.2.4. Composição Química dos Extratos Obtidos no Experimento Cinético	148
4.2.5. Estudo do Aumento de Escala	153
4.2.6. Estudo da Etapa de Separação	155
4.2.7. Composição Química dos Extratos Obtidos nos Separadores	158
4.2.8. Estabilidade do Extrato.....	164
4.3. Resíduo de cana.....	168
4.3.1. Cinética de Extração	168
4.3.2. Composição Química dos Extratos Obtidos no Experimento Cinético	170
4.3.3. Estudo do Aumento de Escala	172
4.3.4. Estudo da Etapa de Separação	173
4.3.5. Composição Química dos Extratos Obtidos nos Separadores	175
4.3.6. Análise Econômica	176
4.4. Cidrão	179
4.4.1. Cinética de Extração	179
4.4.2. Estudo do Aumento de Escala	181
4.4.3. Estudo da Etapa de separação.....	183
4.4.4. Composição Química dos Extratos.....	183
4.4.5. Análise Econômica	189
4.5. Semente de uva.....	191
4.5.1. Cinética de Extração	191
4.5.2. Estudo do Aumento de Escala	193
4.5.3. Estudo da Etapa de Separação	194
4.5.4. Composição Química dos Extratos Obtidos nos Separadores	196
4.5.5. Análise Econômica	198
5. Conclusões	203
6. Referências Bibliográficas	205
7. Apêndices	223

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

O processo de extração com fluidos supercríticos (SFE = *supercritical fluid extraction*) tem se caracterizado nos últimos anos como uma tecnologia emergente, devido às diversas vantagens em relação aos métodos convencionais de extração, especialmente por ser uma tecnologia limpa e seletiva, a qual leva à obtenção de extratos com composição química diferenciada.

Após três décadas de desenvolvimento, mais de 200 plantas SFE em escala comercial estão em operação no mundo, a maioria delas dedicada à extração e/ou fracionamento de biomoléculas (PERRUT, 2007). As primeiras indústrias operando com SFE foram instaladas na Europa e nos Estados Unidos. Nos últimos anos, devido aos constantes esforços de pesquisa, diversas indústrias também foram construídas na Ásia para a extração de produtos fitoquímicos e nutracêuticos. Entre 1998 e 2001, 14 plantas foram instaladas na China, Japão e Taiwan (FUKUZATO, 2003, citado por DEL VALLE et al., 2005). No entanto, nenhuma unidade SFE industrial está localizada na América Latina. O alto custo de instalação quando comparado com equipamentos clássicos operados a baixa pressão ainda é apontado como a principal causa (MEIRELES, 2008).

O Brasil possui uma imensa biodiversidade, contando com diferentes tipos de florestas, as quais possuem vasta riqueza genética devido a suas faunas e floras típicas. Este fato associado à tradição na produção agrícola garante a disponibilidade de matéria-prima a baixo custo para a obtenção de extratos de matrizes biológicas (ROSA e MEIRELES, 2005).

Para países em desenvolvimento, como o Brasil, agregar valor à matéria-prima cultivada em território nacional processando-a com uma tecnologia ecologicamente correta representa a possibilidade de aumentar sua competitividade no mercado global de produtos naturais. O estudo de plantas nativas e adaptáveis ao cultivo brasileiro proporciona um conhecimento aplicável ao desenvolvimento auto-sustentável de comunidades locais, além

da exploração da biodiversidade da flora nacional (MEIRELES, 2008). Ainda, a situação geográfica, social e econômica do país pode refletir na abordagem da tecnologia. Por isso, a exploração da SFE considerando as necessidades de países em desenvolvimento pode levar à obtenção de produtos de interesse para a população local.

Nos últimos anos a investigação científica de novos produtos com potencial para exploração através da extração com fluido supercrítico tem aumentado significativamente (MEIRELES, 2003). Neste sentido, tem-se o levantamento de dados de equilíbrio de fases em sistemas com fluido supercrítico, a obtenção de parâmetros de processo em escala de laboratório, a obtenção de dados necessários para o cálculo do custo de manufatura e a análise da viabilidade econômica de unidades industriais de extração supercrítica. A avaliação técnica e econômica do aumento de escala do processo SFE é imprescindível para que esta tecnologia possa ser considerada entre outras opções para a extração de produtos naturais, dentro da realidade brasileira.

Para a validação do critério de aumento de escala, é necessária a aplicação do mesmo a matérias-primas que apresentem diferentes características entre si, uma vez que diferentes resistências à transferência de massa podem ser oferecidas pelas diversas matrizes biológicas devido aos tipos de estrutura celular onde se encontra o extrato, ligação deste com a matriz sólida e mecanismo de extração dos solutos (ROY et al., 1996). O cravo-da-índia, o gengibre, o cidrão, o resíduo de cana e a semente de uva apresentam diferentes perfis agrônômicos. O primeiro é uma espécie arbórea, sendo o extrato obtido a partir de seus botões florais, o qual é composto majoritariamente por óleo volátil. O segundo é um rizoma, que tem seu extrato composto por óleo volátil e oleoresina. O extrato de cidrão, composto por óleo volátil e oleoresina, é obtido a partir de suas folhas. Já do resíduo de torta de filtro da indústria sucroalcooleira pode-se extrair uma cera. Finalmente, da semente de uva, resíduo de vinícolas, se extrai óleo vegetal. Os extratos de todas as matérias-primas possuem substâncias de interesse para indústria de alimentos, cosmética e farmacêutica, os quais podem ser obtidos por SFE.

1.2. Objetivos

Parte do presente trabalho foi desenvolvida no âmbito do projeto PITE/FAPESP (05/60948-1) em parceria com a empresa CENTROFLORA (Botucatu, SP)¹, que visou a transposição de dados da escala de laboratório para planta piloto SFE, assim como a transferência de tecnologia entre o meio acadêmico e o industrial.

1.2.1. Objetivo Geral

Desenvolver análise técnica e econômica para o aumento de escala e otimização do processo de extração supercrítica a partir de matrizes biológicas.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Determinar isotermas de rendimento global do processo de extração supercrítica do cravo-da-índia e gengibre em escala de laboratório;
- Determinar os parâmetros cinéticos do processo de extração para as diferentes matérias-primas (cravo, gengibre, resíduo de cana, cidrão, semente de uva) em escala de laboratório;
- Determinar a composição química dos extratos;
- Avaliar a estabilidade do extrato de gengibre obtido por extração supercrítica;
- Estudar o aumento de escala do processo de extração de laboratório para piloto;
- Estudar a separação fracionada dos extratos em escala piloto;
- Estimar o custo de manufatura dos extratos utilizando um simulador comercial.

¹ O gengibre foi selecionado pela CENTROFLORA para estudo no âmbito do projeto PITE. As demais matérias-primas foram estudadas a parte deste projeto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Usos e Aplicações da Tecnologia Supercrítica

A cada dia são divulgados números pessimistas sobre o mau uso dos recursos naturais do planeta. Isto tem despertado a preocupação não apenas da comunidade científica, mas da população em geral, levando a comunidade científica a buscar processos industriais benignos ao meio-ambiente e seguros à saúde. A tendência global da busca por tecnologias ecologicamente corretas tem impulsionado os estudos e aplicações industriais de tecnologias envolvendo fluidos supercríticos (PERRUT, 2000), uma vez que a maioria de suas aplicações pode utilizar como solventes substâncias inofensivas ao meio-ambiente e à saúde humana.

Os estudos de extração com fluidos supercríticos (SFE) se originaram na Alemanha, onde as primeiras indústrias foram instaladas. A primeira aplicação industrial desta tecnologia foi para a descafeinização de café (ZOSEL, 1974). A partir de meados dos anos 80 as indústrias chegaram a outros países da Europa e aos EUA; no entanto, desde 1995 o continente Asiático tem apresentado o maior crescimento no número de indústrias (PERRUT, 2007). Hoje a tecnologia supercrítica é considerada emergente, e apesar da extração ainda ser seu uso mais comum (ROZZI e SINGH, 2002), suas aplicações foram ampliadas para outros setores, como fracionamento, cromatografia, impregnação, particulação, polimerização, reação, etc. (MARR e GAMSE, 2000; SARRADE et al., 2003; BRUNNER, 2005; REVERCHON e DE MARCO, 2006; AL-MARZOUQI et al., 2007; MARTÍN e COCERO, 2008).

Dentro da indústria de alimentos a tecnologia supercrítica vem sendo utilizada há mais de 20 anos. As possibilidades de aplicação são inúmeras, tais como descafeinização de café e chá, produção de extrato de lúpulo, obtenção de extratos de plantas aromatizantes e condimentares, extração e fracionamento de óleos comestíveis, remoção de gordura de alimentos, remoção de álcool de bebidas como vinho e cerveja, enriquecimento de vitaminas provenientes de matrizes biológicas e remoção de contaminantes, entre outras

(BRUNNER, 2005). A Figura 2.1 apresenta alguns exemplos de alimentos do dia-a-dia que podem ser obtidos utilizando a tecnologia supercrítica.

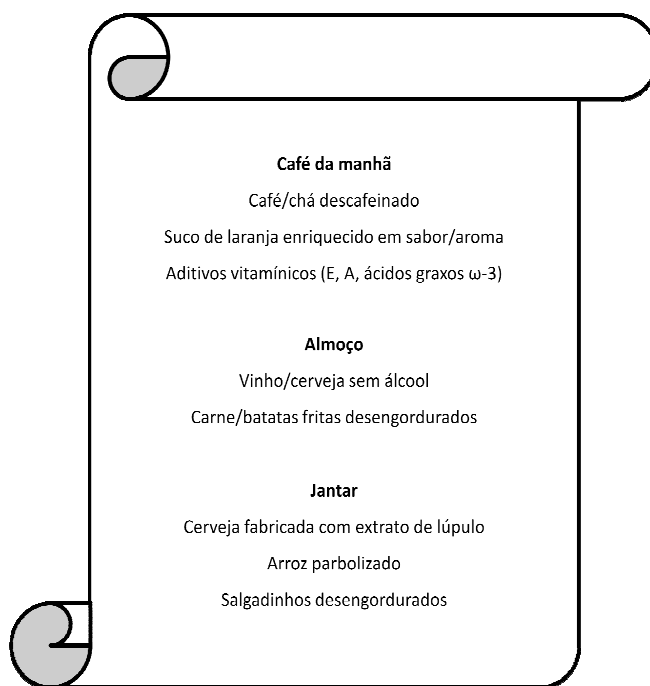


Figura 2.1. Tecnologia supercrítica aplicada à alimentação diária (adaptado de BRUNNER, 2005).

Além de sua aplicação na indústria de alimentos, a SFE pode ser utilizada nos mais variados ramos industriais para a produção de aromas e fragrâncias, corantes, nutracêuticos, princípios ativos farmacêuticos e/ou cosméticos, etc. O número de aplicações potenciais continua a crescer em todo o mundo, em parte impulsionado pela crescente demanda por produtos de alta qualidade e globalização da economia, e principalmente pela seletividade, facilidade e capacidade de separação e fracionamento que a SFE oferece para um grande número de compostos orgânicos, muitas vezes impossíveis de extrair pelos processos tradicionais (PERRUT, 2000). Apesar do grande desenvolvimento alcançado pela tecnologia supercrítica, os processos que envolvem sua utilização ainda estão longe de serem considerados exaustivamente estudados (REVERCHON e DE MARCO, 2006).

2.2. Fluidos Supercríticos

Thomas Andrews foi o primeiro a reportar a observação de um fluido supercrítico, na Reunião Anual da Associação Britânica para o Avanço da Ciência em Manchester, 1861. Em seus experimentos de liquefação de dióxido de carbono, ele descreveu que quando a temperatura do CO₂ comprimido chegava por volta dos 303 K, a separação de superfície entre líquido e gás se tornava menos distinta e perdia sua curvatura, até que desaparecia totalmente, sendo que o recipiente ficava preenchido com uma substância aparentemente homogênea (ROWLINSON, 2003). Em 1869, Andrews publicou o resultado de seus experimentos sobre a liquefação dos gases na revista *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. Descreveu que acima de uma dada temperatura e pressão (às quais chamou críticas), pressão alguma, por maior que fosse, poderia causar a liquefação do dióxido de carbono, em particular, e de todos os gases, em geral. Nesses experimentos, Andrews chegou a determinar a temperatura crítica do CO₂ como sendo 304 K, e 473 K a do éter (BASSALO, 1998). Quatro anos mais tarde, van der Waals, baseado no trabalho de Thomas Andrews e James Thomson, derivou a primeira descrição teórica do equilíbrio bifásico, a conhecida equação de estado de van der Waals (ROWLINSON, 2003).

A Figura 2.2 mostra a representação gráfica dos estados de equilíbrio possíveis para uma substância pura. Pode-se, em função da pressão, temperatura e volume específico, distinguir zonas de uma única fase, sólida, líquida ou gasosa, e zonas onde coexistem fases em equilíbrio, além do ponto triplo onde as três fases se encontram em equilíbrio em uma única pressão e temperatura. O ponto crítico indicado na Figura 2.2 é definido por sua temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e volume específico crítico (V_c).

Uma visão mais simplificada da Figura 2.2 é obtida projetando-a em uma superfície sobre o plano P-T, como mostrado na Figura 2.3. Neste plano, cada uma das regiões de equilíbrio bifásico é vista como uma linha, delimitando as zonas onde a substância se encontra sólida, líquida e gasosa.

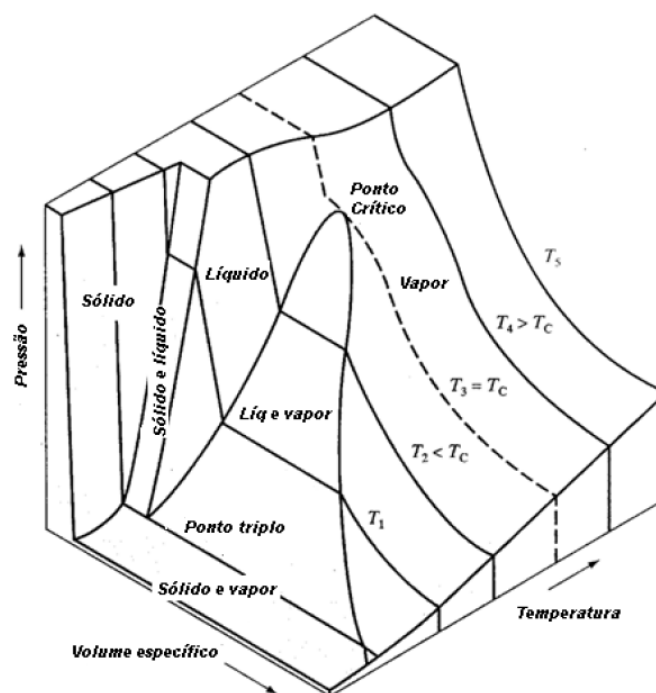


Figura 2.2. Diagrama de equilíbrio de substância pura (adaptado de SANDLER, 1999).

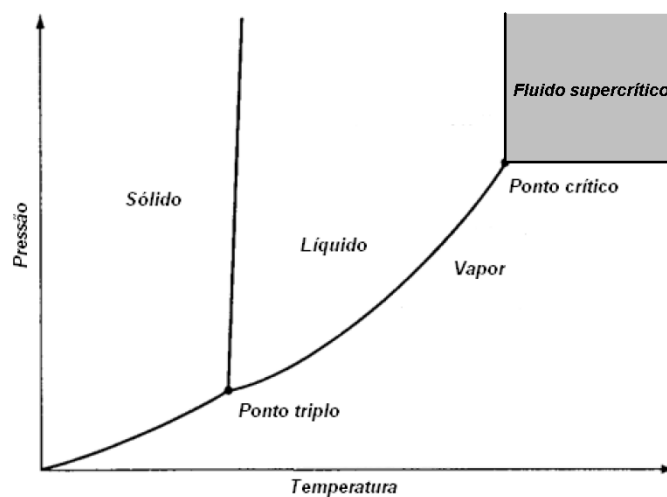


Figura 2.3. Diagrama de fases de uma substância pura (adaptado de SANDLER, 1999).

Pode-se definir um fluido supercrítico como um fluido denso não condensável. Ele atinge o estado supercrítico ao final da curva de equilíbrio líquido-vapor, quando sua temperatura e pressão excedem os valores críticos. Nesta condição apenas uma fase existe, sendo que as propriedades da fase vapor e da fase líquida se fundem. Acima da temperatura crítica não há uma transição de fase, ou seja, o fluido não pode passar para a fase líquida, independente da pressão aplicada.

No estado supercrítico a substância adquire um comportamento intermediário entre gases e líquidos, conforme mostra a Tabela 2.1. A densidade, que é relacionada com a capacidade de solubilizar do fluido, é próxima à dos líquidos, a viscosidade é similar à dos gases e a difusividade intermediária entre a dos gases e líquidos, permitindo assim uma penetração e difusão mais fácil na matriz que se deseja processar; esta combinação de propriedades favorece a utilização de fluidos supercríticos como solventes (BRUNNER, 1994).

Tabela 2.1. Propriedades características de gases, líquidos e fluidos supercríticos (BRUNNER, 1987, citado por BRUNNER, 2005).

Estado do fluido	Densidade (kg/m ³)	Difusividade (m ² /s)	Viscosidade (kg/m.s)
<i>Gasoso</i>			
P = 1 atm, T = 298-303 K	0,6-2,0	$(0,1-0,4) \times 10^{-4}$	$(0,6-2,0) \times 10^{-5}$
<i>Líquido</i>			
P = 1 atm, T = 298-303 K	600-1600	$(0,2-2,0) \times 10^{-9}$	$(0,2-3,0) \times 10^{-3}$
<i>Fluido supercrítico</i>			
P = P _c , T ≈ T _c	200-500	$0,7 \times 10^{-7}$	$(1-3) \times 10^{-5}$
P = 4 P _c , T ≈ T _c	400-900	$0,2 \times 10^{-7}$	$(3-9) \times 10^{-5}$

A Tabela 2.2 apresenta propriedades críticas de algumas espécies puras. Elas podem variar muito de acordo com a substância. Devido à sua temperatura crítica amena e pressão crítica moderada, além da alta disponibilidade, baixo custo e não toxicidade, o CO₂ possui ampla aplicação como fluido supercrítico (REVERCHON e DE MARCO, 2006). A maioria dos outros solventes é de difícil manipulação e/ou difícil de ser obtida com alta pureza (ROZZI e SINGH, 2002).

Tabela 2.2. Propriedades críticas de espécies puras selecionadas (VELASCO et al., 2007).

Fluido	T _c (K)	P _c (MPa)	ρ _c (kg/m ³)
Acetona	508,2	47,0	278,0
Água	647,4	22,1	322,6
Dióxido de carbono	304,2	7,4	467,6
Etanol	513,6	6,1	276,0
Metanol	512,6	8,1	272,0
Etileno	282,5	5,0	195,8

T_c – temperatura crítica; P_c – pressão crítica, ρ_c – densidade no ponto crítico.

2.3. Extração Supercrítica a Partir de Matrizes Biológicas

A extração de compostos bioativos é a mais difundida aplicação da SFE, com centenas de artigos científicos publicados (REVERCHON e DE MARCO, 2006). Considerando a grande quantidade de substâncias que podem ser obtidas das plantas, há elevado interesse da indústria de alimentos, cosmética e farmacêutica pelas mesmas (PHILLIPSON, 2001; ROZZI e SINGH, 2002; SUFFREDINI et al., 2004; AGGARWAL e SHISHODIA, 2006; REVERCHON e DE MARCO, 2006). Os fluidos supercríticos são meios bastante atrativos para o processamento de produtos naturais uma vez que são poderosos solventes para uma grande variedade de compostos de interesse dessas indústrias (BRUNNER, 2005).

As perspectivas do emprego da SFE relacionadas aos resultados das pesquisas em desenvolvimento dão maior consciência aos demais profissionais da área sobre as possibilidades que o processo oferece, sobre sua viabilidade econômica, disseminação dos atuais conhecimentos sobre o assunto, escolha das matérias-primas mais adequadas, necessidade de obter produtos isentos de solventes orgânicos, as restrições cada vez mais presentes no uso dos solventes orgânicos tóxicos, necessidade de fracionamento de óleos essenciais sem quebra de molécula e obtenção de produtos idênticos aos existentes na natureza, os quais são adequados para a indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica (PERRUT, 2000). A SFE surge então como um processo alternativo em relação aos métodos tradicionais de obtenção de extratos vegetais.

As técnicas de extração mais tradicionalmente difundidas são a extração com solventes orgânicos (LPSE = *low pressure solvent extraction*), a hidrodestilação e o arraste

a vapor (SD = *steam distillation*). Cada uma destas técnicas apresenta vantagens e desvantagens. Não é diferente para a SFE. É importante lembrar que o método de extração a ser selecionado para o processamento dos produtos naturais deve levar em conta três fatores principais: (i) obtenção de produto diferenciado do existente no mercado (qualidade, atividade biológica, composição química, estabilidade, ausência de traço de solvente, etc.), (ii) custo de manufatura mais vantajoso (maior rendimento, menor tempo, menor consumo de energia), e/ou (iii) redução no impacto ambiental.

Quanto ao primeiro ponto, é fato que cada técnica de extração leva à obtenção de produtos diferentes. Por exemplo, o SD é capaz de extrair apenas o óleo volátil, enquanto a LPSE obtém oleoresinas. O emprego de altas temperaturas pode modificar a composição química do extrato em relação à matéria-prima de origem, e, conseqüentemente, suas características sensoriais e atividade biológica. No processo SFE os extratos quase não sofrem hidrólise, oxidação, esterificação, caramelização ou outras alterações térmicas, devido às temperaturas amenas utilizadas, e por isso representam melhor a matriz vegetal original (MEIRELES, 2003). Além disso, a manipulação de temperatura e pressão na etapa de extração e separação pode alterar a seletividade do fluido supercrítico para a extração e concentração das classes de compostos de interesse. Portanto, ao utilizar diferentes condições operacionais, a SFE pode ser uma fonte de desenvolvimento de produtos alimentícios inovadores, em nada comparáveis aos produtos obtidos por processos clássicos (BRUNNER, 2005; PERRUT, 2007). Do ponto de vista de desenvolvimento de novos produtos, este fato apresenta-se como uma vantagem. No entanto, vale lembrar que o mercado pode apresentar preferência pelos produtos já conhecidos (QUISPE-CONDORI, 2005).

Em relação ao custo de manufatura, tanto os aspectos técnicos do processo quanto o investimento inicial na unidade industrial devem ser considerados. Considerando os aspectos técnicos, apontam-se vantagens para a SFE:

- A ausência de tensão superficial permite a rápida penetração do fluido supercrítico nos poros de matrizes heterogêneas, aumentando a eficiência de extração (ROZZI e SINGH, 2002);

- Fluidos supercríticos possuem um maior coeficiente de difusão e menor viscosidade do que líquidos (ROZZI e SINGH, 2002);
- As propriedades de solvatação dos fluidos supercríticos podem ser variadas dentro de ampla faixa, tanto pelo ajuste apropriado da temperatura e pressão, quanto pela adição de modificadores de polaridade (co-solventes), permitindo, desta maneira, maior seletividade do processo de extração;
- É freqüente que o rendimento com SD seja menor que o do processo SFE (LEAL, 2008; NAVARRO-DÍAZ et al., 2009);
- O soluto é facilmente separado do solvente, e este reciclado, com a simples manipulação da temperatura e/ou pressão (MOHAMED, 1997), além de ser possível realizar extração e separação fracionadas com a modificação destes parâmetros de processo;
- Consumo menor de energia do que nos processos tradicionais de extração (BADALYAN et al., 1998);
- Não há necessidade de operações unitárias adicionais para obtenção do produto final, como decantação, centrifugação e remoção de solvente, as quais podem modificar sensorialmente o extrato, (MEIRELES, 2003).

Por outro lado, desvantagens técnicas em relação aos demais processos de extração também podem ser apontadas para a SFE:

- As tecnologias clássicas são de amplo uso e conhecimento para a extração de compostos bioativos, e de mais simples aplicação quando comparadas à SFE, que começou a ser estudada muito tempo após a consolidação das tecnologias tradicionais de extração. Portanto, investimentos em pesquisa se fazem necessários para a sua aplicação;
- Não existe um modelo que descreva o comportamento de diferentes matrizes vegetais sob as mesmas condições de processo, o que dificulta o estabelecimento de um critério eficiente de aumento de escala, uma vez que os métodos comuns de aumento de escala não são facilmente aplicáveis a processos a alta pressão (QUISPE-CONDORI, 2005);

- É necessário dispor de dados de equilíbrio para determinar a distribuição dos compostos de interesse nas distintas fases e estimar a possível composição do produto extraído (SOUSA et al., 2002), sendo que para cada matéria-prima eles podem variar bastante, ainda mais quando se considera a complexidade da composição química de um extrato de matéria-prima vegetal, o qual pode chegar a conter centenas de compostos;
- Quando há necessidade de adição de co-solvente, o estudo do processo torna-se ainda mais complexo, dificultando o estudo do equilíbrio e do aumento de escala, e a separação entre solvente e soluto;
- Há a necessidade de se otimizar o processo como um todo, tanto a etapa de extração quanto a de separação, do contrário corre-se o risco de perder produtos junto com a corrente de solvente (TAKEUCHI et al., 2008).

Considerando o investimento inicial para a implantação de uma unidade industrial, a SFE se encontra em séria desvantagem quando comparada à LPSE e ao SD, devido às altas pressões de operação. Este sempre foi apontado como o maior fator limitante à disseminação da tecnologia supercrítica (MEIRELES, 2008). No entanto, estudos de custo de manufatura recentes vêm mostrando que quando todos os custos envolvidos no processo são considerados (investimento fixo, custos operacionais e despesas em geral), a tecnologia SFE se torna extremamente competitiva com as demais (ROSA e MEIRELES, 2005; PEREIRA e MEIRELES, 2007a; PEREIRA et al., 2007; LEAL, 2008; PRADO, 2009; PRADO et al., 2009a, 2009b, 2010; VEGGI, 2009; NAVARRO-DÍAZ et al., 2009).

Quando se trata de impacto ambiental, o desenvolvimento de tecnologias que permitam a redução na geração de resíduos tóxicos e a manufatura de produtos seguros para a saúde da população e operadores da unidade industrial vem sendo largamente apoiado. Estas características são particularmente significantes quando se observa que a cada dia mais países estão banindo o uso de solventes orgânicos que são tradicionalmente utilizados na indústria de alimentos, tais como hexano e diclorometano, ou autorizando o seu uso desde que a concentração residual seja extremamente baixa (PERRUT, 2007), uma vez que estes solventes são associados a efeitos prejudiciais à saúde (AL-JABARI, 2002). A SFE é

conhecida como uma tecnologia limpa, que não agride o meio-ambiente, possibilitando a diminuição, ou até a eliminação, do uso de solventes orgânicos.

O único resíduo acumulado ao final do processo SFE é o sólido do qual foi extraído o soluto. Como a matéria-prima é uma matriz biológica ou parte desta, o resíduo pode ser incorporado ao solo sem prejuízo ao meio-ambiente. Em alguns casos, como na extração da cafeína do café, tanto o resíduo (grãos de café descafeinados) quanto o extrato (cafeína) são produtos comercializáveis. Na SFE de cúrcuma, o resíduo sólido é rico em amido, o qual possui coloração amarelada, o que poderia indicar sua utilização como um amido especial na indústria de alimentos (BRAGA et al., 2006). O resíduo de gengibre pode ser utilizado após o processamento SFE para a extração de compostos fenólicos e polissacarídeos (LI et al., 2008) ou hidrolizado para obtenção de açúcares (MORESCHI et al., 2004).

No caso de LPSE ou SD, a matriz vegetal ao final do processo está encharcada com o solvente. Portanto, é necessária a secagem do resíduo antes que este possa ser reaproveitado, ainda assim com a possibilidade de haver resíduos de solventes tóxicos. Na SFE a matriz vegetal residual do processo é seca, e pode ser imediatamente aproveitada para outras aplicações ou incorporada ao solo.

Também é importante notar que fluidos supercríticos apresentam propriedades biocidas contra a maioria dos microorganismos entre fungos, bactérias e vírus (SPILIMBERGO et al., 2002), e mesmo que não possam ser considerados como agentes esterilizantes, processos supercríticos são intrinsecamente estéreis e nunca aumentam a carga microbiana, devido às altas pressões empregadas (PERRUT e CLAVIER, 2003). O CO₂ supercrítico a 20 MPa leva a resultados similares aos dos tratamentos clássicos a alta pressão na indústria de alimentos para pasteurização/esterilização a 400-800 MPa (PERRUT, 2007).

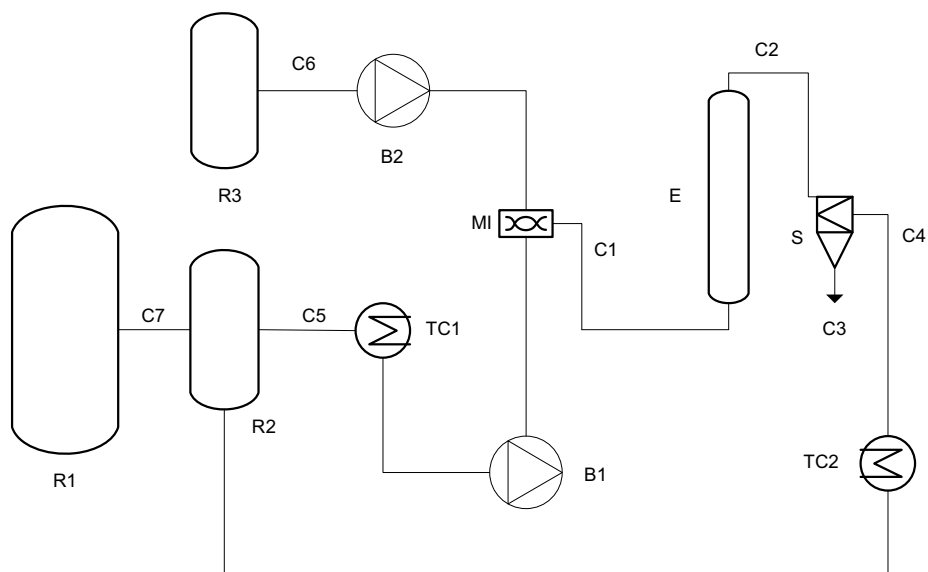
A maioria das aplicações de SFE no processamento de alimentos emprega o dióxido de carbono (CO₂) como solvente (DÍAZ-REINOSO et al., 2006). O CO₂ é um solvente GRAS (*generally recognized as safe* = comumente reconhecido como seguro), e que não deixa resíduos no extrato ou na matriz vegetal processada (ROZZI e SINGH, 2002), o que é particularmente importante na indústria de alimentos. Ele não é apenas um poderoso solvente para uma ampla faixa de compostos de interesse na indústria de alimentos, mas

também é relativamente inerte, barato, não-inflamável, reciclável e disponível em alta pureza. Por sua pressão crítica moderada (7,4 MPa), a extração com CO₂ não utiliza necessariamente altas pressões de operação, o que reduz o custo de investimento, e conseqüentemente, o custo de manufatura, quando comparado a outros solventes supercríticos (Tabela 2.2). A sua temperatura crítica baixa (304,2 K), permite a utilização do CO₂ supercrítico em uma ampla faixa de temperaturas, inclusive para a extração de uma série de compostos termossensíveis (PALMER e TING, 1995).

2.4. Processo SFE

A extração é uma operação unitária que tem por objetivo a separação de determinadas substâncias a partir de diversas matrizes, sólidas ou líquidas, por processos químicos, físicos ou mecânicos. Quando se coloca em contato duas fases de composições diferentes, e, portanto, com potenciais químicos dos vários componentes diferentes, pode ocorrer a transferência de massa de componentes de uma fase para outra. Esta é a base das operações de transferência de massa. Se estas fases ficarem em contato durante tempo suficiente, acabarão atingindo um estado de equilíbrio no qual, além de temperatura e pressão iguais, os potenciais químicos dos diversos componentes serão iguais. É nesta diferença de composição dos constituintes das fases na mistura que se baseiam algumas operações unitárias, tais como destilação, adsorção, absorção, dessorção, separação por membranas, extração sólido-líquido, extração líquido-líquido, e também os processos de extração envolvendo fluidos supercríticos.

A extração supercrítica de plantas é um processo baseado no contato entre um leito fixo de material vegetal moído com um solvente em estado supercrítico, sendo um processo de separação física que remove um soluto ou mistura de solutos da fase sólida, e consiste em duas etapas principais: extração e separação do extrato do solvente (DIAZ e BRIGNOLE, 2009). A Figura 2.4 apresenta um esquema simplificado do processo SFE.



- | | |
|--|---|
| B1 – bomba de CO ₂ | C7 – corrente de reposição de CO ₂ |
| B2 – bomba de co-solvente | E – extrator |
| C1 – corrente de entrada de solvente (CO ₂ + co-solvente) do extrator | MI – misturador de CO ₂ e co-solvente |
| C2 – corrente de saída de solvente + extrato do extrator | R1 – reservatório de CO ₂ |
| C3 – corrente de saída de extrato (+ co-solvente) | R2 – reservatório de CO ₂ para reciclo |
| C4 – corrente de reciclo de CO ₂ | R3 – reservatório de co-solvente |
| C5 – corrente de alimentação de CO ₂ | S – separador |
| C6 – corrente de alimentação de co-solvente | TC1 – trocador de calor para manter CO ₂ líquido |
| | TC2 – trocador de calor para reciclo de CO ₂ |

Figura 2.4. Esquema de processo SFE.

O solvente (armazenado em R2 e pressurizado em B1) flui continuamente (C1) através do leito de partículas (E). Quando há a adição de co-solvente (armazenado em R3 e bombeado por B2), este é misturado ao solvente supercrítico (MI) antes da entrada (C1) no extrator (E). Os compostos solúveis que estão recobrindo a superfície das partículas são solubilizados pelo solvente. Paralelamente, ocorre o processo difusional, onde a matriz sólida absorve o solvente supercrítico e como consequência a sua estrutura celular dilata-se, sendo que a resistência ao transporte de massa diminui. Os componentes do interior da partícula solubilizados são transportados para a superfície do sólido e passam através da superfície exterior (dessorção) para a fase fluida. Os componentes provenientes tanto da

superfície das partículas quanto do seu interior, agora fazem parte da fase fluida e escoam para a saída do extrator. Após o extrator (C2), ocorre a etapa de separação, onde a pressão da solução é reduzida, o poder de solubilização do fluido expandido a estado gasoso diminui drasticamente, e o soluto precipita em um separador (S) onde a quantidade pode ser medida (C3).

Após a separação o solvente pode ser recirculado (C4) no sistema. Neste caso, há um tanque pulmão (R2) que alimenta o extrator (C5), enquanto outro reservatório (R1) armazena solvente para reposição na linha (C7). Em plantas industriais, o processo de extração pode ser realizado em múltiplos estágios e a despressurização pode ser fracionada em múltiplos separadores para permitir a obtenção de extratos com diferentes composições.

Quando consideramos os estágios nos quais a matriz vegetal (estrutura celulósica), o extrato (mistura multicomponente) e o solvente (CO₂) entram em contato, o processo pode ser dividido em duas etapas: (i) etapa de extração, na qual o sistema é formado por estrutura celulósica + extrato + solvente; (ii) etapa de separação, onde o sistema é composto apenas por extrato e solvente (RODRIGUES et al., 2002). Na etapa de extração, a temperatura e a pressão selecionadas devem maximizar o rendimento dos compostos de interesse, enquanto na etapa de separação a solubilidade deve ser reduzida para assegurar a precipitação do extrato e possibilitar a reciclagem do CO₂ (QUISPE-CONDORI, 2005).

A otimização de processos de extração deve buscar a determinação do maior rendimento com a maior taxa de extração, com mínimo consumo de energia e mínimo solvente residual, produzindo um extrato de alta qualidade química e sensorial (BADALYAN et al., 1998). Para atender estes fatores, o estudo de processos SFE deve envolver a interação complexa entre a termodinâmica (solubilidade) e a cinética de extração (transferência de massa) (ROSA e MEIRELES, 2009).

2.4.1. *Rendimento Global e Solubilidade*

O processo pelo qual uma molécula ou grupo de moléculas se torna parte de uma fase supercrítica pode ser classificado como vaporização, já que as moléculas passam de um estado condensado a um estado expandido, e como solubilização, já que interações

soluto-solvente estão envolvidas (LUQUE DE CASTRO et al., 1994, citado por CARVALHO JR. et al., 2005). Portanto, o primeiro passo da SFE de matrizes biológicas é otimizar as condições de temperatura e pressão a fim de maximizar o rendimento dos compostos de interesse e minimizar a co-extração de compostos indesejáveis (QUISPE-CONDORI, 2005).

A massa de soluto dissolvido em um fluido supercrítico depende das similaridades e diferenças nas propriedades termodinâmicas e estruturais do soluto e do solvente. Biomoléculas e misturas multicomponentes de interesse devem ser caracterizados previamente antes de se analisar sua solubilidade em solventes supercríticos. A fim de compreender o comportamento da solubilidade do extrato no solvente seria necessário conhecer as interações entre os solutos e destes com o solvente, além das interações entre matriz biológica inerte ao solvente (estrutura celulósica) e soluto. No entanto, por serem os extratos vegetais caracterizados por uma composição química complexa, chegando a conter centenas de compostos, este tipo de estudo torna-se intrincado. Por outro lado, o comportamento de misturas complexas pode ser predito através do estudo de sistemas mais simples, binários ou ternários.

Experimentalmente, a extensão das interações entre soluto, solvente e estrutura celulósica pode ser medida através de estudos de equilíbrio de fases, solubilidade, ou através da determinação de isotermas de rendimento global. O estudo do equilíbrio de fases fornece informações sobre os limites para a transferência de massa entre as fases sólida e fluida, ou seja, a capacidade do solvente supercrítico de solubilizar substâncias no equilíbrio termodinâmico, a composição das fases em equilíbrio, e a seletividade do solvente (habilidade em solubilizar seletivamente um ou mais compostos da mistura), considerando apenas as interações entre soluto e solvente (BRUNNER, 1994).

Além das determinações experimentais, estes dados podem ser preditos. SOUZA et al. (2004) modelaram com sucesso dados de equilíbrio de fases para o sistema óleo de cravo + CO₂ utilizando a equação de estado de Peng-Robinson e a regra de mistura quadrática de van der Waals com dois parâmetros ajustáveis para cada tipo de transição de fase. TAKEUCHI et al. (2008) utilizaram com sucesso o mesmo modelo para o estudo do sistema extrato de vetiver + CO₂.

A solubilidade também pode ser determinada utilizando método dinâmico, onde as interações entre soluto + solvente (sistema pseudo-binário) ou soluto + solvente + estrutura celulósica (sistema pseudo-ternário) podem ser consideradas (RODRIGUES et al., 2002). Este método apresenta dados úteis principalmente à etapa de extração. SOUZA et al. (2004) determinaram a solubilidade de óleo de cravo em CO₂ supercrítico por método estático (sistema pseudo-binário) próxima à encontrada por RODRIGUES et al. (2002) utilizando o método dinâmico (sistema pseudo-ternário). No entanto, o método dinâmico requer numerosos e longos experimentos com variação de vazão para cada condição operacional, tornando o seu estudo demorado e oneroso.

O rendimento global (X_0) em SFE é a razão entre a massa de material extraível e a massa de matéria-prima a uma dada temperatura e pressão (MEIRELES, 2003). O X_0 também considera as interações de um sistema pseudo-ternário (MEIRELES, 2008), e ainda que a solubilidade do extrato no fluido supercrítico não possa ser determinada através de experimentos de rendimento global, este dado pode ser utilizado como um indicativo de solubilidade (RODRIGUES et al., 2003). O X_0 é mais útil na seleção de temperatura e pressão do processo de extração, uma vez que se pode empregar menor tempo para sua determinação quando comparado ao método dinâmico. Além disso, ao se modificar as condições operacionais, diferentes classes de compostos podem ser extraídas, levando a divergências entre rendimento global e solubilidade, porém sendo o rendimento global mais representativo do processo de extração (RODRIGUES et al., 2003; SOUSA et al., 2005). Desta maneira, medidas de X_0 vêm sendo utilizadas como parâmetro para seleção de temperatura e pressão de processos SFE (MOLERO GÓMEZ et al., 1996; LEAL et al., 2003; RODRIGUES et al., 2003; CARVALHO JR. et al., 2005; MOURA et al., 2005; PEREIRA, 2005; QUISPE-CONDORI, 2005; LEAL et al., 2006a; GUAN et al., 2007; KOTNIK et al., 2007; SILVA, 2008; TAKEUCHI, 2009). Por outro lado, os dados de solubilidade tornam-se importantes no estudo na etapa de separação do processo SFE, onde apenas extrato e solvente estão presentes.

O rendimento global depende das características da matéria-prima, mas também da forma com que os compostos nela presentes interagem com o solvente. Portanto, o X_0 está diretamente ligado a duas propriedades físico-químicas: densidade do fluido supercrítico e

pressão de vapor e/ou sublimação do extrato. O poder de solvatação do CO₂ no estado supercrítico depende de sua densidade, uma vez que quanto maior é a densidade, menor é o espaço entre as moléculas, e, conseqüentemente, maior a interação entre elas. O poder de solvatação do CO₂ supercrítico pode ser resumido em algumas regras (BRUNNER, 1987, citado por BRUNNER, 2005; DEL VALLE e AGUILERA, 1999):

- Dissolve compostos não polares e levemente polares;
- O poder de solvatação para compostos de baixa massa molecular é alto e decresce com o aumento da massa molecular;
- Alta afinidade com compostos orgânicos oxigenados de massa molecular média;
- Ácidos graxos livres e seus glicerídeos apresentam baixa solubilidade;
- Pigmentos são ainda menos solúveis;
- A água apresenta baixa solubilidade em temperaturas inferiores a 373 K;
- Proteínas, polissacarídeos, açúcares e sais minerais são insolúveis;
- Capacidade de separar compostos que são menos voláteis, possuem massa molecular mais elevada e/ou são mais polares, com o aumento da pressão.

Diante da possibilidade de manipulação da temperatura e pressão do solvente a fim de modificar seu poder de solvatação para aumentar o rendimento do processo, é importante lembrar que apesar da solubilidade ser um parâmetro de grande relevância na determinação do rendimento do processo, a seletividade permite a obtenção de produtos de perfil fitoquímico mais desejável. Quanto maior é o poder de solvatação, maior é a solubilidade de um determinado composto, e também maior é o número de compostos solubilizáveis de uma mistura. Assim, alta solubilidade resulta em baixa seletividade e vice-versa (BRUNNER, 1994; REVERCHON e DE MARCO, 2006).

A Figura 2.5 apresenta o digrama pressão-temperatura-densidade do dióxido de carbono. Pode-se observar que a densidade do CO₂ é influenciada tanto pela pressão quanto pela temperatura. Na região ao redor do ponto crítico a isoterma traçada em negrito mostra que uma pequena variação na pressão pode produzir uma grande mudança na densidade. A densidade, e portanto o poder de solvatação, aumenta com o aumento da pressão a temperatura constante, e diminui com o aumento da temperatura a pressão constante. Por outro lado, a pressão de vapor do soluto aumenta com o aumento da temperatura.

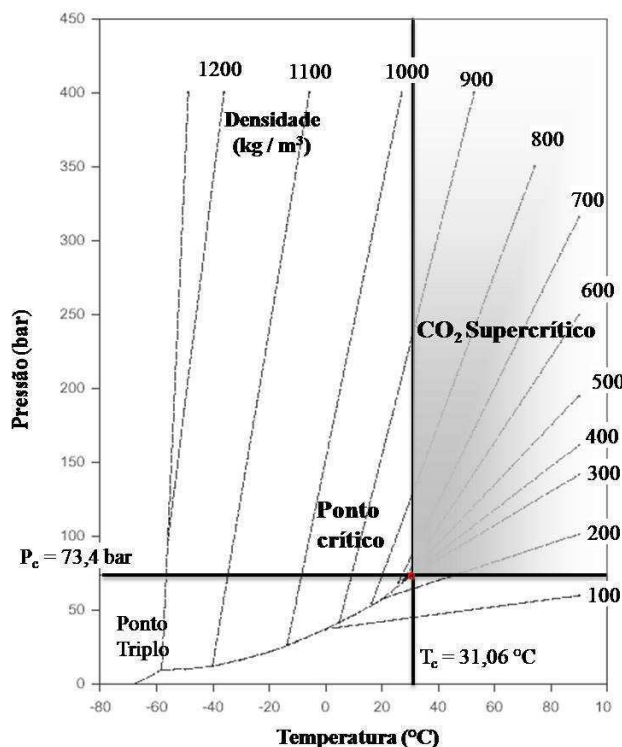


Figura 2.5. Diagrama pressão-temperatura-densidade do dióxido de carbono (adaptado de QUISPE-CONDORI, 2005).

A baixas pressões a solubilidade diminui com o aumento da temperatura uma vez que a densidade do solvente decresce rapidamente com o aumento da temperatura; a altas pressões as mudanças de densidade com a temperatura são muito mais discretas, de modo que o aumento na pressão de vapor causado pelo aumento de temperatura torna-se mais importante do que a ligeira diminuição de densidade (BRUNNER, 2005). Os efeitos antagônicos da densidade do solvente e da pressão de vapor do soluto ocasionam uma inversão da curva de solubilidade, fenômeno conhecido como retrogradação ou condensação retrógrada, que é resultado da predominância de um dos dois fatores (MCHUGH e KRUKONIS, 1994).

Este comportamento pode ser observado na Figura 2.6, que apresenta as isotermas de rendimento global de *Artemisia annua* (QUISPE-CONDORI, 2005). A pressões mais baixas o rendimento é influenciado majoritariamente pela pressão, já que a densidade do solvente diminui consideravelmente com o aumento de temperatura, comportamento este

similar ao da condensação retrógrada. Nas proximidades de 25 MPa há convergência das isothermas (pressão de inversão), e então, a pressões mais elevadas, o rendimento global aumenta com a temperatura devido ao aumento na pressão de vapor do soluto.

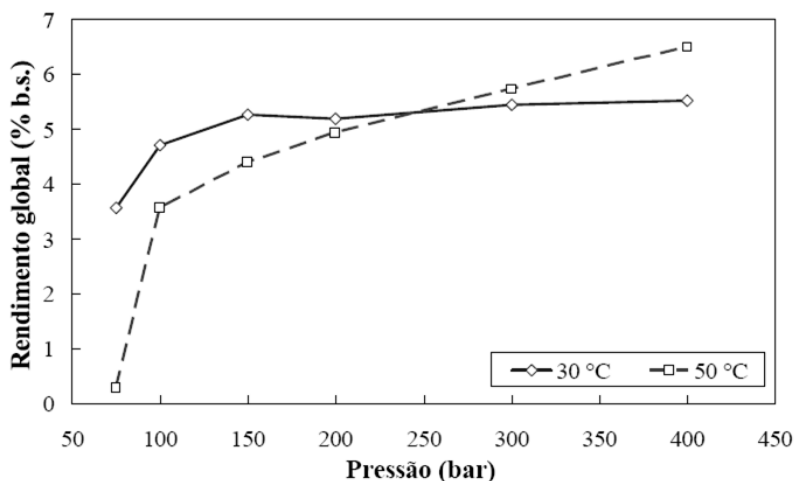


Figura 2.6. Isothermas de rendimento global de *Artemisia annua* (QUISPE-CONDORI, 2005).

De maneira similar à densidade, os valores da viscosidade e difusividade também são dependentes da temperatura e pressão, sendo que as mudanças são mais pronunciadas na região próxima ao ponto crítico (Tabela 2.1). A pressão constante, a viscosidade do fluido supercrítico diminui com a temperatura até um mínimo, e depois, aumenta com a temperatura. A temperaturas abaixo do mínimo, o fluido apresenta viscosidade similar à dos líquidos, enquanto que a temperaturas acima do mínimo, o fluido apresenta viscosidade similar à dos gases (BRUNNER, 1994). A difusividade dos fluidos supercríticos é maior do que a dos líquidos (Tabela 2.1), portanto, o fluido supercrítico penetra rapidamente nos poros e fibras dos sólidos. Para temperaturas próximas ao ponto crítico, a difusividade diminui com a pressão e aumenta com a temperatura (CLIFFORD, 1999, citado por QUISPE-CONDORI, 2005).

De forma geral, foi observado que o comportamento do rendimento global com a temperatura e a pressão permite visualizar o comportamento da solubilidade do extrato, proporcionando informações necessárias para a seleção das condições operacionais de

extração. Além disso, é usado como um dado experimental importante na aplicação dos diversos modelos matemáticos.

Utilização de co-solventes

Mesmo a elevadas densidades, o dióxido de carbono possui limitada habilidade de dissolver moléculas polares. Portanto, uma alternativa para modificar sua polaridade é a adição de pequenas quantidades de substâncias polares, tais como água e etanol (REVERCHON e DE MARCO, 2006). Esta é uma prática comum em SFE quando se deseja obter no extrato compostos não solúveis em CO₂, devido à sua baixa polaridade.

O dióxido de carbono é uma molécula que não possui qualquer momento dipolar, entretanto, possui fortes dipolos de ligação, os quais podem interagir com outras moléculas polares (MCHUGH e KRUKONIS, 1994). Co-solventes polares, em alguns casos, interagem com os grupos funcionais do soluto facilitando a extração dos mesmos. O uso de co-solventes polares como etanol (PASQUEL et al., 2000; ZANCAN et al., 2002; PEREIRA et al., 2004; SOVOVÁ et al., 2004; TAKEUCHI, 2009) ou água (PASQUEL et al., 2000; YODA et al., 2003; LEAL et al., 2008) aumenta significativamente o teor de compostos polares no extrato. Neste caso, as isotermas de rendimento global podem apresentar comportamento muito mais complexo do que o apresentado para sistemas apenas com CO₂ como solvente, com mais de uma pressão de inversão (LEAL et al., 2008; TAKEUCHI, 2009).

A utilização de água como co-solvente apresenta como vantagens menor custo de processo e impacto ambiental, além da facilidade de manuseio. No entanto, é importante lembrar que caso não se deseje utilizar a água como co-solvente, a matéria-prima deve ser seca, tendo umidade de aproximadamente 18 %, devido à forte interação entre a estrutura celulósica e a água (MEIRELES, 2003).

2.4.2. Cinética de Extração

O processo de extração supercrítica é caracterizado pela curva global de extração (OEC = *overall extraction curve*), que consiste na função entre a massa de extrato

acumulada e o tempo de extração ou a quantidade de solvente utilizada (BRUNNER, 1994). Uma OEC (Figura 2.7) fornece informações sobre o comportamento cinético da extração, possibilitando a determinação do tempo de ciclo mais viável para um processo SFE.

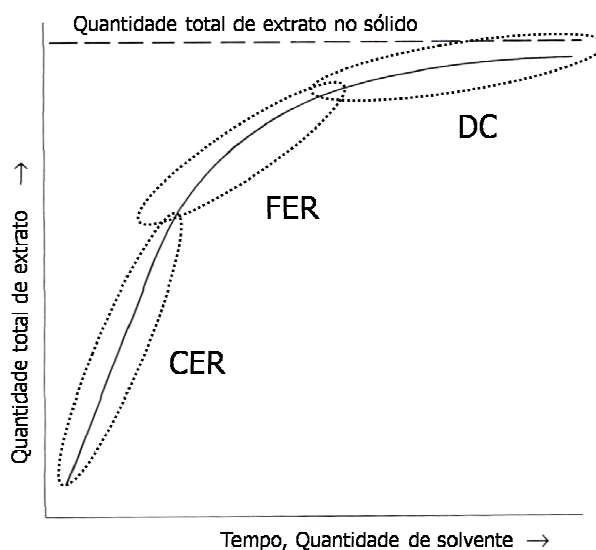


Figura 2.7. Curva de extração típica de processo supercrítico apresentando os três períodos característicos: taxa de extração constante (CER), taxa de extração decrescente (FER), período difusional (DC) (adaptado de BRUNNER, 1994).

Observa-se durante o processo que a taxa de extração (quantidade de extrato por tempo) não é constante. Desta maneira, o formato de uma OEC é determinado por (BRUNNER, 2005): (i) parâmetros cinéticos de extração da matriz biológica; (ii) poder de solvatação do fluido supercrítico, o qual depende das condições de operação; (iii) fenômenos envolvidos no processo de extração em leito fixo, como distribuição radial do solvente na entrada do extrator, dispersão do solvente ao longo de sua passagem pelo extrator devido ao tamanho, superfície e distribuição dos sólidos desigual dentro do leito de extração; (iv) auto-difusão do solvente. As OECs são geralmente divididas em três etapas, as quais estão indicadas na Figura 2.7 (VASCONCELLOS, 2007; MEIRELES, 2008):

- Etapa de taxa de extração constante (CER = *constant extraction rate*), na qual é retirado o soluto de fácil acesso que recobre a superfície externa das partículas ou

que foi liberado pelas células rompidas durante o pré-processamento (moagem). Nesta etapa a resistência à transferência de massa encontra-se majoritariamente no filme externo próximo à superfície da partícula, prevalecendo a transferência de massa por convecção. Em geral a taxa de extração é aproximadamente constante, e pode ser caracterizada pelos seguintes parâmetros: t_{CER} (duração do período CER), Y_{CER} (razão mássica de soluto por solvente na saída do leito no período CER), M_{CER} (taxa de transferência de massa no período CER) e R_{CER} (rendimento no período CER);

- Etapa de taxa decrescente de extração ($FER = falling\ extraction\ rate$), na qual aparecem falhas na camada superficial de soluto que recobre as partículas, ou o número de células rompidas não é mais uniforme, o que leva a uma resistência à transferência de massa na interface sólido-fluido. Nesta etapa a taxa de extração decresce rapidamente como resultado da diminuição da área efetiva de transferência de massa, e passa a ser significativo o processo de transferência de massa por difusão. Nesta fase de transição, a resistência à transferência de massa encontra-se concomitantemente na fase sólida e na fase fluida, e tanto a convecção quanto a difusão são importantes;
- Etapa difusiva ($DC = diffusion\ controlled$), na qual não há mais soluto de fácil acesso recobrindo a superfície das partículas. A taxa de extração é determinada pela difusão do solvente para o interior das partículas sólidas seguida da difusão da mistura soluto + solvente para a superfície das partículas, caracterizando uma etapa lenta do processo de extração.

Uma OEC pode ser descrita por um ajuste de retas, o qual pode ser realizado através de um *spline* linear (RODRIGUES et al., 2002). As equações envolvidas nos ajustes de retas foram descritas por MEIRELES (2008). A massa de extrato (ou rendimento) pode ser obtida a partir das Equações 2.1 e 2.2 para o ajuste para duas e três retas, respectivamente.

$$m_{Ext} = (b_0 - C_1 b_2) + (b_1 + b_2)t \quad (2.1)$$

$$m_{Ext} = (b_0 - C_1 b_2 - C_2 b_3) + (b_1 + b_2 + b_3)t \quad (2.2)$$

onde b_0 , b_1 , b_2 , e b_3 são parâmetros do modelo, C_1 é a intersecção da primeira com a segunda reta, C_2 é a intersecção da segunda com a terceira reta, m_{Ext} é a massa de extrato (ou rendimento) e t é o tempo.

Para OECs caracterizadas pelas três etapas de extração (período CER, FER e DC), um ajuste de três retas é utilizado. Para curvas onde os três períodos não estão claramente definidos, um ajuste de duas retas mostra-se mais adequado. Quando a resistência à transferência de massa está totalmente localizada na fase fluida (solvente + soluto) há apenas uma reta; quando há resistência em ambas as fases, fluida e sólida (estrutura celulósica + soluto) a OEC segue um formato exponencial (BRUNNER, 2005).

A inclinação da primeira reta representa a taxa de transferência de massa da etapa CER, M_{CER} . Apesar de M_{CER} poder ser determinada pela solubilidade no equilíbrio, uma reta pode também ser causada por uma resistência constante à transferência de massa, portanto, não se pode afirmar que a condição de equilíbrio foi atingida durante a extração (BRUNNER, 2005). Para garantir que o equilíbrio foi atingido, é necessário realizar vários experimentos com variação de vazão (RODRIGUES et al., 2002). Sendo assim, Y_{CER} é definido como a razão de massa de soluto na fase supercrítica na saída do extrator durante o período CER, e é obtido dividindo M_{CER} pela vazão média de solvente durante o período CER.

O tempo correspondente à intersecção das duas primeiras retas é denominado t_{CER} e pode ser utilizado como estimativa inicial do tempo mínimo de duração de um ciclo SFE (MEIRELES, 2008). O rendimento relativo ao período CER, denominado R_{CER} , é o rendimento mínimo esperado do processo SFE para dada temperatura, pressão, vazão de solvente e pré-processamento de matriz vegetal. O tempo correspondente à intersecção entre a segunda e a terceira retas é denominado t_{FER} , e geralmente o tempo de ciclo mais favorável do ponto de vista econômico está localizado entre t_{CER} e t_{FER} (MEIRELES, 2008). Em alguns casos, quando o rendimento é muito baixo durante o período CER, define-se o t_{CER2} , sendo este a intersecção entre a primeira e a terceira reta, o que pode representar uma estimativa inicial de ciclo mais apropriada do que o t_{CER} (LEAL, 2008).

2.4.3. Etapa de Separação

Quando se trata de processos em escala laboratorial e industrial, muitas vezes alguns parâmetros não apresentam o mesmo grau de relevância nas diferentes escalas. Segundo PERRUT (2007), três pontos devem ser cuidadosamente observados na operação de unidades SFE industriais:

- Limpeza: o processo de limpeza da unidade deve ser freqüente, a fim de eliminar resíduos que possam acumular nas paredes dos dutos e evitar a contaminação de produtos em plantas multi-propósito;
- Preparo da matéria-prima: a granulometria da matéria-prima é uma variável de processo básica para o bom funcionamento da unidade SFE, uma vez que quanto menor o tamanho da partícula, maior a superfície de contato, porém partículas muito finas podem entupir a placa sinterizada causando rupturas e conseqüentemente o arraste de partículas junto com a corrente de extrato, o que compromete a qualidade do produto, além de prejudicar a tubulação de escoamento e aumentar a perda de carga;
- Etapa de separação: as condições de operação dos separadores devem ser otimizadas de tal maneira que a quantidade de extrato arrastada com a corrente de solvente seja mínima.

A determinação das condições operacionais ótimas dos separadores está relacionada a três fatores: i) minimização da perda de extrato na fração leve, que pode acarretar aumento do custo de manufatura, tanto em decorrência do menor rendimento do processo quanto do aumento do custo de reciclagem do solvente; ii) minimização da perda de solvente na fração pesada, que pode também acarretar um aumento do custo de manufatura devido à necessidade de uma maior taxa de reposição de solvente no processo; iii) minimização da demanda energética proveniente da necessidade de re-pressurização do solvente para que o mesmo possa ser reutilizado (ROZZI e SINGH, 2002; TAKEUCHI et al., 2008).

O estudo da etapa de separação apresenta-se diferente conforme se modifica a escala de operação (DEL VALLE et al., 2004). Enquanto nas unidades de laboratório a

etapa de separação geralmente é realizada sob condições ambientes, em equipamentos de maior porte, possuindo separadores capazes de operar a diferentes pressões e temperaturas, o estudo desta etapa influencia a otimização do rendimento de extratos enriquecidos em seus compostos alvo. BRUNNER (1994) afirma que além destes parâmetros, a vazão do solvente necessita ser considerada durante a separação. Com o seu aumento, a separação das fases pode ser incompleta, devido ao tempo de residência insuficiente, aumentando a possibilidade de perda de produtos. Logo, é evidente que a descrição fenomenológica da etapa de separação é difícil de ser estabelecida, pois além do equilíbrio de fases, determinado pela pressão e temperatura, há a necessidade de se considerar a hidrodinâmica do processo, determinada pela vazão do solvente (QUISPE-CONDORI, 2005).

Devido às dificuldades inerentes ao estudo da etapa de separação, nota-se que há muito mais estudos sobre a etapa de extração, com ampla bibliografia disponível (MEIRELES, 2003; DEL VALLE et al., 2005; REVERCHON e DE MARCO, 2006; DÍAZ-REINOSO et al., 2006; DEL VALLE e DE LA FUENTE, 2006), do que sobre a etapa de separação do processo SFE, ainda que este panorama esteja mudando nos últimos anos (QUISPE-CONDORI, 2005). Desta maneira, devido à falta de informações, muitas vezes esta etapa necessita ser estimada nos estudos de custo de manufatura e aumento de escala (ROSA e MEIRELES, 2005; PEREIRA e MEIRELES, 2007b; LEAL, 2008; PRADO et al., 2010), embora seu comportamento seja influenciado pelas condições operacionais (TAKEUCHI et al., 2008).

QUISPE-CONDORI (2005) revisou dados disponíveis na literatura do estudo da etapa de separação do processo SFE. Na maioria dos casos foram usados dois separadores operando em série, com o objetivo de separar a fração pesada do extrato (composta por oleoresina, ceras, etc.) do óleo volátil.

Informações de solubilidade e equilíbrio de fases também podem beneficiar o desenvolvimento de sistemas SFE na etapa de separação (SOUZA et al., 2004). Enquanto a etapa de extração é caracterizada por interações entre matriz vegetal e soluto, que podem interferir negativamente nas interações entre soluto e solvente, a etapa de separação depende apenas das interações entre extrato e CO₂. Sendo assim, dados de equilíbrio de fases tornam-se extremamente úteis na otimização desta última etapa, já que a partir deles

pode-se prever a composição das fases em equilíbrio, assim como a proporção de precipitação do extrato conforme as condições de temperatura e pressão dos separadores.

Considerando a importância da otimização da etapa de separação, faz-se necessário um estudo cuidadoso das condições operacionais às quais os separadores estão submetidos a fim de balancear rendimento de processo, composição química do extrato e custo de manufatura.

2.5. Aumento de Escala

O projeto de uma unidade SFE deve visar a otimização de duas variáveis que afetam diretamente a sua viabilidade econômica: tempo de extração e rendimento do processo (AL-JABARI, 2002). A eficiência da extração e a sua seletividade dependem das condições de processo, das propriedades do substrato e das características da unidade experimental (ZETZL et al., 2004). Deve-se, portanto, encontrar as condições operacionais que maximizem a taxa de extração e o rendimento de extrato obtido de uma matéria-prima biológica, sem comprometer a qualidade do produto, o que lhe confere alto valor agregado.

As unidades SFE utilizadas para estudo podem ser divididas em três categorias (DEL VALLE et al., 2004): (i) sistemas analíticos, nos quais células pequenas (≤ 25 mL) e apenas uma etapa de despressurização a pressão ambiente são utilizadas; (ii) sistemas de varredura, onde se utilizam células de volume um pouco maior (50-1000 mL) e que podem ser equipados com separadores tipo ciclone; (iii) unidades de desenvolvimento de processo operadas com sistema de reciclo e nas quais extratores maiores (> 1 L) são utilizados. O objetivo da pesquisa em escala de laboratório é facilitar o projeto de uma planta industrial, o que envolve a determinação de condições operacionais ótimas, considerando o perfil fitoquímico do produto (BERNA et al., 2000).

A engenharia básica para projetos de equipamentos que utilizam fluidos supercríticos está disponível, com diversos estudos desenvolvidos em escala de laboratório, inclusive na América Latina (MEIRELES, 2003; DEL VALLE et al., 2005). Porém, as relações entre processos realizados em escala experimental, piloto e industrial nem sempre podem ser abordadas ou previstas de forma simplificada. As diferenças observadas em

procedimentos realizados em equipamentos de capacidades significativamente diferentes devem ser estudadas e avaliadas cuidadosamente a fim de evitar erros grosseiros na transposição para escalas maiores (TAKEUCHI, 2009). Poucos dados têm sido publicados na literatura aberta para o cálculo do aumento de escala de unidades SFE para matrizes sólidas em geral (PERRUT e CLAVIER, 2003; DEL VALLE et al., 2004).

A SFE de matrizes vegetais é complexa por natureza, portanto, as características do sistema não podem ser descritas por um modelo simples (MEIRELES, 2008). O estudo do aumento de escala é importante a fim de estabelecer uma metodologia que permita prever o comportamento do processo SFE em escala industrial a partir de dados de laboratório. Somando a baixa disponibilidade de dados de aumento de escala na literatura e o alto investimento necessário para a instalação de uma planta SFE, tem-se a justificativa da inexistência de indústrias operando com esta tecnologia no Brasil (MEIRELES, 2003).

ROSA e MEIRELES (2005), realizando uma estimativa dos custos de manufatura de extratos de cravo-da-índia e gengibre por SFE, demonstraram que esta tecnologia é economicamente viável para o processamento destas matérias-primas. Este estudo foi realizado considerando que o desempenho do extrator industrial seria similar ao analítico se o tamanho das partículas, a densidade aparente do leito e a razão entre a massa de CO₂ e matéria-prima fossem mantidos constantes. Ao se realizar o aumento de escala, sabe-se que na maioria das vezes diversos parâmetros sofrem alterações. No entanto, devido à ausência de informação na literatura, o critério de aumento de escala foi hipoteticamente estabelecido por estes autores, não tendo sido testado experimentalmente. Portanto, este estudo de custo foi apenas uma referência preliminar. A partir de dados obtidos em laboratório ou planta piloto, faz-se necessário prever o desempenho de processos em escala industrial, para então obter uma avaliação de viabilidade técnica e econômica do processo mais próxima à realidade.

O grande desafio do estudo do aumento de escala é a escolha dos critérios, isto é, quais parâmetros e condições devem ser mantidos constantes, quais devem variar, e como devem variar para reproduzir em grande escala curvas de extração de um processo SFE realizado em laboratório (MARTÍNEZ, 2005). Os fatores que mais influenciam no valor da taxa de extração estão relacionados às características da matéria-prima e a parâmetros do

processo. As características da matéria-prima dependem diretamente das condições de cultivo e pré-tratamento. Além do mais, os compostos de interesse podem estar localizados em diferentes estruturas internas das células, que variam conforme a matéria-prima e a parte da planta utilizada (folha, raiz, flor, etc.).

Os pré-tratamentos mais comuns aos quais as matérias-primas são submetidas são a secagem e a moagem. Quanto menor o diâmetro da partícula no leito de SFE, maior a relação superfície/volume da mesma, de forma que há mais soluto em contato direto com o solvente. Além disso, o caminho difusivo para o solvente no interior da partícula é menor. Desta forma, quando a resistência à transferência de massa interna é o fator limitante, pode-se aumentar a taxa de extração através da redução do tamanho de partícula (SOVOVÁ et al., 1994; ROY et al., 1996; GOODARZNIJA e EIKANI, 1998; HE et al., 2003; DEL VALLE et al., 2003; FIORI, 2007; FIORI et al., 2008; HAN et al., 2009). Por outro lado, industrialmente, a possibilidade de utilização de partículas muito finas na formação do leito é limitada devido à alta perda de carga que seria imposta ao sistema nesta condição (PERRUT, 2007). Ainda, em leitos com partículas muito pequenas, há a possibilidade de formação de caminhos preferenciais para o solvente (BERNA et al., 2000; REVERCHON e MARRONE, 2001). Logo, a fim de avaliar o efeito dos demais parâmetros é fundamental que o leito de extração seja homogêneo e que sua densidade seja mantida constante nos experimentos a serem comparados (MARTÍNEZ, 2005). Segundo MEIRELES (2003), proporções d_B/d_p (razão entre diâmetro do leito e diâmetro médio de partícula) entre 50 e 250 são reportadas na literatura.

Na SFE a extração por convecção é um dos fenômenos mais importantes para a cinética do processo, especialmente na etapa CER. A vazão de solvente influi diretamente na convecção, sendo um parâmetro importante quando a resistência à transferência de massa está majoritariamente localizada na região externa à partícula. Pelo efeito da convecção, quanto maior a vazão de solvente na coluna, maior a taxa de extração (POVH et al., 2001; COELHO et al., 2003), pela diminuição da espessura do biofilme líquido que envolve as partículas, onde o processo de transferência de massa ocorre única e exclusivamente por difusão. Esta relação é válida desde que não seja atingido o equilíbrio de fases antes da saída do extrator (KIRIAMITI et al., 2001). Por outro lado, o emprego de

vazões muito altas de solvente pode fazer com que o tempo de contato entre o mesmo e o soluto presente na matéria-prima não seja suficiente para a solubilização, de forma que a concentração de soluto no solvente diminua com o aumento da vazão (ALONSO et al., 2002). Em casos extremos, vazões muito altas podem levar à compactação do leito de extração, acarretando em grande perda de carga e conseqüente formação de caminhos preferenciais (ALONSO et al., 2002). Já em situações onde a resistência interna à transferência de massa é mais importante que a resistência externa, o efeito da vazão de solvente sobre a taxa de extração pode ser desprezível, uma vez que o processo difusional para o interior da partícula é o fator limitante, predominando portanto o efeito do tamanho de partícula (MOLERO GÓMEZ et al., 1996; ROY et al., 1996; REVERCHON e MARRONE, 1997; BADALYAN et al., 1998; REVERCHON e MARRONE, 2001; FIORI, 2007).

Outro parâmetro que pode influenciar o rendimento é o sentido do fluxo de CO₂. O rendimento do processo pode ser melhorado com fluxo a favor da gravidade, porém, este efeito é predominante em escala de laboratório, onde a velocidade intersticial do solvente é baixa. Conforme se aumenta a escala de operação, e conseqüentemente, a velocidade do solvente, este efeito tende a ser suavizado (SOVOVÁ et al., 1994).

De acordo com DEL VALLE et al. (2005), os parâmetros de transferência de massa mudam quando se passa de escala analítica a industrial, sendo que o rendimento industrial não consegue atingir o de laboratório, mesmo quando são utilizados os parâmetros de melhor ajuste para escala analítica. Isto ocorre porque ao se aumentar a escala o processo SFE se mostrar mais lento em planta piloto do que o simulado a partir de dados de laboratório; este fato foi atribuído pelos pesquisadores à heterogeneidade do escoamento de solvente no leito, à dispersão de soluto entre o extrator e o separador e à presença de extrato no reciclo de solvente (DEL VALLE et al., 2004). Ainda, fenômenos aparentemente insignificantes por serem imperceptíveis em escala de laboratório podem se revelar significantes em processo industrial (BERNA et al., 2000). Por outro lado, os fabricantes de equipamentos afirmam que ao aumentar a escala, a eficiência do processo SFE também aumenta. Portanto, não existe consenso quanto às diferenças entre escala analítica e industrial para a SFE.

EGGERS e SIEVERS (1989), citados por DEL VALLE et al. (2004) descreveram um aumento de escala de 10 vezes para SFE de óleo de primula, e concluíram que dois parâmetros importantes no aumento de escala foram: (i) tempo de residência do solvente e (ii) relação entre a concentração de óleo na corrente de entrada do solvente (devido ao reciclo) e a altura do leito.

REVERCHON e MARRONE (1997) e BRAGA (2005), trabalhando com cravo-da-índia e cúrcuma, respectivamente, utilizaram leito de extração empacotado a diferentes alturas, com H_B/d_B (relação entre altura e diâmetro do leito) variando entre 0,96 e 3,9 e entre 1,8 e 5,4, respectivamente, e concluíram que o formato da OEC (rendimento vs. S/F, massa de solvente, S, por massa de matéria-prima, F) não foi alterado por esta relação. Já BERNA et al. (2000) e TAKEUCHI (2009), trabalhando com SFE de casca de laranja e macela e H_B/d_B variando entre 0,8 e 2,6, e entre 0,7 e 5,1, respectivamente, encontraram pequena influência deste parâmetro sobre o comportamento cinético da extração (rendimento vs. S/F). QUISPE-CONDORI et al. (2008), MOURA et al. (2005) e CARVALHO JR. et al. (2005), realizando o mesmo tipo de experimento, variando H_B/d_B de 0,04 a 0,12, de 2,21 a 8,84, e de 2,8 a 8,4, respectivamente, relataram influência deste parâmetro sobre a SFE de erva baleeira, funcho e alecrim, respectivamente. No entanto, a influência de H_B/d_B limitou-se até um determinado valor para cada matéria-prima; para valores acima deste, não houve mais efeito do parâmetro H_B/d_B sobre o comportamento cinético da extração. Este fato pode estar relacionado com a saturação do solvente durante a passagem pelo extrator. Valores de H_B/d_B pequenos implicam em menor tempo de residência do solvente no extrator, o qual pode não ser suficiente para que o equilíbrio seja atingido (ALONSO et al., 2002). O valor de H_B/d_B mínimo varia para cada matéria-prima, já que diferentes classes de compostos apresentam diferentes solubilidades no solvente supercrítico, requerendo diferentes tempos de residência para sua saturação. Industrialmente, relações de H_B/d_B geralmente empregadas variam entre 5 e 10 (ALONSO et al., 2002).

O sucesso do aumento de escala depende em primeira instância da reprodução das curvas de extração em unidades de geometria com leito diferentes. Portanto, MOURA et al. (2005) e CARVALHO JR. et al. (2005) realizaram ensaios cinéticos visando o estudo do

aumento de escala para o sistema funcho + CO₂ e alecrim + CO₂, respectivamente. Utilizando duas unidades de extração com geometrias de leito (H_B/d_B) diferentes, foram estabelecidas duas relações entre as variáveis de processo (massa de alimentação, geometria do leito e vazão de solvente) para o aumento de escala.

A Equação 2.3 refere-se a um sistema onde se deseja manter constante a relação entre o rendimento e a razão entre a massa de solvente e massa de alimentação (S/F), ou seja, ela é utilizada para calcular a vazão de solvente a partir de uma dada massa de alimentação e geometria de leito, de modo que o rendimento de duas unidades de extração diferentes seja o mesmo para uma determinada quantidade de solvente (Figura 2.8a).

$$\frac{Q_{CO_2 2}}{Q_{CO_2 1}} = \left(\frac{F_2}{F_1} \right)^2 \left(\frac{H_{B1}}{H_{B2}} \right) \left(\frac{d_{B1}}{d_{B2}} \right) \quad (2.3)$$

onde Q_{CO_2} é a vazão mássica de solvente, F é a massa de alimentação da matéria-prima, H_B é a altura do leito, e d_B é o diâmetro do leito.

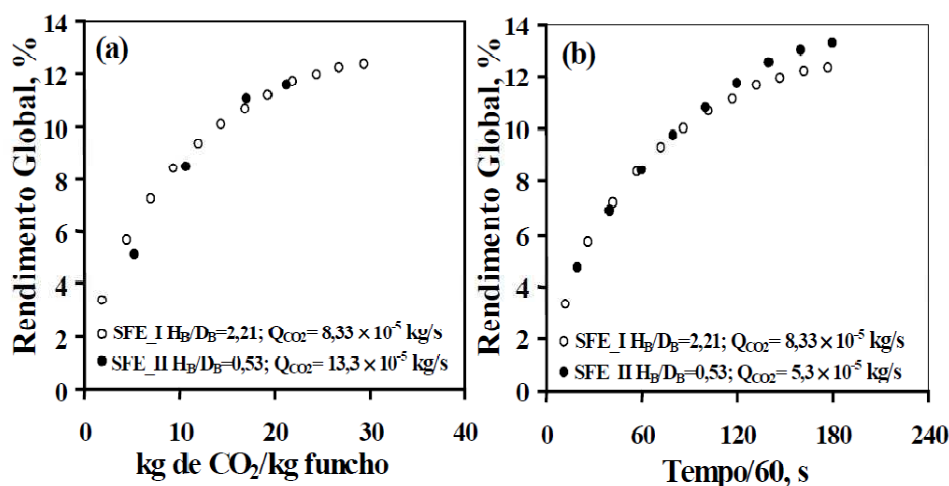


Figura 2.8. Curvas de extração obtidas em leitos de diferentes geometrias a 303 K/25 MPa: (a) utilizando a Equação 2.3; (b) utilizando a Equação 2.4 (MOURA et al., 2005).

A Equação 2.4 refere-se a um sistema onde se deseja manter constante a relação entre a taxa de extração e o tempo de extração, ou seja, para uma dada massa de alimentação e geometria de leito deseja-se manter o mesmo comportamento cinético (taxa

de transferência de massa) para duas unidades de extração com geometrias de leito diferentes (Figura 2.8b).

$$\frac{Q_{CO_2 2}}{Q_{CO_2 1}} = \left(\frac{F_2}{F_1}\right)^2 \left(\frac{H_{B1}}{H_{B2}}\right) \left(\frac{d_{B1}}{d_{B2}}\right)^3 \quad (2.4)$$

As Equações 2.3 e 2.4 foram utilizadas com sucesso para a obtenção de curvas de extração semelhantes em unidades de extração diferentes (Figura 2.8), conhecendo-se os valores das variáveis de processo a partir de uma unidade de extração de referência (CARVALHO JR. et al., 2005; MOURA et al., 2005). No entanto, TAKEUCHI e MEIRELES (2007), utilizando a Equação 2.3 para o estudo do sistema macela + CO₂, observaram que esta foi apropriada para reproduzir OECs em extratores com diferentes geometrias de leito quando a massa de alimentação foi a mesma, porém, quando a massa de matéria-prima foi aumentada, a equação não predisse de forma satisfatória o comportamento cinético do processo. Para que estas correlações possam ser aplicadas para aumento de escala, há a necessidade de sua reprodutibilidade ser comprovada não apenas em diferentes geometrias de leito, mas também em extratores de maior volume. Portanto, estas equações propostas na literatura necessitam de mais análise e desenvolvimento.

MARTÍNEZ (2005) avaliou dois critérios de aumento de escala para reproduzir OECs obtidas em extratores de 5 mL e 300 mL: (i) manutenção do tempo de residência do solvente no extrator constante (Equação 2.5); e (ii) manutenção da velocidade intersticial do solvente constante (Equação 2.6).

$$t_{RES} = \frac{\pi d_B^2 H_B \varepsilon \rho_{CO_2}}{4 Q_{CO_2}} \quad (2.5)$$

$$v = \frac{Q_{CO_2}}{A} \quad (2.6)$$

onde t_{RES} é o tempo de residência do solvente, ε é a porosidade do leito, ρ_{CO_2} é a densidade do solvente, v é a velocidade intersticial do solvente e A é a área da seção transversal do leito.

Para o aumento de escala entre duas unidades de extração, a Equação 2.5 pode ser reescrita como a Equação 2.7.

$$\frac{Q_{CO_2 2}}{Q_{CO_2 1}} = \left(\frac{d_{B_2}}{d_{B_1}} \right)^2 \left(\frac{H_{B_2}}{H_{B_1}} \right) \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) \quad (2.7)$$

Quando a porosidade do leito é mantida constante, a Equação 2.7 pode ser reescrita como a Equação 2.8.

$$\frac{Q_{CO_2 2}}{Q_{CO_2 1}} = \left(\frac{F_2}{F_1} \right) \quad (2.8)$$

Para a SFE de óleo de cravo, a manutenção do tempo de residência constante mostrou-se um critério válido, pois curvas similares foram obtidas para um aumento de escala de 20 vezes (Figura 2.9). No entanto, o mesmo critério não se aplicou para a SFE de extrato de pimenta-longa e vetiver. O sistema cravo + CO₂ é relativamente simples quando comparado a outras matérias-primas vegetais, o que sugere que existe um critério de aumento de escala mais abrangente que engloba outros sistemas. É importante lembrar que os mecanismos de transferência de massa que controlam a SFE de matérias-primas vegetais podem variar amplamente entre diferentes espécies, e entre as estruturas vegetais utilizadas para extração, como folhas, sementes, raízes, flores, etc. (REVERCHON e MARRONE, 1997). Daí a importância da validação do critério do aumento de escala proposto utilizando matérias-primas que apresentem diferentes características entre si. A manutenção da velocidade intersticial constante não se mostrou um critério válido para nenhuma das três matérias-primas.

Ao utilizar células de extração de 5 mL para a construção de OECs, os resultados do estudo de MARTÍNEZ (2005) ficou comprometido devido à pequena quantidade de matéria-prima e baixa vazão utilizadas; por estes motivos o efeito da perda de extrato retido nas tubulações do equipamento mostrou-se significativo, interferindo nos resultados. Segundo MEIRELES (2008), células de extração de no mínimo 50 mL deveriam ser utilizadas na determinação de OECs. Portanto, da mesma maneira que nos estudos de CARVALHO JR. et al. (2005) e MOURA et al. (2005), as células de extração utilizadas

por MARTÍNEZ (2005) para a determinação dos critérios de aumento de escala foram de pequeno volume (máximo de 300 mL), caracterizando ainda um estudo em escala de laboratório. Ainda, MARTÍNEZ et al. (2007) sugeriram que experimentos utilizando maiores vazões são necessários para o estudo do aumento de escala a fim de diminuir o efeito da viscosidade do extrato sobre o rendimento. Desta maneira, MARTÍNEZ (2005) não chegou a uma conclusão sólida sobre os critérios de aumento de escala utilizados. Um estudo envolvendo células de extração de maior volume e maiores vazões de solvente poderia apresentar um impacto menor de alguns erros sobre o resultado, possibilitando um estudo mais conclusivo.

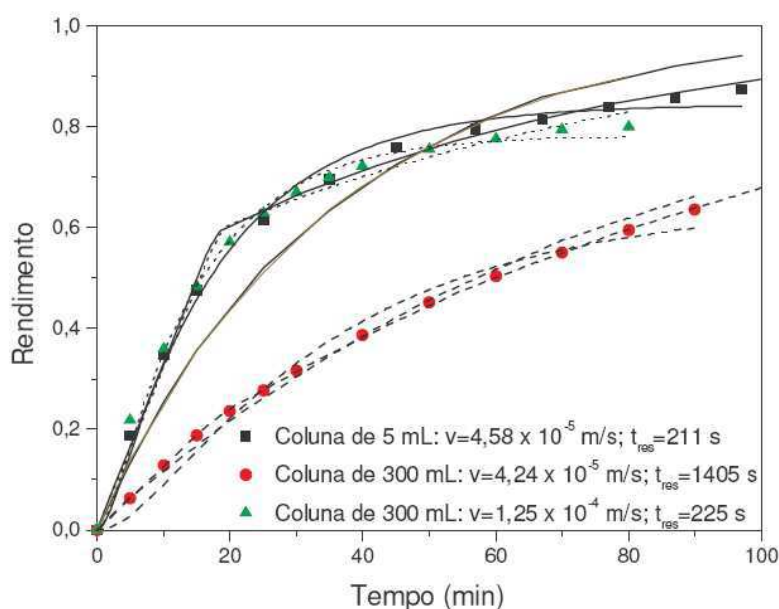


Figura 2.9. Comparação das curvas de extração de cravo obtidas para aumento de escala de 20 vezes, a 308 K/10 MPa (MARTÍNEZ, 2005).

MARTÍNEZ (2005) concluiu que a proporção S/F é um parâmetro relevante no aumento de escala, sugerindo que há uma correlação entre S/F e o coeficiente de transferência de massa. DEL VALLE et al. (2004) observaram que apesar da vazão do CO₂ (4 a 24 g/min) apresentar efeito na OEC de rendimento de extração em função do tempo, quando as OECs de rendimento foram plotadas em função de S/F, houve sobreposição das mesmas, um indicativo de que este parâmetro se mantém constante mesmo com a mudança

de alguns importantes parâmetros cinéticos. MEZZOMO et al. (2009) avaliaram quatro diferentes mecanismos de transferência de massa no estudo do aumento de escala: manutenção de Q_{CO_2}/F , S/F , $Q_{CO_2}/F + S/F$, $Q_{CO_2}/F + S/F +$ número de Reynolds constantes; eles concluíram que a manutenção de Q_{CO_2}/F constante foi o melhor dos critérios de aumento de escala. No entanto, novamente, extratores muito pequenos para este tipo de estudo foram utilizados (12,4 a 88 mL). BERNA et al. (2000), utilizando como critério de aumento de escala a manutenção da proporção S/F constante para um aumento de escala de 20 vezes, porém utilizando células de extração com volume de até 5 L, também reportaram rendimento mais baixo para a maior escala de operação. No entanto, estes autores atribuíram o baixo rendimento à distribuição não homogênea das partículas dentro do leito fixo, acarretando na formação de caminhos preferenciais.

Critérios de aumento de escala baseados em modelos matemáticos também foram propostos. ALONSO et al. (2002) sugeriram a utilização de um modelo matemático adotando a velocidade do solvente como variável chave para o aumento de escala, considerando equilíbrio linear na interface sólido/fluido e o coeficiente externo de transferência de massa como fator limitante para simular curvas de SFE com leitos de altura variável. No entanto, o critério não foi testado experimentalmente.

DEL VALLE et al. (2004) estudaram SFE de óleo da semente de rosa mosqueta utilizando um modelo matemático unidimensional de escoamento não estacionário com dispersão axial do soluto na fase supercrítica como critério de aumento de escala. A OEC determinada em um equipamento piloto operando em escala 30 vezes maior do que o equipamento de laboratório apresentou rendimento inferior ao esperado. As hipóteses levantadas para explicar este fato foram: (i) arraste parcial do soluto precipitado no separador junto com a corrente de reciclo, levando a uma concentração inicial de óleo na corrente de entrada no extrator, o que implica em menor taxa de extração devido ao limite de solubilidade do soluto no solvente; (ii) presença de uma região anular externa de alta velocidade intersticial do solvente e de uma região circular interna de baixa velocidade intersticial do solvente, levando ao desenvolvimento de escoamento não homogêneo no leito, devido a variações radiais de porosidade do mesmo (causadas pelo empacotamento não homogêneo ou partículas de diâmetro muito grande) e/ou viscosidade do solvente

(causadas pelo perfil de temperatura ao longo da seção transversal do leito quando altas temperaturas ou diâmetros de leito muito grandes são utilizados). Estes autores concluíram que deve haver cautela na aplicação de critérios simples de aumento de escala devido à relação complexa entre a taxa de extração e as condições operacionais, que não depende apenas do coeficiente de transferência de massa externo.

KOTNIK et al. (2007) estudaram o aumento de escala para SFE de flores de camomila utilizando o critério proposto por HONG et al. (1990) e BRUNNER (1984), citados por KOTNIK et al. (2007). Não foram apresentadas OECs da escala piloto, no entanto, da mesma maneira que no estudo de DEL VALLE et al. (2004), o experimento conduzido em escala maior (67 vezes a escala de laboratório) não atingiu o rendimento do experimento conduzido em escala de laboratório (2,50 % vs. 2,93 %) para o mesmo tempo de extração, indicando que não houve reprodução do comportamento cinético da extração de laboratório na escala piloto.

HAN et al. (2009) utilizaram o modelo de SOVOVÁ (1994) para ajustar satisfatoriamente experimentos realizados tanto em escala de laboratório quanto em escala piloto (aumento de escala de 93 vezes). No entanto, o modelo não foi utilizado para prever o comportamento do processo, mas apenas para ajustar os parâmetros cinéticos determinados nas diferentes escalas.

Da mesma maneira que para a determinação de correlações empíricas (CARVALHO JR. et al., 2005; MOURA et al., 2005) e manutenção de parâmetros cinéticos constantes (MARTÍNEZ, 2005; MEZZOMO et al., 2009), os estudos utilizando modelos matemáticos (DEL VALLE et al., 2004; KOTNIK et al., 2007; HAN et al., 2009) como critérios de aumento de escala não foram conclusivos, uma vez que não foi possível reproduzir OECs em diferentes escalas. Além do mais, observa-se que na maioria dos estudos envolvendo aumento de escala, alguma limitação experimental prejudicou a análise dos resultados, impossibilitando uma conclusão quanto ao critério aplicado. Portanto, após vários tipos de critérios de aumentos de escala terem sido testados, os dados encontrados na literatura aberta são extremamente divergentes e inconclusivos, não existindo consenso quanto a um critério de aumento de escala para SFE de matrizes biológicas. Sendo assim, mais estudos nesta área são necessários.

Dentro deste contexto, seria necessário um estudo abrangendo diversos parâmetros para se chegar a um modelo representativo. Por outro lado, a utilização de um critério mais simples poderia levar a um método de aumento de escala facilmente aplicável, o que diminuiria o custo e o tempo empregados no desenvolvimento de um processo SFE.

2.6. Simulação de Processos

O desenvolvimento de processos industriais exige tempo e investimento no desenvolvimento de equipamentos, processos e produtos, incluindo a necessidade de se estudar a fundo o novo processo a fim de chegar a sua otimização. No mercado atual, é necessário agilidade e baixo custo no desenvolvimento de novos processos a fim de permitir maior competitividade (PRADO, 2009).

Para se transferir qualquer tipo de tecnologia da comunidade acadêmica para a indústria, é imprescindível possuir ferramentas que permitam estimativas rápidas e precisas quanto a sua viabilidade técnica e econômica. Como é impossível generalizar o conhecimento adquirido em SFE para todas as matrizes biológicas, cada matéria-prima deve ser estudada individualmente, e ferramentas simples que utilizem o mínimo de informações experimentais devem ser desenvolvidas para a otimização do processo (ZETZL et al., 2004).

Simuladores de processo são ferramentas muito utilizadas por diversas áreas da engenharia. Eles são usados principalmente para avaliar cenários e otimizar processos integrados. Podem ser aplicados na seleção de projetos baseada em análise econômica ou outra exigência crítica do processo. Existem inúmeras vantagens em se utilizar programas de simulação para o desenvolvimento de processos. Eles podem ser utilizados para diminuir o tempo de desenvolvimento do processo, comparar várias alternativas de processo com a mesma base de cálculo, processando e analisando interativamente um grande número de informações, e estudar as interações existentes entre as correntes de entrada e saída das várias operações unitárias integradas (ROUF et al., 2001; PRADO, 2009).

Além das vantagens em relação ao desenvolvimento do processo, existem também as vantagens de redução de custos por não ser necessária a utilização de equipamentos,

compra, armazenagem e transporte de matéria-prima e produtos, consumo de energia e mão-de-obra, etc. (PRADO, 2009). Sendo assim, visando a diminuição dos custos com experimentação e otimização do processo previamente à instalação de uma unidade industrial, a simulação de processos surge como uma alternativa interessante. Um bom simulador pode facilitar a transferência da tecnologia assim como o projeto de novos processos. Além disso, pode ser usado para estimar todos os custos exigidos no processo (VEGGI, 2009).

A simulação de processos SFE pode ser realizada aplicando complexos modelos matemáticos (DIAZ e BRIGNOLE, 2009), utilizando métodos computacionais, como redes neurais (FULLANA et al., 2000), e utilizando simuladores comerciais (MATILHA et al., 2001). MATILHA et al. (2001) propuseram um modelo de simulação para o processo de desterpenação supercrítica de óleo essencial de laranja utilizando o simulador Aspen-Plus, e obtiveram resultado considerado adequado para a maioria dos equipamentos do processo analisados, recomendando o seu uso para processos SFE de outros óleos essenciais.

ALONSO et al. (2002) utilizaram um modelo matemático para simular curvas SFE em leitos de altura variável; os autores trabalharam com a possibilidade de uso de diferentes *designs* de planta. BRAVI et al. (2002) estudaram a otimização da extração supercrítica de óleo de girassol. Através da simulação do processo, foi determinado o número ideal de separadores, o que reduziria o gasto com energia elétrica para recompressão do solvente de 6678 para 1820 kW.

LEAL et al. (2007) e TAKEUCHI et al. (2008) simularam diferentes condições de operação (temperatura e pressão) no separador a fim de estudar seu impacto no custo de manufatura (COM = *cost of manufacturing*) de extratos supercríticos utilizando o simulador SuperPro Designer. Foram observadas diferenças da ordem de 2 a 4 % no COM final. LEAL et al. (2006b) observaram que através da simulação com o SuperPro Designer pode-se obter estimativas próximas a dados experimentais para perdas de extrato na corrente de saída do solvente em processo SFE.

2.7. Custo de Manufatura

Uma das fases do projeto de processos é a escolha da tecnologia que será empregada para cada operação unitária. O processo SFE traz algumas alternativas valiosas em termos de extração, no entanto, deve ser considerado com cautela, pois é uma das alternativas dentre os vários processos disponíveis, não sendo necessariamente a mais adequada para cada matéria-prima e produto desejado, apresentando tanto quanto os outros processos, vantagens e desvantagens (PERRUT, 2007). Portanto, a fim de viabilizar a implantação de uma unidade SFE industrial no Brasil, não basta demonstrar a viabilidade técnica do processo; sua viabilidade econômica é tão importante quanto, ainda mais quando se considera que existem outras tecnologias concorrentes que apresentam custo de investimento inferior.

As tecnologias concorrentes da SFE são arraste a vapor (SD), para o caso de óleos voláteis, e extração com solventes orgânicos (LPSE). A SFE apresenta custo de investimento desfavorável quando comparada aos demais processos de extração, mesmo considerando que esses processos requeiram outras operações unitárias associadas, tais como a centrifugação, remoção de solventes, destilação, evaporação e remoção de pigmentos (MEIRELES, 2003). Por outro lado, quando altas quantidades de matéria-prima estão sendo processadas, como é o caso da indústria de descafeinização de café e chá, os custos de operação por SFE, incluindo o retorno de capital, ficam abaixo de US\$ 2,00/kg de matéria prima. Além disso, os preços das unidades industriais vêm decrescendo devido à competição entre os fornecedores, mesmo com as melhorias técnicas significativas ao longo dos últimos anos (PERRUT, 2007). Já para os métodos tradicionais de extração, uma desvantagem econômica é o alto custo operacional associado à geração de vapor e à necessidade de remover o solvente após a extração (DEL VALLE e AGUILERA, 1999).

Somando-se às desvantagens econômicas apontadas para a extração supercrítica, não havia disponível nenhum método de estimativa de custo rápido que pudesse colocar o processo SFE entre as opções viáveis quando da seleção de um processo de extração para determinada matéria-prima. ROSA e MEIRELES (2005) apresentaram uma metodologia simplificada para a determinação dos custos de manufatura (COM) de extratos obtidos por

SFE. Outras avaliações econômicas baseadas nesta metodologia chegaram à mesma conclusão do estudo de ROSA e MEIRELES (2005): apesar do alto investimento inicial necessário, o custo de manufatura dos extratos obtidos por SFE é extremamente competitivo com o de processos tradicionais de extração quando todos os custos são levados em consideração (PEREIRA e MEIRELES, 2007a; LEAL, 2008; NAVARRO-DÍAZ et al., 2009; PRADO et al., 2009b). Posteriormente, outros estudos de análise econômica foram realizados utilizando o simulador comercial SuperPro Designer, para processos de extração tanto a baixa quanto a alta pressão (PRADO, 2009; PRADO et al., 2009a; TAKEUCHI et al., 2009; VEGGI, 2009; VEGGI et al., 2009; LEAL et al., 2010).

Para se obter uma estimativa de COM mais precisa para dada planta industrial, o custo da maior parte dos equipamentos precisa ser conhecido. Portanto, é necessário conhecer o fluxograma do processo a ser estudado, contendo informações quanto ao balanço de massa, energia e tamanho/capacidade estimados de forma apropriada às condições delineadas pelo processo. A estimativa de custo tem por finalidade avaliar a viabilidade de implantação de um projeto levando em consideração em seus cálculos fatores conhecidos pelo avaliador e estimando fatores variáveis ou desconhecidos (PRADO, 2009).

Segundo a *Association for the Advancement of Cost Engineering International*, a estimativa de custo pode ser dividida em cinco classes (1 a 5). A estimativa Classe 5 é baseada no mais baixo nível de definição do projeto, enquanto a estimativa Classe 1 é mais próxima à definição total do projeto, ou seja, apresenta alto grau de maturidade. Esta classificação considera que a estimativa de COM é um processo dinâmico que ocorre por meio de sucessivas estimativas até que uma estimativa final se aproxime do valor real (LEAL, 2008). A metodologia proposta por ROSA e MEIRELES (2005) é de Classe 4 a 5, enquanto o SuperPro Designer pode ser classificado como um simulador de custo Classe 2 a 3 (TURTON et al., 2003). Segundo ROUF et al. (2001), o simulador SuperPro Designer mostrou-se suficiente para avaliação econômica de um processo de produção de biofármaco comparado ao Aspen BPS, sendo considerado uma ferramenta mais simples na avaliação econômica de processos.

O COM é influenciado por uma série de fatores que podem ser divididos em categorias como custos diretos, custos fixos e despesas gerais. Os custos diretos levam em consideração as despesas que dependem diretamente da taxa de produção. Alguns dos itens que contribuem para custos diretos são a matéria-prima, as utilidades e a operação. O custo fixo não depende diretamente da taxa de produção e deve ser considerado mesmo que a operação seja interrompida; como exemplos temos os impostos, seguros e depreciação. As despesas gerais são necessárias para manter o negócio e consistem no custo administrativo, despesas de vendas e na pesquisa e desenvolvimento, dentre outros (PEREIRA e MEIRELES, 2007a).

Devido à não linearidade da curva de extração, a otimização do processo SFE não depende apenas da quantidade total de extrato recuperada, mas também do tempo de processo, da quantidade de solvente gasto e da composição química do produto, entre outros. Segundo MEIRELES (2003), independente da matriz avaliada, aproximadamente 70 a 90% de todo o material passível de extração é recuperado durante o período CER. Portanto, interromper a extração antes do esgotamento do leito pode ser economicamente vantajoso devido ao menor tempo de processo e consequente maior número de ciclos anuais (ROSA e MEIRELES, 2005). Por outro lado, os extratos obtidos nos diferentes períodos de extração da OEC (etapa CER, FER e DC) podem apresentar grandes diferenças de composição química entre si. PRADO et al. (2010) estudaram o COM para a SFE de óleo vegetal e carotenóides de palmeiras amazônicas. Por serem os carotenóides solubilizados prioritariamente no período DC da extração, os autores concluíram que quando a concentração de carotenóides no produto é o fator mais relevante, a extração deve ser levada até o fim, ao invés de ser interrompida ao final do período CER. A análise econômica permite encontrar o ponto de equilíbrio entre rendimento e custo, podendo ser levada em conta a qualidade do produto.

2.8. Matérias-Primas

Considerando que os mecanismos de transferência de massa podem diferir entre espécies vegetais e partes das plantas utilizadas (REVERCHON e MARRONE, 1997), no

presente estudo, matérias-primas apresentando diferentes perfis agronômicos foram selecionadas, a fim de se estender o critério de aumento de escala estudado a diferentes partes das plantas e tipos de extratos. O cravo-da-índia é um botão floral rico em óleo essencial (em torno de 15 %). Já o gengibre é um rizoma, que contém tanto óleo volátil quanto oleoresina. A torta de filtro é um resíduo gerado pela indústria sucroalcooleira, do qual pode ser obtida uma cera, caracterizando um extrato sólido. O cidrão é uma folha de onde se extrai óleo volátil e oleoresina. Finalmente, a semente de uva é fonte de óleo vegetal.

2.8.1. Cravo-da-índia

O cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*), também conhecido como cravinho e cravo aromático, possui diversos sinônimos botânicos, entre os quais se destacam *Caryophyllus aromaticus* L., *Eugenia aromatica* (L.) Baill., *Eugenia caryophyllata* Thunb., *Eugenia caryophyllus* (Spreng.) Bullock & Harrison, *Jambosa caryophyllus* (Spreng.) Niedz. e *Myrtus caryophyllus* (Spreng.) Bullock & Harrison (Figura 2.10). É uma planta pertencente à família Myrtaceae, nativa da Indonésia, que foi difundida pelo homem em outras regiões tropicais do planeta, tendo sido adaptado ao cultivo brasileiro. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de botões de cravo (RODRIGUES et al., 2002).

O seu óleo é rico em eugenol, composto fenólico utilizado na indústria farmacêutica para fabricação de anti-sépticos e antiinflamatórios, e como bactericida e anestésico em tratamentos odontológicos (CAI e WU, 1996; GHELARDINI et al., 2001; ALQAREER et al., 2006). Possui ainda atividade antifúngica, antiviral e inseticida (HUANG et al., 2002; RANASINGHE et al., 2002; VELLUTI et al., 2003, 2004; MARÍN et al., 2004; CHAIEB et al., 2007; LEE et al., 2007).

Na medicina popular o cravo é utilizado por suas propriedades estimulantes no tratamento de distúrbios intestinais, dispepsias, gastrites agudas/crônicas e diarreia (YANG et al., 2003). Além disso, o eugenol inibe mediadores de diversas doenças, incluindo a asma e outras patologias inflamatórias como a artrite reumatóide e a psoríase (RAGHAVENRA et al., 2006), e possui atividade antimicrobiana e anticancerígena (ZHENG et al., 2002;

YOO et al., 2005; DUŠAN et al., 2006; PRABUSEENIVASAN et al., 2006; FABIO et al., 2007; INOUE et al., 2007; SANTORO et al., 2007).



Figura 2.10. Cravo-da-índia (WIKIPEDIA, 2010).

Na indústria de alimentos, além de ser utilizado como aromatizante, o óleo de cravo pode ser aplicado como agente antimicrobiano (MENON e GARG, 2001; SMITH-PALMER et al., 2001; SINGH et al., 2003; NAVEENA et al. 2006; PAWAR e THAKER, 2006; CHAIEB et al., 2007; NGUYEN e MITTAL, 2007; OMIDBEYGI et al., 2007). O seu potencial antioxidante também é comprovado (LEE e SHIBAMOTO, 2001; CHAIEB et al., 2007), de forma que ele pode ser aplicado como ingrediente em alimentos em substituição aos antioxidantes artificiais (GÜLÇIN et al., 2004), estendendo assim a vida de prateleira dos produtos (NAVEENA et al., 2006), e agindo como conservante natural (MATAN et al., 2006). Segundo LEE e SHIBAMOTO (2001), o eugenol e o acetato de eugenila são os compostos responsáveis pelas propriedades antioxidantes do óleo de cravo.

Na SFE com CO₂, o cravo-da-índia tem sido utilizado como modelo para estudos de cinética e termodinâmica de sistemas de extração (REVERCHON e MARRONE, 1997;

ZAPATA-NOREÑA e MEIRELES, 1997; DELLA PORTA et al., 1998; QUISPE-CONDORI, 2002; RODRIGUES et al., 2002; SOUZA et al., 2004; MARTÍNEZ et al., 2007; GENG et al., 2007; GUAN et al., 2007; TAKEUCHI et al., 2008), por ser uma matéria-prima rica em óleo essencial (em torno de 15 %), que possui apenas quatro componentes majoritários, dentre os quais o eugenol representa 76 % em fração mássica (MARTÍNEZ, 2005). Os demais compostos majoritários encontrados no óleo de cravo são o β -cariofileno (12 %), o acetato de eugenila (11 %) e o α -humuleno (1,4 %) (MARTÍNEZ, 2005). Em geral, óleos extraídos de outras matérias-primas vegetais possuem dezenas ou até centenas de diferentes compostos. Desta forma, o óleo de cravo, com sua composição relativamente simples e alto rendimento, constitui um extrato mais fácil para ser estudado, além de dispor de ampla informação na literatura. Ainda, o extrato obtido por CO₂ supercrítico apresenta características sensoriais melhor aceitas do que o extrato obtido por arraste a vapor, devido à maior quantidade de acetato de eugenila, composto que é termicamente degradado a eugenol, e à menor quantidade de produtos de degradação térmica (DELLA PORTA et al., 1998).

2.8.2. *Gengibre*

O gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe), sinônimos botânicos *Amomom zingiber* L., *Curcuma longifolia* Wall, *Zingiber aromaticum* Noronha, *Zingiber majus* Ramphius, *Zingiber missionis* Wall, *Zingiber sichuanense* Z. Y. Zhu et al., *Zingiber zingiber* H. Karst, família Zingiberaceae, é uma planta herbácea de rizoma perene, articulada e aromatizante. A parte aérea é formada de caules eretos de altura variando entre 30 e 120 cm, e de folhas grandes. O gengibre (Figura 2.11) é originário do sudeste da Ásia, provavelmente da China, onde é largamente utilizado pela culinária e medicina tradicionais. É também muito popular nas ilhas do Caribe, se adaptando bem ao clima tropical. No Brasil, esta planta se adaptou muito bem, sendo às vezes tomada por espécie nativa. Cresce desde a região amazônica até São Paulo e Paraná.

O gengibre possui tanto compostos aromatizantes quanto pungentes, sendo caracterizado por um sabor picante, suave, e um odor agradável. É produzido e exportado

pela Ásia tropical e subtropical, Brasil, Jamaica e Nigéria; a Índia é seu maior produtor e exportador, concentrando mais de 50 % da produção mundial (LI et al., 2008).

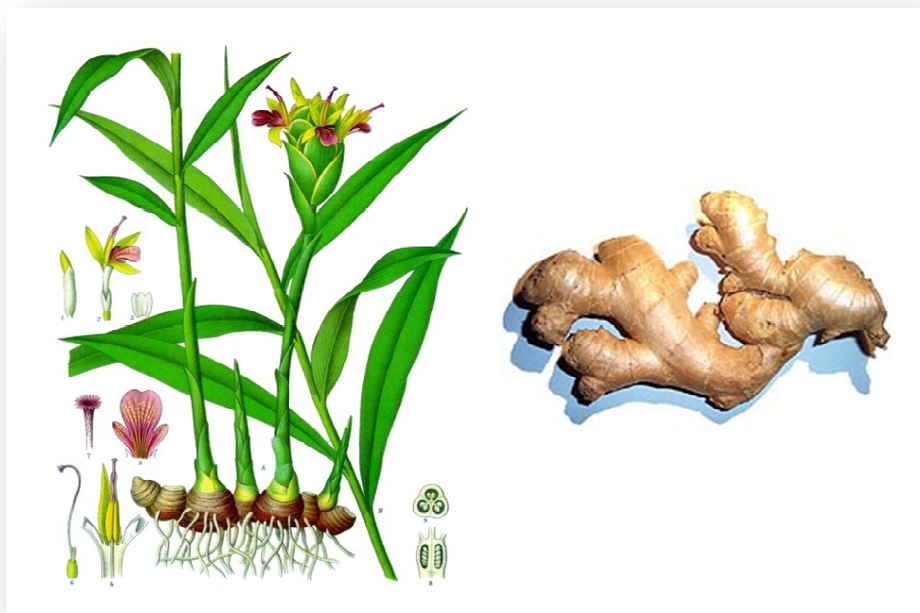


Figura 2.11. Gengibre (WIKIPEDIA, 2010).

Os seus produtos derivados são internacionalmente comercializados para uso na indústria farmacêutica, de perfumaria e de alimentos. O emprego principal dos produtos do gengibre é na indústria de alimentos, como ingrediente de diversas formulações para molhos, sopas e embutidos, também na indústria de bebidas alcoólicas e não alcoólicas, e em produtos de padaria e confeitaria (TAVEIRA MAGALHÃES et al., 1997a). O gengibre é adicionado aos alimentos na forma *in natura* ou na forma de extrato, óleo essencial e oleoresina. A industrialização sob estas últimas formas pode ser uma alternativa economicamente interessante para aproveitamento de rizomas de aspecto inadequado para exportação sob forma fresca, além de auxiliar na estabilização do preço de mercado pela redução da oferta de gengibre *in natura* (TAVEIRA MAGALHÃES et al., 1997b). Para utilização na indústria, geralmente é preferido o extrato que contenha tanto o óleo volátil quanto a oleoresina (YONEI et al., 1995).

O óleo essencial de gengibre contém os compostos voláteis, basicamente uma mistura de terpenos, responsáveis pelo seu aroma característico. A oleoresina contém os compostos voláteis e cetonas fenólicas responsáveis pelo sabor pungente do gengibre fresco (TAVEIRA MAGALHÃES et al., 1997a); estas são conhecidas como gingeróis. Durante a estocagem ou processamento térmico, os gingeróis podem ser modificados a uma série de compostos homólogos chamados shogaóis, a forma desidratada dos gingeróis, que são mais pungentes que estes (ZANCAN et al., 2002; JOLAD et al., 2004). Muitos trabalhos foram publicados sobre a composição química da oleoresina do gengibre. Dentre os mais de 100 componentes presentes (JOLAD et al., 2005), os mais comuns são 6-, 8-, 10-gingerol e seus correspondentes shogaóis (HE et al., 1998), sendo que 6-gingerol é a substância mais abundante (ALI et al., 2008).

O óleo essencial de gengibre é tradicionalmente obtido por hidrodestilação ou arraste a vapor, enquanto a oleoresina é geralmente obtida pela extração com solventes orgânicos (MONTEIRO, 1999; RODRIGUES et al., 2002). Industrialmente, etanol, acetona, tricloroetano e dicloroetano são os solventes mais utilizados (TAVEIRA MAGALHÃES et al., 1997b). A extração por LPSE pode deixar resíduos no extrato, além de levar à produção de extratos pobres em aroma característico devido à perda dos compostos voláteis durante a evaporação do solvente (LI et al., 2008). A hidrodestilação e arraste a vapor não são capazes de extrair os gingeróis. Estes problemas podem ser evitados com o uso de CO₂ supercrítico para obtenção do extrato de gengibre. Por proporcionar a obtenção tanto do óleo volátil quanto da oleoresina, sensorialmente, o extrato supercrítico aproxima-se mais à matéria-prima natural (YONEI et al., 1995). Utilizando SFE, LI et al. (2008) obtiveram um extrato contendo 54 % de óleo volátil e 46 % de oleoresina, os quais foram concentrados utilizando separação fracionada.

O gengibre e seu extrato são utilizados popularmente na Ásia há mais de 5000 anos, não apenas como tempero, mas também com fins medicinais, sendo indicado para tratamento de doenças do sistema gastrointestinal e respiratório, artrite, cólica, demência, doenças infecciosas, dores musculares, entorses, enxaqueca, febre, hipertensão, impotência, palpitações cardíacas e reumatismo (WU e YANG, 1994; HE et al., 1998; ARUOMA et al., 1997; ALI et al., 2008; LI et al., 2008).

Estudos clínicos e científicos demonstraram os seguintes efeitos terapêuticos do gengibre *in natura*, de seus extratos e de compostos isolados: eficaz no tratamento de dor de estômago, doenças cardiovasculares e motoras, redutor de colesterol, possui atividade analgésica, anti-apoptótica, antiemética, antiinflamatória, antioxidante, antilipêmica, antitrombótica, antitumoral e hipoglicêmica, entre outras (KOBAYASHI et al., 1987; ARUOMA et al., 1997; ZANCAN, 2001; THOMSON et al., 2002; ZANCAN et al., 2002; LEAL et al., 2003; JOLAD et al., 2004; MASUDA et al., 2004; CHRUBASIK et al., 2005; NOSTRO et al., 2006; OJEWOLE, 2006; ALI et al., 2008). Ainda são atribuídas ao gengibre propriedades úteis para seu uso como aditivo em alimentos, como propriedades antimicrobianas, antioxidantes e antivirais (KIKUZAKI e NAKATANI, 1993; MADSEN e BERTELSEN, 1995; EL-ALIM et al., 1999; CHRUBASIK et al., 2005).

Algumas das propriedades funcionais do gengibre e seus derivados são geralmente atribuídas aos gingeróis e shogaóis. Os gingeróis foram reportados como eficientes na inibição de *Mycobacterium avium* e *M. tuberculosis in vitro*, sendo o 10-gingerol o mais eficiente (HISERODT et al., 1998). O potencial antioxidante do extrato de gengibre foi atribuído aos gingeróis (ZANCAN et al., 2002) e à zingerona. A propriedade anticancerígena e antiemética também foi atribuída ao 6-gingerol (AGGARWAL e SHISHODIA, 2006; UEKI et al., 2008). Uma vez que as principais atividades biológicas do gengibre são atribuídas aos gingeróis, é de interesse mantê-los estáveis, porém, eles são facilmente degradados a shogaóis com aumento de temperatura e pH ácido (BHATTARAI et al., 2001; JOLAD et al., 2005).

Na literatura encontram-se várias referências à SFE de gengibre (YONEI et al., 1995; ROY et al., 1996; NÓBREGA et al., 1997; BADALYAN et al., 1998; ZANCAN et al., 2002; CATCHPOLE et al., 2003; MARTÍNEZ et al., 2003; BALACHANDRAN et al., 2006; LI et al., 2008). ZANCAN et al. (2002) obtiveram ao longo da SFE frações que continham entre 30 % e 90 % de gingeróis + shogaóis (% em área na análise por cromatografia gasosa). LI et al. (2008) separaram o extrato supercrítico de gengibre em frações contendo até 65 % (m/m) de gingeróis.

O resíduo do processamento do gengibre por SFE encontra aplicações posteriores. LI et al. (2008) o utilizaram para a extração de compostos fenólicos e polissacarídeos.

MORESCHI et al. (2004) hidrolizaram o resíduo para a obtenção de açúcares redutores. Ainda, o amido de gengibre resultante do processo SFE possui características similares às de dados da literatura, indicando, portanto, um alto potencial para sua utilização em outros processos industriais (BRAGA et al., 2006).

2.8.3. Resíduo de Cana-de-açúcar

Diversos resíduos de processamento estão sendo aproveitados como matéria-prima para o processo SFE. FRANÇA e MEIRELES (1997) estudaram a recuperação de carotenóides a partir de fibra de palma prensada. Vários autores utilizaram a semente de uva resultante do processo de fabricação de vinho e suco para a obtenção de óleo vegetal (SOVOVÁ et al., 1994; REVERCHON e MARRONE, 2001; FIORI, 2007). MENDES et al. (2002) estudaram a recuperação de vitamina E a partir do destilado desodorizado de óleo de soja. PERRETTI et al. (2003) estudaram a obtenção de extratos a partir do subproduto do arroz. ROZZI et al. (2002) e SABIO et al. (2003) estudaram a extração de licopeno e β -caroteno a partir de resíduos de processamento de tomate.

O Brasil é reconhecidamente o maior produtor de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) do mundo (Figura 2.12). Para se ter uma idéia da dimensão deste panorama, basta verificar os números da safra 2008/2009, cuja produção atingiu 569 milhões de toneladas. A indústria sucroalcooleira produziu 27,5 bilhões de litros de etanol e 31 milhões de toneladas de açúcar, das quais mais de 60 % foram exportadas (UNICA, 2010). Além disso, o País possui um programa invejável de produção e utilização do etanol como combustível tanto na forma anidra, para complemento à gasolina, como na forma hidratada, para utilização direta em motores. Devido à importância do setor na participação econômica do Brasil, uma pesquisa que culmine na agregação de valor a uma etapa de processo, seja por otimização da mesma ou reaproveitamento de resíduo, deve gerar um impacto positivo na economia do País (SHINTAKU, 2006).

Durante o processo de produção de açúcar/álcool há a geração de diversos resíduos. Um deles é o resíduo que se elimina na etapa de decantação do caldo de cana. Após a

decantação, o lodo obtido é filtrado para a remoção do açúcar residual, sendo que desta forma se obtém o resíduo denominado torta de filtro (SHINTAKU, 2006).



Figura 2.12. Cana-de-açúcar (FLICKR, 2010).

Alguns dos componentes da cana-de-açúcar, alcoóis graxos de cadeia longa e fitoesteróis, podem ser utilizados como nutracêuticos ou fármacos. A obtenção destes compostos a partir de resíduos da indústria sucroalcooleira com SFE aparenta ser viável, conforme demonstrado por SHINTAKU e MEIRELES (2008), agregando valor a um subproduto altamente disponível no País. O produto obtido por SFE pode ser comparado ao produto comercial policosanol, o qual é obtido por extração e purificação com solventes tóxicos em várias etapas (LAGUNA GRANJA et al., 1994; VIEIRA, 2003; DE LUCAS et al., 2007; ROZÁRIO, 2008).

O policosanol é constituído por uma mistura de álcoois com comprimento de cadeia variando de 24 a 34 átomos de carbono em quantidades específicas, sendo o octacosanol o principal componente (ROZÁRIO, 2008). Ele pode ser utilizado para a redução do colesterol LDL, como protetor contra aterosclerose e progressão de lesões hepáticas, como anti-plaquetário, anti-isquêmico e anti-trombótico, com boa tolerância pelo organismo humano (PONS et al., 1997; MÁ S et al., 1999; GOUNI-BERTHOLD e BHERTOLD, 2002; HARGROVE et al., 2004; NOA e MAS, 2005; CASTAÑO et al., 2006; LOWTHER e SBORDONE, 2007; OHTA et al., 2008; ROZÁRIO, 2008). O octacosanol possui efeito

antiangiogênico (THIPPESWAMY et al., 2008), e foi sugerido que ele poderia ser utilizado em substituição à aspirina (TAYLOR et al., 2003).

2.8.4. Cidrão

O cidrão (*Aloysia triphylla* [L'Hér.] Britt.), também conhecido como falsa erva cidreira, sinônimos botânicos *Aloysia citriodora* Ortega ex Pers., *Aloysia citriodora* Palau, *Aloysia sleumeri* Moldenke, *Aloysia triphylla* (L'Hér.) Britton, *Lippia citriodora* (Lam.) Kunth, *Lippia triphylla* (L'Hér.) Kuntze, *Verbena citriodora* Cav., *Verbena triphylla* L'Hér., *Zapania citriodora* Lam., pertence à família Verbenaceae, sendo nativo da América do Sul, e cultivado no norte da África e Sul da Europa (CARNAT et al., 1999; ZAMORANO-PONCE et al., 2004).

As folhas do cidrão (Figura 2.13) são utilizadas na medicina popular por suas propriedades aromatizantes, anti-espasmódicas, antibacterianas, antidiarreicas, antiinflamatórias, antioxidantes, digestivas, etc. (COWAN, 1999; HILGERT, 2001; VALENTÃO et al., 2002; OHNO et al., 2003; SARTORATTO et al., 2004; PEREIRA e MEIRELES, 2007b).



Figura 2.13. Cidrão (FLICKR, 2010).

CARNAT et al. (1999), SARTORATTO et al. (2004) e SILVA (2005) obtiveram 0,82 %, 0,22 % e aproximadamente 1 % de rendimento, respectivamente, realizando extração por hidrodestilação. A época e horário de colheita e o diâmetro de partícula também influenciaram o rendimento de óleo volátil (SILVA, 2005). DUARTE et al. (2005) obtiveram 0,50 % de rendimento por hidrodestilação e 20,80 % de rendimento por maceração com etanol 70 %.

PEREIRA e MEIRELES (2007b) determinaram isotermas de rendimento global do cidrão por SFE a 308-318 K/10-35 MPa, obtendo rendimento máximo de 1,49 % a 318 K/35 MPa; para a mesma matéria-prima, o rendimento por hidrodestilação foi de 1,15 %. Os extratos obtidos sob condições mais amenas apresentaram composição química mais parecida com a do óleo volátil, enquanto as condições mais agressivas levaram à extração de compostos mais pesados.

2.8.5. Semente de Uva

Óleos de castanhas (amêndoa, amendoim, avelã, noz, pecã, pistache), de sementes (abóbora, borragem, cereja, damasco, gergelim, hippophae, linhaça, primula, uva, etc.), de cereais (amaranto, farelo de arroz, aveia, gérmen de trigo), e de frutas e vegetais (amora-branca-silvestre, buriti, cenoura, oliva, tomate) são classificados como óleos especiais, os quais possuem baixo rendimento e alto valor agregado quando comparados aos óleos de commodities (soja, canola, milho, girassol, etc.) (TEMELLI, 2009).

A semente de uva (*Vitis vinifera* L.), apresentada na Figura 2.14, é um resíduo da indústria de vinho, sendo geralmente descartada, queimada ou utilizada como ração animal (MOLERO GÓMEZ et al., 1996). Na região Sul do Brasil as indústrias de uva têm um importante papel sócio-econômico (FREITAS, 2007), sendo, portanto, o estudo do reaproveitamento dos resíduos destas indústrias de interesse para o País.

O óleo de semente de uva possui diversas vantagens para o consumo humano devido ao alto teor de ácidos graxos insaturados e propriedades antioxidantes (MOLERO GÓMEZ et al., 1996; JAYAPRAKASHA et al., 2001; YILMAZ e TOLEDO, 2006; FIORI, 2007; FREITAS, 2007; PRASAIN et al., 2009). Possui também atividade antimicrobiana

(PALMA et al., 1999). Desta maneira, o óleo de semente de uva é um produto comercializado no mercado, tendo aplicação também na indústria de cosméticos e farmacêutica (FIORI, 2007).



Figura 2.14. Uva (FLICKR, 2010; WIKIPEDIA, 2010).

No processo convencional de extração, a semente é prensada, e em seguida extraída com hexano (SOVOVÁ et al., 1994; REVERCHON e DE MARCO, 2006; FIORI, 2007). A extração do óleo de semente de uva por SFE como um processo alternativo, especialmente devido à toxicidade e inflamabilidade do hexano, vem sendo estudada por diversos autores (SOVOVÁ et al., 1994; MOLERO GÓMEZ et al., 1996; PALMA et al., 1999; REVERCHON e MARRONE, 2001; SOVOVÁ et al., 2001; CAO e ITO, 2003; BRAVI et al., 2007; FIORI, 2007; FREITAS, 2007; PASSOS et al., 2009). Dados de equilíbrio de fases para óleo de semente de uva + CO₂ + etanol foram recentemente reportados (DALMOLIN et al., 2010).

MOLERO GÓMEZ et al. (1996) e CAO e ITO (2003) determinaram isotermas de rendimento global do óleo de semente de uva por SFE a 283-333 K/5-35 MPa e 308-318

K/20-30 MPa, respectivamente. Foi obtido maior rendimento para o processo SFE com CO₂ supercrítico do que com CO₂ subcrítico (MOLERO GÓMEZ et al., 1996). O máximo rendimento foi obtido a 313 K/35 MPa, e a melhor temperatura para extração foi determinada como 313 K (MOLERO GÓMEZ et al., 1996). Ainda, foi observado que não há diferença de composição química entre o óleo extraído por Soxhlet com hexano e por SFE (MOLERO GÓMEZ et al., 1996; CAO e ITO, 2003).

Além da temperatura, a pressão é um parâmetro que exerce influência importante sobre o rendimento, sendo que este aumenta com o aumento da pressão (MOLERO GÓMEZ et al., 1996; CAO e ITO, 2003; FIORI, 2007). Diversos autores determinaram a influência do tamanho de partícula sobre o rendimento de óleo (SOVOVÁ et al., 1994; MOLERO GÓMEZ et al., 1996; REVERCHON e MARRONE, 2001; CAO e ITO, 2003; FIORI, 2007), sendo que em todos os trabalhos foi observado que quanto menor o tamanho de partícula, maior o total de óleo extraível por SFE, porém, a taxa de extração não sofre alteração com este parâmetro (REVERCHON e MARRONE, 2001; FIORI, 2007).

FREITAS (2007) comparou rendimento e composição do óleo de semente de diversas variedades de uva obtido por diferentes métodos (prensagem, Soxhlet, ultra-som, extração com líquido pressurizado, SFE). Os rendimentos das extrações por prensagem variaram entre 1,35 e 6,66 %, enquanto as extrações por Soxhlet apresentaram rendimento entre 7,4 e 13,4 %. Já as extrações por ultra-som resultaram em rendimento de 8,77 % a 10,6 %, e as extrações por líquido pressurizado resultaram em rendimento de 6,99 % a 18,3 %. Para o processo de extração por SFE utilizando CO₂ supercrítico, os rendimento ficaram entre 0,56 % e 7,92 %; quando o solvente utilizado foi propano, o rendimento aumentou até 10,8 %. Outro tipo de extração foi realizada adicionando modificadores ao CO₂ (etanol, hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol), o que levou ao aumento do rendimento para 7,83 % a 11,4 %. É importante lembrar que apesar dos maiores rendimento obtidos quando são utilizados os solventes hexano, diclorometano e acetato de etila, estes são tóxicos. Ainda, o processo SFE se mostrou mais seletivo para a extração de vitamina E do que os demais.

3. MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 3.1 apresenta o diagrama de fluxo das atividades realizadas. O conjunto de atividades encontra-se detalhado nas seções a seguir.

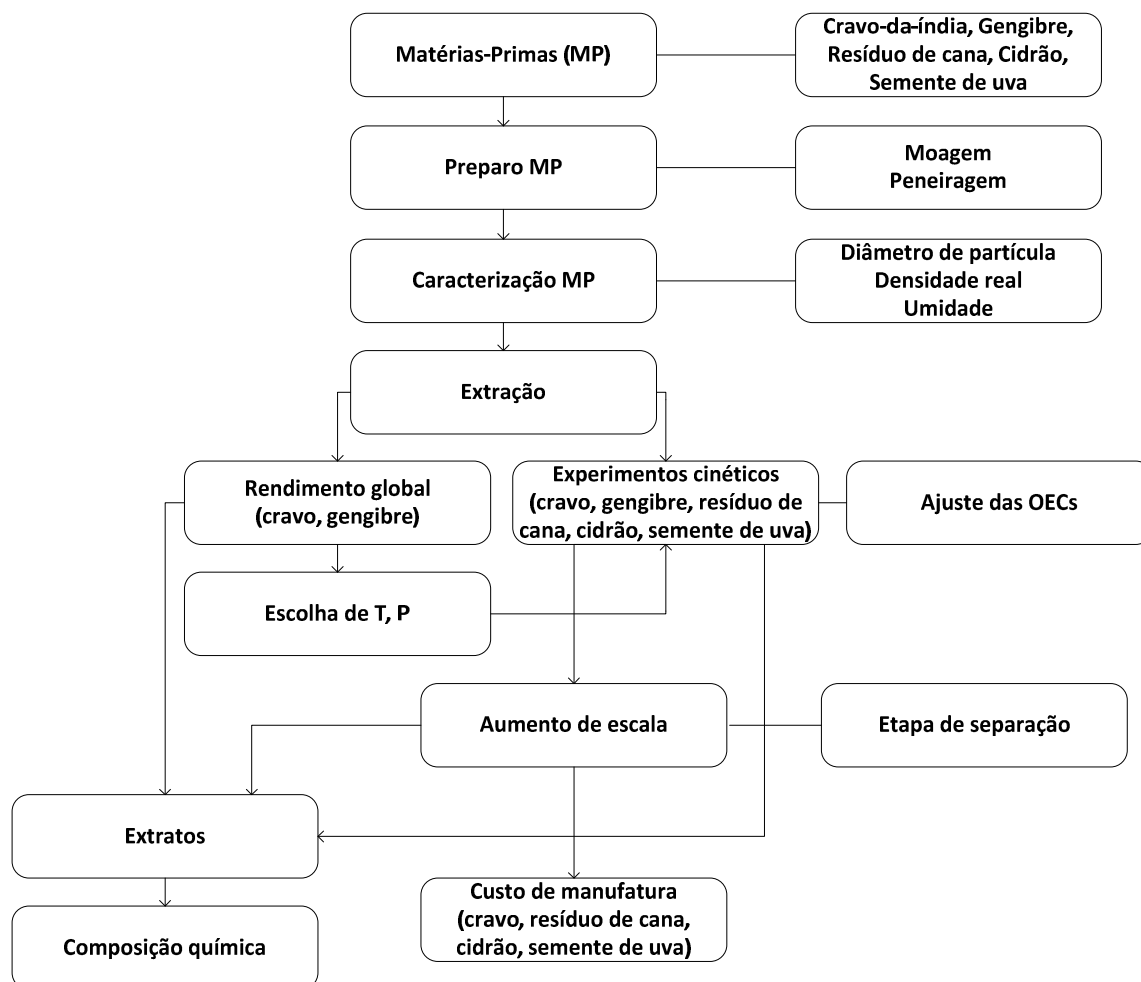


Figura 3.1. Diagrama de fluxo das atividades realizadas no presente trabalho.

3.1. Origem das Amostras

Os experimentos com cravo-da-índia foram realizados utilizando dois lotes distintos de matéria-prima. Botões de cravo cultivados no estado da Bahia (10 kg) foram adquiridos no Mercado Municipal de Campinas – SP, em Agosto de 2006 (lote c1). As condições de tratamento da colheita até a compra não são conhecidas. A empresa CENTROFLORA (Botucatu, SP) forneceu botões de cravo (35 kg), dos quais não se conhece a origem, que foram colhidos em Abril de 2007 e chegaram ao LASEFI em Novembro de 2007 (lote c2).

Os experimentos com gengibre foram realizados utilizando três lotes distintos de matéria-prima. Amostras de gengibre seco (3 kg) foram fornecidas pela empresa CENTROFLORA (Botucatu, SP) em Setembro de 2006 (lote g1). Amostras de gengibre rasurado (3 kg) foram fornecidas pela empresa CENTROFLORA (Botucatu, SP) em Setembro de 2007 (lote g2). Para ambos os lotes as condições de tratamento da colheita até a chegada ao laboratório não são conhecidas. Gengibre rasurado (8 kg) foi adquirido da empresa Flores & Ervas (Piracicaba, SP) em Março de 2008 (lote g3). Os rizomas, de origem desconhecida, foram colhidos em Junho de 2007 e secos à sombra. As condições após a secagem até a chegada ao laboratório não são conhecidas.

A torta de filtro seca (5 kg) gerada como resíduo no processo de tratamento do caldo de cana da indústria sucroalcooleira foi fornecida pelo Centro de Tecnologia Canavieira (Piracicaba, SP) em Novembro de 2008. As condições de tratamento desde a sua produção na indústria até a chegada ao laboratório não são conhecidas.

As folhas de cidrão (5 kg) foram fornecidas pela empresa Colflavor S.A. (Envigado, Colômbia). A matéria-prima utilizada foi de origem colombiana, tendo chegado seca ao laboratório em Abril de 2009; as condições de tratamento desde a sua origem até a chegada ao laboratório não são conhecidas.

As sementes de uva, das variedades Malbec e Cabernet Franc (1:1), foram fornecidas pela vinícola Villa Francioni (São Joaquim, SC). As sementes foram coletadas em Abril de 2009, após a fermentação do vinho, e secas ao sol durante sete dias. As sementes estavam misturadas a engaços, bagaços e cascas, que foram removidos por peneiragem e fluxo de ar; algumas cascas ainda ficaram misturadas às sementes. De uma

amostra úmida total de 260 kg, foram obtidos 40 kg de sementes secas. Estas foram então acondicionadas em sacos plásticos escuros e transportadas ao laboratório.

3.2. Preparo da Matéria-Prima

Com o objetivo de retirar materiais estranhos, foram realizadas seleção e limpeza manuais dos botões de cravo. O material selecionado foi acondicionado em embalagens plásticas escuras, as quais por sua vez foram armazenadas à temperatura ambiente. O gengibre, a torta de filtro (resíduo de cana), o cidrão e a semente de uva foram armazenados em embalagens plásticas sem a presença de luz à temperatura ambiente.

O cravo-da-índia e a semente de uva foram congelados em freezer doméstico (Metalfrio, HC-4, São Paulo, SP) a 255 K previamente à moagem. Procedeu-se desta maneira devido à grande quantidade de óleo presente, o qual poderia ser perdido durante a moagem devido ao aumento de temperatura pelo atrito. As matérias-primas (cravo, gengibre, resíduo de cana, cidrão e semente de uva) foram trituradas em moinho de facas (Marconi, modelo MA 340, Piracicaba, SP). O material moído foi classificado de acordo com o tamanho de partículas com o auxílio de um sistema vibratório (Bertel, modelo 1868, Caieiras, SP) com peneiras de aberturas de 8 a 80 mesh (série Tyler, Wheeling, EUA). As massas retidas sobre as peneiras foram pesadas em balança semi-analítica (Data Weighing, modelo Sartorius A200S, $\pm 0,0001$ g, Elk Grove, EUA) e armazenadas a 255 K em freezer doméstico (Metalfrio, HC-4, São Paulo, SP) até serem utilizadas para extração.

3.3. Caracterização da Matéria-prima

3.3.1. Diâmetro Médio de Partícula

A Equação 3.1 foi utilizada para a determinação do diâmetro médio geométrico (d_{mg}) de acordo com o método recomendado pela ASAE Standards (ASAE, 1998).

$$d_{mg} = \exp \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n [w_i \log(d_i \times d_{i+1})^{0,5}]}{\sum_{i=1}^n w_i} \right\} \quad (3.1)$$

onde: d_i é a abertura nominal da i -ésima peneira (mm); d_{i+1} é a abertura nominal da peneira maior que a i -ésima peneira (mm) e w_i é a massa do material retido na i -ésima peneira.

3.3.2. Umidade

A umidade do lote g2 de gengibre foi determinada utilizando equipamento de microondas (CEM, modelo Smart 5, Matthews, EUA).

A umidade das demais matérias-primas foi determinada utilizando o método da destilação com xilol (JACOBS, 1973). Este método é recomendado para produtos que contêm óleo volátil, já que ele permite distinguir a água do material volátil.

O sistema é constituído por uma manta de aquecimento com controlador de voltagem (Fisaton, modelo 102, São Paulo, SP), um balão de 250 mL, um condensador e um tubo coletor graduado que recebe a água evaporada da amostra.

Para as determinações de umidade, 30 g de matéria-prima moída e 75 mL de xilol foram colocados no balão de 250 mL. Conectou-se o tubo graduado ao condensador e ao balão, e o sistema foi levado à ebulição com auxílio da manta de aquecimento. O sistema foi deixado em refluxo por 3 horas, até o esgotamento da água da amostra. Após o resfriamento, mediu-se o volume de água condensada no tubo coletor, assim como sua correspondente temperatura. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A umidade do material, expressa em porcentagem (%), b.u. – base úmida) foi calculada pela Equação 3.2.

$$umidade = 100 \frac{V \rho_{H_2O}}{F} \quad (3.2)$$

onde: V é o volume de água condensada (m^3); ρ_{H_2O} é a densidade da água na correspondente temperatura (kg/m^3) e F é a massa de alimentação (kg).

3.3.3. Densidade Aparente, Densidade Real e Porosidade

A densidade aparente do leite foi determinada conforme a Equação 3.3.

$$\rho_a = \frac{F}{V} \quad (3.3)$$

onde ρ_a é a densidade aparente do leito (kg/m^3), F é a massa de alimentação (kg), e V é o volume do extrator ocupado pela matéria-prima (m^3).

A densidade real das partículas (ρ_r) foi determinada por picnometria com gás hélio na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp, utilizando densímetro (Micrometrics, modelo Multivolume Pycnometer 1305, Norcross, EUA).

A porosidade do leito (ε) foi determinada conforme a Equação 3.4.

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

3.4. Equipamentos de Extração Supercrítica

Foram empregadas duas unidades de extração de laboratório: SFE-I (Figura 3.2a), descrita na seção 3.4.1, e SFE-II (Figura 3.2b), descrita na seção 3.4.2, a qual opera com diferentes extratores. Além destas, foi utilizado um equipamento piloto (Figura 3.3) para o estudo de aumento de escala. Este consiste em um sistema equipado com dois extratores e três separadores, descrito na seção 3.4.3. A Tabela 3.1 apresenta algumas características das unidades de extração e seus respectivos leitos.

Tabela 3.1. Características das unidades de extração e seus leitos.

Unidade	d_b (cm)	H_b (m)	V (mL)	Q_{CO_2} (kg/s)
SFE-I	3,41	46	415	$1,0 \times 10^{-4}$
SFE-II	5,42	12,54	290	$5,5 \times 10^{-4}$
	2	2,09	6,57	
	2	1,46	4,60	
Piloto	10,34	61,4	2×5150	$3,3 \times 10^{-3}$

d_b – diâmetro do leito; H_b – altura do leito; V – volume do leito; Q_{CO_2} – vazão máxima de CO_2 .



Figura 3.2. Unidades de extração supercrítica de laboratório SFE-I (a) e SFE-II (b).



Figura 3.3. Equipamento piloto de extração com fluido supercrítico.

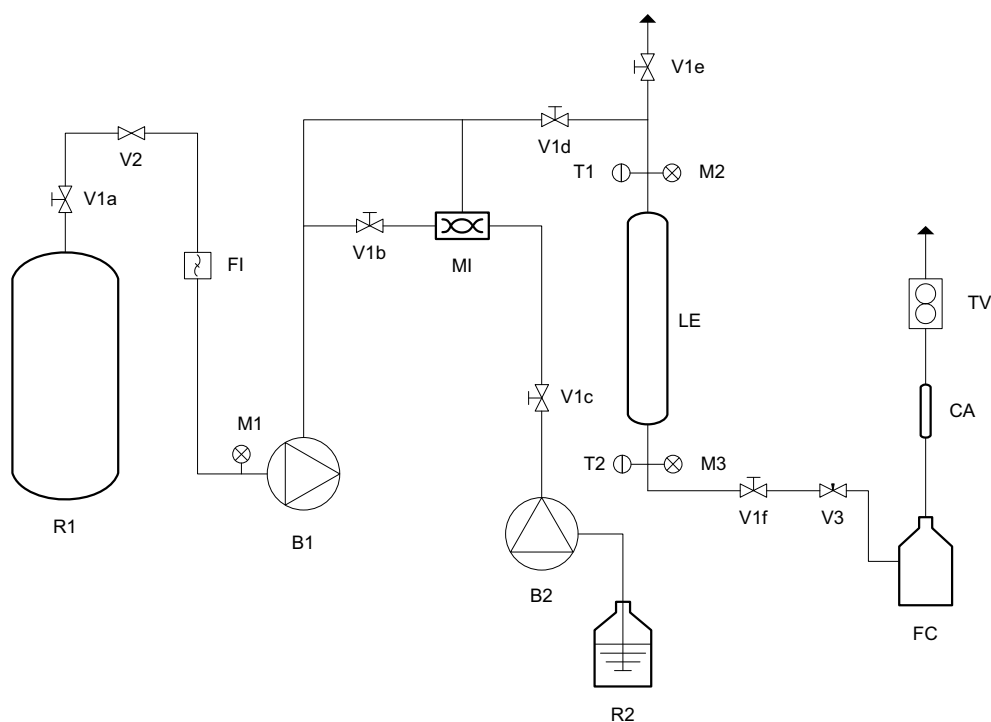
3.4.1. Unidade Co-solvente (SFE-I)

A unidade de extração Co-Solvente (Figura 3.4) consiste em duas bombas de alta pressão para solvente (Thermo Separation Products, modelo 2000, Flórida, EUA), dois banhos termostáticos programáveis (PolyScience, modelo 9510, Niles, EUA e Marconi, modelo MA-184, Piracicaba, SP) responsáveis pela manutenção da temperatura do extrator de aço inox e dos cabeçotes da bomba de CO₂, respectivamente, um totalizador de vazão (LAO, modelo G0,6, $\pm 0,001 \text{ m}^3$, São Paulo, SP), termopares e três manômetros (Record, 50 MPa $\pm 0,5$, São Paulo, SP). A matéria-prima é acondicionada em célula de *nylon* de mesmas medidas do extrator de leito fixo (415 mL) antes de ser inserida no mesmo. Uma coluna de teflon perfurada equivalente a aproximadamente 70 % do volume do extrator pode ser inserida na base do mesmo a fim de diminuir o seu volume, diminuindo o tempo de pressurização e a perda de carga do sistema (PEREIRA, 2005). Esta unidade pode ser operada com ou sem o uso de co-solvente.

O CO₂ (99,0 % de pureza, Gama Gases Industriais, Campinas, SP) é resfriado a 263 K antes de passar pela bomba (B1). A bomba de co-solvente (B2) é utilizada apenas quando há a necessidade do uso de modificador no processo de extração. Neste caso, CO₂ e co-solvente são misturados (MI) antes da entrada no extrator. O solvente passa então pelo leito fixo (LE) empacotado com a matéria-prima, e o extrato é recolhido, após a expansão em válvula micrométrica aquecida (V3), em frasco de vidro (FC) imerso em banho de gelo à pressão ambiente, o qual funciona como separador. Os compostos mais voláteis que são perdidos com a fase leve (corrente do CO₂) são recuperados em coluna de vidro (CA) empacotada com o adsorvente Porapak-Q de mesh 80 a 100 (Supelco, área superficial 0,5-0,6 m²/kg, densidade 340 kg/m³, suportando temperaturas de até 523 K, Milford, EUA). Após a passagem pela coluna de adsorção, o solvente passa por um totalizador de vazão (TV) e é então liberado para o ambiente.

Procedimento operacional da unidade

- Ligam-se os banhos termostáticos e aguarda-se até que atinjam as temperaturas de operação (263 K para resfriamento dos cabeçotes da bomba B1 e temperatura de operação selecionada para extrator LE);



B1 – bomba de CO₂
 B2 – bomba de co-solvente
 CA – coluna de adsorção
 FC – frasco de coleta
 FI – filtro
 LE – leito de extração
 M – manômetros
 MI – misturador

R1 – reservatório de CO₂
 R2 – reservatório de co-solvente
 T – termopares
 TV – totalizador de vazão
 V1 – válvulas de bloqueio
 V2 – válvula de retenção
 V3 – válvula micrométrica

Figura 3.4. Diagrama da unidade SFE Co-solvente (SFE-I).

- Insere-se a amostra previamente empacotada em célula de *nylon* no extrator; no caso de ser necessário o uso da coluna de teflon e/ou esferas de vidro para completar o volume do leito, estes são inseridos na extremidade inferior do leito, na entrada de CO₂;
- Verifica-se que todas as válvulas estejam fechadas;
- Abrem-se as válvulas V1a e V2 do cilindro R1 e lê-se a pressão no manômetro M1;
- Abre-se a válvula V1d para a pressurização do sistema;
- Quando há utilização de co-solvente, abrem-se as válvulas V1b e V1c;

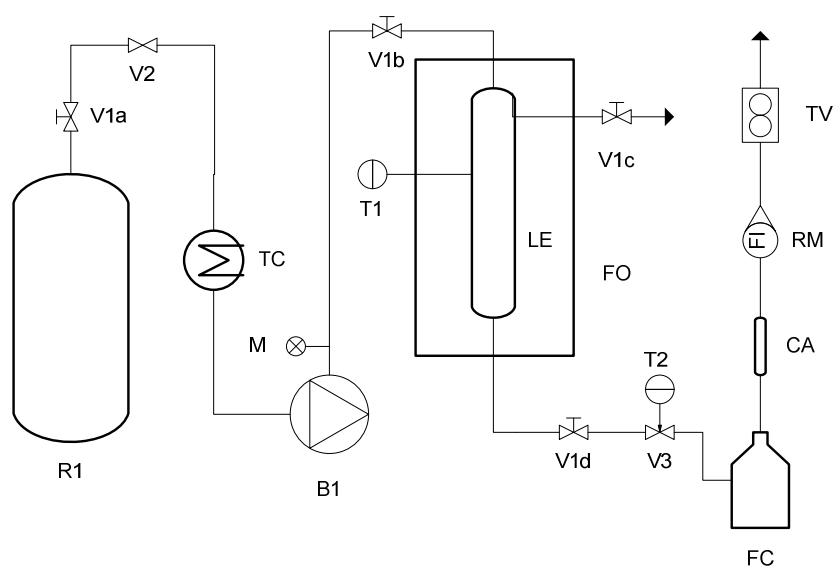
- Atingida a pressão de trabalho, o que pode ser observado no manômetro M2, opta-se por realizar período estático, mantendo as válvulas de saída fechadas durante o mesmo, ou abrem-se as válvulas de saída V1f e V3 imediatamente;
- O extrato é recolhido em frasco de vidro de 50 mL (FC) imerso em banho de gelo e na coluna de adsorção (CA), sendo que o uso de CA é opcional;
- Após o fim da extração, fecha-se a válvula V1d e desligam-se as bombas;
- Fecham-se as válvulas V1a e V2 do cilindro;
- Aguarda-se a despressurização do sistema;
- Desligam-se os banhos termostáticos;
- Abre-se o extrator LE retirando a célula;
- Procede-se à limpeza da linha entre o extrator e o frasco de coleta utilizando etanol como solvente e coletando em frasco de 50 mL o extrato diluído em etanol. O etanol é então evaporado, e o extrato recuperado.

3.4.2. Unidade Spe-ed (SFE-II)

A unidade de extração Spe-ed (Applied Separations, modelo 7071, Allentown, EUA) opera com pressões de até 67 MPa e temperaturas de até 513 K (Figura 3.5).

O CO₂ (99,0 % de pureza, Gama Gases Industriais, Campinas, SP) é resfriado a 263 K em banho termostático (Marconi, modelo MA-184, Piracicaba, SP), o qual opera com etileno glicol e água, a fim de garantir que o CO₂ esteja em estado líquido, impedindo assim a cavitação da bomba (B1). O sistema de pressurização é formado por uma bomba pneumática (B1), onde o CO₂ resfriado é comprimido com o compressor. O solvente passa então por um leito de extração (LE), instalado dentro de um forno de aquecimento elétrico (FO). A temperatura do processo é monitorada por um termopar colocado em contato com a parede externa do extrator (T1), sendo que esta temperatura é considerada ser a mesma no interior do extrator, desprezando-se a resistência à troca de calor da parede do extrator por se tratar de aço inox, material com alta condutividade térmica. O extrato é coletado em frasco de vidro (FC) de 50 mL à pressão ambiente imerso em banho de gelo, o qual funciona como separador, e os compostos mais voláteis que são perdidos com a fase leve

(corrente do CO₂) são recuperados em coluna de vidro (CA) empacotada com o adsorvente Porapak-Q de mesh 80 a 100 (Supelco, área superficial 0,5-0,6 m²/kg, densidade 340 kg/m³, suportando temperaturas até 523 K, Milford, EUA). Após a passagem pelo rotâmetro (RM), o solvente passa por um totalizador de vazão (TV) (LAO, modelo G 0,6, ± 0,001 m³, São Paulo, SP) e é então liberado para o meio-ambiente.



B1 – bomba de CO ₂	RM – rotâmetro
CA – coluna de adsorção	T – termopares
FC – frasco de coleta	TC – trocador de calor
FO – forno de aquecimento	TV – totalizador de vazão
LE – leito de extração	V1 – válvulas de bloqueio
M – manômetro	V2 – válvula de retenção
R1 – reservatório de CO ₂	V3 – válvula micrométrica

Figura 3.5. Diagrama da unidade SFE Spe-ed (SFE-II).

Para os ensaios, três colunas de extração foram utilizadas: coluna de 4,6 mL (Thar Technologies, CL 1165, Pittsburgh, EUA), coluna de 6,57 mL (Thar Technologies, Pittsburgh, EUA) e coluna de 290 mL (Thar Technologies, CL 1373, Pittsburgh, EUA).

Procedimento operacional da unidade

- Liga-se o banho termostático (TC) para resfriamento até 263 K;

- Insere-se a matéria-prima no leito de extração (LE); no caso de ser necessário o uso de esferas de vidro, estas são inseridas na entrada de alimentação de CO₂ na coluna (extremidade inferior), e coloca-se lã de vidro nas extremidades do leito para evitar o arraste de partículas finas;
- Instala-se LE dentro do forno de aquecimento (FO), conectando as linhas;
- Programa-se as temperaturas do forno conforme a temperatura do ensaio, e da válvula micrométrica (V3), responsável pelo controle da vazão, conforme temperatura suficiente para manter o extrato na forma líquida após a despressurização, evitando assim congelamento e entupimento da válvula; o monitoramento das temperaturas é realizado com a ajuda de termopares;
- Aguarda-se a estabilização das temperaturas de operação;
- Certifica-se que as válvulas encontram-se fechadas;
- Abre-se as válvulas V1a e V2 do cilindro R1;
- Pressuriza-se o sistema através do ajuste da bomba (B1) até à pressão de operação;
- Pressuriza-se LE abrindo V1b;
- Atingida a pressão de trabalho indicada por M, abrem-se as válvulas V1d e V3 imediatamente ou após período estático pré-determinado;
- O extrato é recolhido em frasco de vidro (FC) de 50 mL imerso em banho de gelo e na coluna de adsorção (CA), sendo que o uso de CA é opcional;
- Após o fim da extração, fecha-se V2, reduz-se a pressão de B1 até à pressão de R1, então desliga-se B1, iniciando a despressurização do sistema;
- TC pode ser desligado;
- Após o fim da despressurização abre-se o forno, retirando LE;
- Procede-se à limpeza da linha entre LE e FC utilizando etanol como solvente e coletando em frasco de 50 mL o extrato diluído em etanol. O etanol é então evaporado, e o extrato recuperado.

3.4.3. Unidade Piloto

A unidade piloto (Thar Technologies, modelo SFE-2X5LF-2-FMC, Pittsburgh, EUA) foi adquirida no âmbito do projeto PITE², tendo chegado ao LASEFI em meados de 2007. O esquema da unidade é apresentado na Figura 3.6.

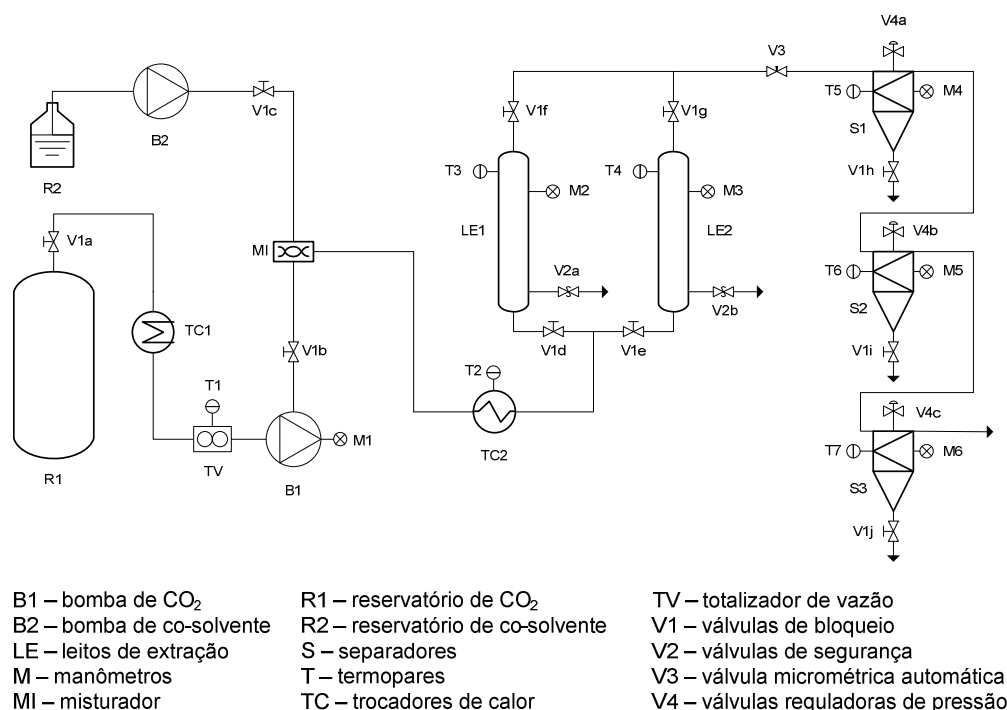


Figura 3.6. Diagrama da unidade SFE Piloto.

O sistema consiste de dois extratores (LE1 e LE2) com volume de 5 L cada. Eles são envoltos por mantas de aquecimento de 2000 W cada, e têm o objetivo de operar alternadamente, simulando desta maneira um processo contínuo. O sistema possui duas bombas: B1 (bomba de CO₂) com capacidade de bombeamento de 200 g/min e B2 (bomba de co-solvente) com capacidade de 50 g/min. O CO₂ é resfriado (previamente à entrada em B1) por troca térmica (TC1) com banho de etileno glicol e água (Thermo Electron Corporation, modelo NESLAB RTE10, Newington, EUA) a 271 K, e em seguida passa por um medidor de vazão (TV) (Siemens, modelo Sitrans F C Mass 6000, Munique,

² A parceria entre LASEFI, CENTROFLORA e FAPESP fez parte do projeto PITE (05/60948-1), o qual teve como objetivo estudar a transposição de dados da escala de laboratório para uma planta piloto SFE.

Alemanha). Caso seja utilizado co-solvente, este é adicionado ao CO₂ no misturador estático (MI). O solvente é então aquecido no trocador de calor (TC2) até à temperatura de operação antes de sua entrada no extrator. A matéria-prima encontra-se empacotada em célula de *nylon* de mesmas dimensões do extrator e inserida neste. Após a passagem pelo extrator o sistema solvente + extrato passa pelos separadores tipo ciclone (S1 a S3) que estão conectados em série, os quais possuem diferentes temperaturas e pressões de operação, com o objetivo de realizar separação fracionada do extrato.

Todo o sistema de controle de pressão, vazão e temperatura é automatizado, com exceção das válvulas V1, V2 e V4. A válvula automática (V3) é responsável pelo controle de pressão do sistema, enquanto as bombas B1 e B2 controlam a vazão, e um sistema de termopares (T) e manômetros (M) monitoram as temperaturas e pressões do sistema, respectivamente. Todos estes equipamentos estão conectados a um computador que controla os parâmetros a partir dos valores definidos pelo usuário. O banho de resfriamento do CO₂ e o medidor de vazão devem ser manipulados à parte do computador.

Após a realização de testes com o equipamento, foi determinado o protocolo de operação que segue.

Procedimento operacional da unidade

- Conecta-se o cabo USB de comunicação entre os equipamentos e o computador;
- Liga-se o banho de resfriamento do CO₂ a 271 K;
- Insere-se a célula de extração previamente empacotada com a matéria-prima no interior do extrator LE1 (ou LE2), sendo que no caso de empacotamento parcial do leito, esferas de vidro são inseridas para completar seu volume;
- Certifica-se que as válvulas V1a, V1b, V1c, V1d (ou V1e) e V1f (ou V1g) estejam abertas e as demais válvulas fechadas;
- Inicia-se no computador o programa de controle do processo, determinando as condições operacionais (vazão das bombas, temperatura no TC, temperatura e pressão de extração, temperatura da VA e temperaturas de S1, S2 e S3);
- Inicia-se o processo de pressurização pelo computador;
- Aguarda-se a estabilização do sistema para então iniciar a extração;

- Ao atingir a pressão de operação, a V3 abre automaticamente, liberando o fluxo para S1; abre-se então V4a regulando a pressão em S1, de maneira que a pressão em S1 seja menor do que no extrator;
- Procede-se da mesma maneira para regular a pressão em S2 e S3, utilizando V4b e V4c, respectivamente, de forma que a pressão em S2 seja menor do que em S1 e em S3 menor do que em S2;
 - ❖ Caso se deseje operar a unidade em modo contínuo, ao findar o processo em um dos extratores, B1 e B2 devem ter seu funcionamento interrompido pelo computador;
 - ❖ O extrator LE2 deve estar previamente empacotado e conectado ao equipamento;
 - ❖ Fecha-se V1d e V1f, enquanto abre-se V1e e V1g;
 - ❖ B1 e B2 são novamente ligadas através do computador, e regula-se o processo novamente;
 - ❖ O extrator LE1 deve ser despressurizado utilizando V2a, para ser então descarregado, novamente empacotado e conectado ao equipamento;
 - ❖ Este processo pode ser repetido quantas vezes for necessário;
- Ao findar o processo, despressurizam-se os separadores utilizando a regulagem manual de V4;
- Abrem-se os separadores utilizando V1h, V1i e V1j para coletar o extrato;
- Desliga-se o sistema;
- Procede-se à limpeza do equipamento, utilizando etanol. O etanol é então evaporado, e o extrato recuperado.

3.5. Extração a Baixa Pressão

A fim de comparar o extrato obtido a alta pressão (SFE) com o extrato obtido a baixa pressão (LPSE), realizou-se extração do cidrão por Soxhlet com etanol durante 240 min, utilizando relação solvente: matéria-prima de 10:1. Após a extração, o etanol foi

removido utilizando evaporador rotativo (Heidolph, modelo Laborota WB, Virtrieb, Alemanha) a 323 K e 0,01 MPa. O experimento foi realizado em duplicata.

3.6. Extração Supercrítica

3.6.1. Determinação de Rendimento Global (X_0)

O rendimento global em SFE é dado como a soma entre o rendimento obtido no frasco de coleta, na coluna de adsorção e na limpeza com etanol após evaporação do solvente. Os resultados são apresentados como médias aritméticas de experimentos realizados em duplicata.

Segundo PEREIRA (2005), se a razão $S/F \geq 19$, e se esta for mantida constante para cada experimento de rendimento global, o X_0 é suficiente para determinar a extensão da influência de temperatura e pressão sobre o rendimento de extração. Mesmo que a extração com $S/F = 19$ não possa ser considerada exaustiva, ela é um parâmetro de comparação para diferentes temperaturas e pressões, sem a necessidade de se realizar curvas completas de extração para cada condição. Portanto, no presente trabalho, determinou-se a utilização de razão $S/F \geq 19$ nos experimentos de rendimento global, a fim de garantir que as extrações fossem exaustivas.

Para o cravo-da-índia foram determinadas isotermas de rendimento global (lote c1, mesh -16/+48) utilizando a unidade de extração SFE-II equipada com a célula de extração de 4,6 mL (Thar Technologies, CL 1165, Pittsburgh, EUA). O X_0 foi determinado a 313 e 323 K para pressões de 8, 10, 15, 20 e 25 MPa. Os ensaios foram realizados utilizando 4 g de matéria-prima. A densidade aparente do leito foi de 865 kg/m^3 . A vazão média de CO_2 foi de $5,3 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$, durante 60 min de extração, totalizando um S/F ($\text{kg CO}_2/\text{kg matéria-prima}$) de 48.

Com a finalidade de capturar os compostos voláteis que seriam arrastados na corrente de CO_2 , utilizou-se colunas de vidro ($8 \times 10^{-3} \text{ m}$ de diâmetro e 0,1 m de comprimento) empacotadas com adsorvente Porapak-Q de mesh 80 a 100 (Supelco, área

superficial de 0,5-0,6 m²/kg, densidade 340 kg/m³, suportando temperaturas de até 523 K, Milford, EUA).

Para validar a hipótese de que o X_0 é uma propriedade intensiva que depende apenas da temperatura, pressão e características da matéria vegetal, foram repetidos na unidade SFE-I os experimentos de rendimento global do cravo que haviam sido previamente realizados na unidade de extração SFE-II para as condições de 313 K/15 MPa e 323 K/20 MPa. Todas as variáveis de processo foram mantidas constantes, exceto a geometria de leito. A fim de obter a mesma densidade aparente do leito, o mesmo foi parcialmente empacotado com a matéria-prima e preenchido com esferas de vidro.

Foram obtidas amostras de extrato de gengibre (lote g1, mesh -24/+48) utilizando a unidade de extração SFE-II equipada com as células de 6,57 mL e 290 mL a fim de se obter amostra suficiente para realização dos testes de estabilidade do extrato. As condições de processo utilizadas foram 308 K/20 MPa, conforme recomendação de ZANCAN et al. (2002). Foram obtidas duas amostras de extrato (G1 e G2), sendo que para a primeira amostra (G1) foram utilizadas 4,69 g de matéria-prima e para a segunda amostra (G2) foram utilizadas 55,17 g de matéria-prima, sendo que nesta última extração o leito foi completado com esferas de vidro. A densidade aparente do leito foi de 710 kg/m³ para os dois experimentos. Para as amostras G1 e G2 a vazão média de CO₂ foi de $4,56 \times 10^{-5}$ kg/s e $8,83 \times 10^{-5}$ kg/s, durante 50 min e 285 min de extração, totalizando um S/F de 29 e 27, respectivamente.

A pesquisadora Glaucia H. C. Prado³ realizou os experimentos para determinação das isotermas de rendimento global do gengibre (lote g2, mesh -24/+48) para as temperaturas de 313 e 323 K e pressões de 20, 25 e 30 MPa. O equipamento utilizado foi a unidade de extração SFE-I, sendo que o leito foi empacotado com 10 g de matéria-prima e preenchido com esferas de vidro. A densidade aparente do leito foi de 520 kg/m³. A vazão média de CO₂ foi de 7×10^{-5} kg/s, durante 120 min de extração, totalizando um S/F de 50.

³ A pesquisadora Glaucia H. C. Prado esteve inserida no desenvolvimento do projeto PITE (05/60948-1), ao qual o presente trabalho foi vinculado. O gengibre foi uma das matérias-primas selecionadas no âmbito do projeto.

3.6.2. Experimentos Cinéticos

Para a determinação dos parâmetros cinéticos do processo, curvas de extração (OECs) devem ser construídas. Estes dados são importantes para o estudo de aumento de escala, uma vez que o sucesso do critério adotado foi avaliado pela reprodução das OECs em escalas diferentes.

A fim de auxiliar na escolha da melhor condição de processo para o cravo-da-índia, que não ficou claramente determinada apenas pelos experimentos de rendimento global (seções 4.1.1 e 4.1.2), foram determinadas OECs para as condições de 313 K/15 MPa (Cin. 1) e 323 K/20 MPa (Cin. 2). Foi utilizada a unidade SFE-II equipada com a coluna de extração de 290 mL. Foram utilizados 50 g de cravo (lote c1, mesh -16/+48) e o restante do leito foi preenchido com esferas de vidro. A densidade aparente do leito foi de 870 kg/m³. A vazão média de CO₂ utilizada foi de $7,8 \times 10^{-5}$ kg/s, durante 120 min de extração, totalizando S/F de 12.

Após a determinação da condição de 313 K/15 MPa para o processamento do cravo, uma nova OEC foi construída (Cin. 3), a fim de servir como base para o estudo de aumento de escala. Foi utilizada a unidade SFE-II equipada com a coluna de extração de 290 mL totalmente preenchida com 226 g de cravo (lote c2, mesh -8/+48), resultando em uma densidade aparente de 775 kg/m³. Após a pressurização do extrator, o leito foi submetido a um período estático de 30 min antes do início da extração. A vazão média de CO₂ utilizada foi de $9,6 \times 10^{-5}$ kg/s e o tempo de extração foi de 360 min, totalizando S/F de 9.

Para a determinação da OEC de gengibre (Cin. 5), a condição de 313 K/30 MPa foi selecionada a partir dos resultados de rendimento global. A unidade de extração SFE-II equipada com coluna de extração de 290 mL foi utilizada. A coluna foi parcialmente preenchida com 150 g de matéria-prima (lote g3, mesh -8/+80), e o espaço restante foi preenchido com esferas de vidro; a densidade aparente do leito foi de 728 kg/m³. Após a pressurização e um período estático de 10 min, o CO₂ foi admitido no sistema a uma vazão de $1,02 \times 10^{-4}$ kg/s. O tempo de extração foi de 360 min, totalizando S/F de 15.

A pesquisadora Glaucia H. C. Prado realizou os experimentos para a determinação da OEC a partir do resíduo de cana (Cin. 7). As condições operacionais selecionadas foram

333 K/35 MPa, de acordo com os resultados obtidos por SHINTAKU (2006). Foi utilizada a unidade SFE-II equipada com a coluna de extração de 290 mL. Foram utilizados 88 g de matéria-prima (mesh -8/+80), o suficiente para preencher completamente o leito de extração, resultando em uma densidade aparente de 300 kg/m^3 . O leito não foi submetido a período estático, sendo que após a pressurização o CO_2 foi admitido no sistema com uma vazão média de $1,2 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$ durante 360 min, totalizando S/F de 30.

Segundo PEREIRA e MEIRELES (2007b), o rendimento do extrato de cidrão aumenta com temperatura e pressão. Portanto, baseado nestes resultados, a condição de 333 K/35 MPa foi selecionada para a determinação da OEC de cidrão (Cin. 10). A unidade de extração SFE-II equipada com coluna de extração de 290 mL foi utilizada. A coluna foi preenchida com 122 g de matéria-prima (mesh -8/+80); a densidade aparente do leito foi de 421 kg/m^3 . Após a pressurização e um período estático de 15 min, o CO_2 foi admitido no sistema a uma vazão de $1,0 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$. O tempo de extração foi de 420 min, totalizando S/F de 21.

Para a determinação da OEC de semente de uva (Cin. 12), a condição de 313 K/35 MPa foi selecionada, baseado em dados da literatura (MOLERO GÓMEZ et al., 1996; FIORI, 2007). Foi utilizada a unidade SFE-II equipada com a coluna de extração de 290 mL. Foram utilizados 280 g de matéria-prima (mesh -8/+80), o suficiente para preencher completamente o leito de extração, resultando em densidade aparente de 966 kg/m^3 . Após a pressurização e um período estático de 20 min, o CO_2 foi admitido no sistema com uma vazão média de $1,255 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$ durante 450 min, totalizando S/F de 12.

Para cada experimento, os extratos foram coletados em intervalos de tempo variando entre 5 e 60 min. Os experimentos foram realizados em duplicata. O separador consistiu em frasco de vidro à pressão ambiente imerso em banho de gelo.

3.6.3. Estudo do Aumento de Escala

O critério de aumento de escala utilizado foi selecionado a fim de manter constante a proporção S/F constante ao longo do tempo. Para tanto, a Equação 2.8 foi utilizada para

calcular a vazão a ser utilizada na unidade SFE em escala piloto. Apenas um dos leitos de extração do equipamento foi utilizado em cada experimento.

No estudo de aumento de escala do cravo-da-índia (Cin. 4), foi utilizada matéria-prima do lote c2 (mesh -8/+80). A coluna de extração foi empacotada com 3434 g de cravo, resultando em densidade aparente de 670 kg/m^3 . A OEC Cin. 3 foi utilizada como referência para o aumento de escala. Desta maneira, as condições de extração foram mantidas constantes, com exceção da vazão de CO_2 , que foi de $1,45 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$, conforme calculado pela Equação 2.8. Os separadores foram operados conforme descrito na seção 3.6.4.

Para estudo do aumento de escala do gengibre (Cin. 6), foi utilizada matéria-prima do lote g2 (mesh -8/+80). O leito de extração foi parcialmente empacotado com 2515 g de gengibre, resultando em densidade aparente de 617 kg/m^3 ; o espaço vazio do leito foi preenchido com esferas de vidro. A OEC Cin. 5 foi utilizada como referência para o aumento de escala. Desta maneira, as condições de extração foram mantidas constantes, com exceção da vazão de CO_2 , que foi de $1,7 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$, conforme calculado pela Equação 2.8. Os separadores foram operados conforme descrito na seção 3.6.4.

No estudo do aumento de escala para o resíduo de cana (Cin. 8), a coluna de extração foi empacotada com 1339 g de matéria-prima (mesh -8/+80), resultando em densidade aparente de 260 kg/m^3 . A OEC Cin. 7 foi utilizada como referência para o aumento de escala. Desta maneira, as condições operacionais foram mantidas constantes, com exceção da vazão de CO_2 , que foi de $1,8 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$, conforme calculado pela Equação 2.8. Os separadores foram operados conforme descrito na seção 3.6.4.

Para o estudo de aumento de escala do cidrão não foi construída curva cinética de extração. Em vez disso, foi realizado um outro tipo de experimento – coleta total do extrato (CT 1). A coluna de extração foi parcialmente empacotada com 1760 g de matéria-prima (mesh -8/+80), e completada com esferas de vidro, resultando em densidade aparente de 410 kg/m^3 . A OEC determinada nos experimentos cinéticos (Cin. 10) foi utilizada como referência para o aumento de escala. Desta maneira, as condições operacionais foram mantidas constantes, com exceção da vazão de CO_2 , que foi de $1,47 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$, conforme

calculado pela Equação 2.8. Os separadores foram operados conforme descrito na seção 3.6.4.

No estudo do aumento de escala da semente de uva (Cin. 13), o leito foi empacotado com 4677 g de matéria-prima (mesh -8/+80), resultando em densidade aparente de 908 kg/m³. A OEC determinada nos experimentos cinéticos (Cin. 12) foi utilizada como referência para o aumento de escala. Desta maneira, as condições de extração foram mantidas constantes, com exceção da vazão de CO₂, que foi de $2,14 \times 10^{-3}$ kg/s, conforme calculado pela Equação 2.8. Os separadores foram operados conforme descrito na seção 3.6.4.

Diferentemente do que ocorre para os equipamentos de laboratório, no equipamento piloto não é possível coletar os extratos continuamente ao longo do processo para determinar cada ponto da cinética. É necessário interromper a extração e despressurizar os separadores a cada coleta de extrato. Portanto, para cada ponto determinado nas cinéticas em escala piloto, o processo era interrompido, sendo mantido o extrator pressurizado, e sendo então despressurizados os separadores a fim de coletar o extrato. A extração era então reiniciada até atingir o próximo ponto.

A interrupção da extração a cada ponto da cinética implica em períodos estáticos intermediários. Para determinar se houve alguma influência deste procedimento operacional no rendimento de extração, foi realizado experimento de coleta total com a semente de uva (CT 2), onde 4890 g de matéria-prima (mesh -8/+80) foram inseridas no leito, resultando em densidade aparente de 949 kg/m³. A OEC Cin. 12 também foi utilizada para calcular a vazão de CO₂ através da Equação 2.8 ($2,17 \times 10^{-3}$ kg/s). Os separadores foram operados conforme descrito na seção 3.6.4. A diferença em relação ao experimento cinético é que apenas a coleta total do extrato foi realizada ao final do experimento, sem interrupções intermediárias. Os separadores foram operados conforme descrito na seção 3.6.4.

Após resultados satisfatórios para uso do critério de aumento de escala adotado (manutenção de S/F constante) para as cinco matérias-primas estudadas, outro tipo de experimento foi realizado. Foram determinadas duas cinéticas de extração para o cravo em escala piloto utilizando vazões diferentes, porém mantendo a proporção S/F constante, a fim de avaliar o efeito da vazão de solvente sobre o rendimento em escala piloto. A

primeira OEC (Cin. 14) foi determinada utilizando o leito parcialmente empacotado com 2809 g de matéria-prima (lote c2, mesh -8/+80), e completada com esferas de vidro, resultando em densidade aparente de 760 kg/m^3 . Após a pressurização e um período estático de 30 min, a coluna de extração foi mantida a 313 K/15 MPa, enquanto o CO_2 escoava a $1,2 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$, conforme calculado pela Equação 2.8 a partir da OEC de referência Cin. 3. O tempo total de extração foi de 130 min, totalizando S/F de 3,3. Os separadores foram operados conforme descrito na seção 3.6.4. A segunda OEC (Cin. 15) foi determinada sob as mesmas condições, com a coluna de extração parcialmente empacotada com 2803 g de cravo (lote c2, mesh -8/+80), com densidade aparente de 742 kg/m^3 . As condições operacionais e período estático empregado foram os mesmos, exceto pela vazão, que foi de $3,0 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$, e o tempo total de extração, que foi de 52 min, totalizando um S/F de 3,6. Os separadores foram operados conforme descrito na seção 3.6.4.

3.6.4. Estudo da Etapa de Separação

Uma vez que o equipamento piloto opera com três separadores tipo ciclone conectados em série, foi realizado o estudo da etapa de separação. Condições de operação foram determinadas de modo a respeitar a limitação de que as pressões dos separadores deveriam ter seus valores estabelecidos em cascata, de modo que o fluxo de CO_2 não fosse interrompido.

Segundo TAKEUCHI et al. (2008), temperaturas entre 293 e 313 K e pressões de 2 a 4 MPa favorecem menores perdas de extrato na corrente de CO_2 e perdas de CO_2 na corrente de extrato para SFE de cravo-da-índia. Além disso, CHENG et al. (2000) relataram que pressões abaixo do ponto crítico diminuem drasticamente a solubilidade do eugenol em CO_2 . Portanto, para esta matéria-prima (Cin. 4), as condições selecionadas para os separadores foram de 313 K/8 MPa (separador 1 – S_1), 303 K/5 MPa (separador 2 – S_2) e 293 K/3 MPa (separador 3 – S_3).

No caso do gengibre (Cin. 6), foram selecionadas 313 K/10 MPa (S_1), 303 K/7 MPa (S_2) e 293 K/3 MPa (S_3) como condições de operação. As válvulas de expansão dos

separadores do equipamento piloto (válvulas V4) não possuem sistema de aquecimento, como é o caso dos equipamentos de bancada. Apesar de os separadores serem aquecidos, este não é o caso das válvulas, justamente o local onde ocorre a expansão. Desta maneira, houve congelamento de extrato, e conseqüente entupimento da válvula V9, devido ao efeito Joule-Thomson. A solução encontrada foi o aumento da temperatura de S_2 e S_3 para 313 K. Desta maneira, o efeito da queda de temperatura não levou ao congelamento do extrato, sendo esta temperatura utilizada em todos os separadores para o processamento de gengibre.

Para o resíduo de cana (Cin. 8), estudos de rendimento global indicaram redução de solubilidade com a redução da temperatura de operação (SHINTAKU, 2006). Desta maneira, as condições de 323 K/10 MPa (S_1), 303 K/7 MPa (S_2) e 313 K/3 MPa (S_3) foram selecionadas para os separadores. Em S_3 a temperatura foi mantida a 313 K para prevenir o congelamento da válvula V4b.

Para o cidrão (CT 1), as condições selecionadas para os separadores foram de 323 K/10 MPa (S_1), 303 K/7 MPa (S_2) e 313 K/3 MPa (S_3).

No caso da semente de uva (Cin. 13 e CT 2), foram selecionadas 313 K/10 MPa (S_1), 313 K/6 MPa (S_2) e 313 K/3 MPa (S_3) como condições de operação.

As condições selecionadas para os separadores nos experimentos com cravo Cin. 14 e Cin. 15 foram 308 K/9 MPa (S_1), 303 K/5 MPa (S_2) e 293 K/3 MPa (S_3).

3.7. Ajuste das OECs

As curvas de extração foram ajustadas a um *spline* de duas ou três retas utilizando o procedimento PROREG do programa SAS System 8.02, seguido pelo procedimento NLIN do mesmo programa. Esta metodologia foi descrita por RODRIGUES et al. (2002) e MEIRELES (2008). As equações envolvidas nos ajustes de retas foram descritas na seção 2.4.2. Este ajuste permite determinar a duração dos períodos CER, FER e DC, além dos valores de taxa de transferência de massa e concentração de extrato no solvente na saída do extrator durante o período CER.

3.8. Análise da Composição Química dos Extratos

Para fins de comparação e quantificação dos compostos de interesse em cada extrato, foram utilizados padrões comerciais. Os padrões utilizados para análise do óleo de cravo foram: eugenol (Sigma, lote 17H0239, St. Louis, EUA), acetato de eugenila (Sigma-Aldrich, 98 % de pureza, lote 02312JE – 317, St. Louis, EUA), α -humuleno (Sigma, lote 97H2503, St. Louis, EUA) e β -cariofileno (Sigma, lote 38H2503, St. Louis, EUA). Os padrões utilizados para análise do extrato de gengibre foram: 10-gingerol (Chromadex, 96,3 % de pureza, lote 07162-113, Irvine, EUA), 8-gingerol (Chromadex, 86,2 % de pureza, lote 07163-1858, Irvine, EUA), 6-gingerol (Chromadex, 97,5 % de pureza, lote 07164-125, Irvine, EUA) e 6-shogaol (Chromadex, 93,0 % de pureza, lote 19211-2368, Irvine, EUA). Para análise do extrato de cana, os padrões utilizados foram: 1-octacosanol (Sigma, 99 % de pureza, lote 095K5205, St. Louis, EUA), estigmasterol (Sigma-Aldrich, 95 % de pureza, lote 044K5320, St. Louis, EUA) e β -sitosterol (Sigma-Aldrich, 95 % de pureza, lote 107K3798, St. Louis, EUA).

3.8.1. Cromatografia Gasosa (CG)

Análise de óleo volátil

A composição química da fração volátil dos extratos de cravo, gengibre, resíduo de cana e cidrão foi determinada por cromatografia gasosa (CG) com detector de ionização de chama (DIC). O cromatógrafo CG-DIC (Shimadzu, CG 17A, Kyoto, Japão), equipado com coluna capilar de sílica fundida DB-5 (J&W Scientific, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, Folsom, EUA) usou hélio (99,9 % de pureza, White Martins, Campinas, SP) como gás de arraste.

Para análise dos extratos de cravo foi injetado 1 μ L de cada amostra na diluição de 5 mg/mL em acetato de etila (PA, Merck, lotes K 32261223 630, K 36960323 704, K 3725 1523 715 e K 38466423 808, Darmstadt, Alemanha) e razão split de 1:20. A vazão do gás de arraste foi de 1,1 mL/min. A coluna foi aquecida de 333 K a 519 K a uma taxa de 3 K/min, seguindo a programação de Kovats (ADAMS, 2001). As temperaturas do injetor e detector foram 493 K e 513 K, respectivamente. A identificação dos compostos

majoritários presentes no extrato de cravo foi realizada por comparação dos tempos de retenção com os dos padrões externos, já que relatos da literatura concordam que o óleo de cravo apresenta como compostos majoritários eugenol, acetato de eugenila, β -cariofileno e α -humuleno (SOUZA et al., 2004; MARTÍNEZ, 2005; CHAIEB et al., 2007; GUAN et al., 2007). A quantificação de eugenol, acetato de eugenila, β -cariofileno e α -humuleno foi realizada utilizando metodologia de construção de curva padrão, utilizando padrão externo.

Na análise dos extratos de cana foi injetado 1 μ L de cada amostra na diluição de 5 mg/mL em diclorometano (PA, Merck, lote K 36012550 620, Darmstadt, Alemanha) e razão split de 1:20. A vazão do gás de arraste foi de 1,1 mL/min. A coluna foi aquecida de 423 K a 573 K a uma taxa de 5 K/min, sendo mantida nesta temperatura por 15 min. As temperaturas do injetor e detector foram 523 K e 573 K, respectivamente. Para a identificação dos extratos de cana, foram comparados os tempos de retenção dos compostos com os dos padrões externos, os quais foram relatados estarem presentes nos extratos de resíduo de cana (SHINTAKU, 2006). A quantificação de octacosanol, β -sitosterol e estigmasterol foi realizada utilizando metodologia de construção de curva padrão, utilizando padrão externo.

Para o estudo da estabilidade do extrato de gengibre, a análise de CG foi realizada injetando 1 μ L de cada amostra na diluição de 5 mg/mL em acetato de etila (Merck, PA, lotes K 36960323 704 e K 38466423 808, Darmstadt, Alemanha) e utilizando razão split de 1:15. A vazão do gás de arraste foi de 1,7 mL/min. A coluna foi mantida a 323 K por 5 min, e então a temperatura foi elevada até 553 K a uma razão de 5 K/min, sendo mantida nesta temperatura por 5 min, segundo programação de ZANCAN et al. (2002). As temperaturas do injetor e do detector foram 513 K e 553 K, respectivamente.

As demais análises dos extratos de gengibre por CG (rendimento global, cinética de extração e aumento de escala) foram realizadas em condições de análise otimizadas. Foi injetado 1 μ L de cada amostra na diluição de 5 mg/mL em acetato de etila (Merck, PA, lotes K 36960323 704 e K 38466423 808, Darmstadt, Alemanha) utilizando razão split de 1:30. A vazão do gás de arraste foi de 1,1 mL/min. A coluna foi mantida a 323 K por 5 min, sendo então sua temperatura elevada até 553 K a uma razão de 5 K/min, e mantida nesta

temperatura por 5 min. As temperaturas do injetor e do detector foram 513 K e 553 K, respectivamente.

Os extratos de cidrão foram analisados injetando 1 μ L de cada amostra na diluição de 5 mg/mL em acetato de etila (PA, Merck, lote K 39390823 847, Darmstadt, Alemanha) e razão split de 1:20. A vazão do gás de arraste foi de 1,1 mL/min. A coluna foi aquecida de 333 K a 573 K a uma taxa de 5 K/min, sendo mantida nesta temperatura por 20 min. As temperaturas do injetor e detector foram 553 K e 573 K, respectivamente.

A identificação dos compostos presentes no extrato de gengibre e cidrão foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) utilizando a mesma programação da análise por CG-DIC, e foi baseada em: (i) comparação do espectro de massa da substância com o sistema de banco de dados do GC-EM; (ii) comparação do espectro de massa com dados da literatura; e (iii) tempo de retenção. As análises de CG-EM foram realizadas na T & E Analítica (Campinas, SP) e Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp (Campinas, SP), para gengibre e cidrão, respectivamente.

Análise de óleo fixo

O óleo de semente de uva foi analisado por CG a fim de determinar sua composição em ácidos graxos, de acordo com o método oficial Ce 1-62 da AOCS (1988). Antes da análise, metil ésteres de ácidos graxos foram preparados de acordo com o método de HARTMAN e LAGO (1973). As análises foram realizadas utilizando cromatógrafo gasoso CGC (Agilent, 6850 Series GC System, Santa Clara, EUA) equipado com coluna capilar DB-23 (Agilent, 50 % ciano-propil-metil-siloxano, 0,25 μ m $\times$ 60 m $\times$ 0,25 mm d.i., Santa Clara, EUA). O volume de injeção foi 1,0 μ L. O gás de arraste foi hélio com vazão de 1,0 mL/min; a velocidade linear foi de 24 cm/s. A programação de temperatura da coluna consistiu em manter o forno a 383 K durante 5 min, em seguida aumentando até 488 K a 5 K/min, e mantendo nesta temperatura por 24 min. As temperaturas do injetor e detector foram de 523 e 553 K, respectivamente. Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram identificados por comparação com padrões externos (Nu Check Prep, Elysian, EUA). A quantificação foi realizada por normalização interna. Estas análises foram realizadas no

Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp (Campinas, SP).

A composição de esteróis do óleo de semente de uva foi determinada de acordo com o método oficial Ch 6-91 da AOCS (1997). As análises foram realizadas utilizando um cromatógrafo gasoso CGC Agilent 6850 equipado com coluna capilar ZB-5 (Zebron, 5 % fenil/95 % dimetil-poli-siloxano, 0,25 μm $\times$ 30 m $\times$ 0,25 mm d.i.). O volume de injeção foi 1,0 μL . O gás de arraste foi hélio com vazão de 1,0 mL/min. A coluna foi mantida a 573 K durante 20 min. As temperaturas do injetor e detector foram de 623 K. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp (Campinas, SP).

3.8.2. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

A análise por CCD consiste na separação dos componentes de uma mistura pela migração diferencial sobre uma camada delgada de adsorvente retido sobre uma superfície plana. É uma técnica apenas qualitativa, porém fornece informações importantes de composição química, sendo um método rápido e eficiente para a varredura de várias amostras simultaneamente. As análises de CCD foram realizadas segundo metodologia de WAGNER e BLADT (2001).

Para cada análise por CCD foi utilizada como fase estacionária uma placa de alumínio coberta por uma fina camada de sílica gel normal (Merck, CCF-C/25, Sílica gel 60, lote OB347654, Darmstadt, Alemanha) ou UV sensível (Merck, CCF-C/25, Sílica gel 60 F₂₅₄, lote OB522724, Darmstadt, Alemanha). Três gotas das soluções de amostras foram aplicadas com auxílio de um capilar em um ponto próximo ao extremo inferior da placa. A placa foi então inserida em cuba de vidro contendo a fase móvel, composta por mistura de solventes. Por efeito de capilaridade a fase móvel atinge o topo da placa, sendo esta então retirada da cuba e revelada com reagente apropriado para a revelação dos compostos de interesse.

O revelador anisaldeído, aplicado sobre as placas normais, foi preparado com 0,5 mL de p-anisaldeído (Sigma, lote 116K3531, St. Louis, EUA), 10 mL de ácido acético

glacial (Merck, PA, 100 %, lote K31358063 243, Darmstadt, Alemanha), 85 mL de metanol (Ecibra, PA – ACS, lote 17028, São Paulo, SP) e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado (Vetec, 98 % de pureza, lote 993150, Rio de Janeiro, RJ), adicionados nesta ordem. O anisaldeído é utilizado para a revelação de terpenóides, propilpropanóides, princípios pungentes e saponinas (WAGNER e BLADT, 2001).

O revelador 2-aminoetil-difenilborinato (NP), aplicado sobre as placas UV sensíveis, foi preparado adicionando 1 g de 2-aminoetil-difenilborinato (Sigma, lotes C14H16BNO e 096K2612, Milwaukee, EUA) a 100 mL de metanol (Ecibra, PA – ACS, lote 17028, São Paulo, SP). Este revelador é utilizado para a identificação de flavonóides (WAGNER e BLADT, 2001).

A análise dos extratos de cravo foi realizada utilizando as amostras diluídas em concentração de 20 mg/mL, e os padrões diluídos em concentração de 5 mg/mL. A fase móvel foi composta por tolueno:acetato de etila (93:7). A revelação foi realizada utilizando anisaldeído, sendo seguida de aquecimento a 373 K em estufa à vácuo (Tecnal, modelo TE-385-1, Piracicaba, SP) até a completa revelação dos compostos.

Os extratos de gengibre foram primeiramente analisados em diluição de 20 mg/mL, sendo que os padrões foram diluídos a 5 mg/mL. A fase móvel foi composta por hexano:acetato de etila (80:20). A revelação foi realizada utilizando anisaldeído, sendo seguida de aquecimento em estufa à vácuo (Tecnal, modelo TE-385-1, Piracicaba, SP) a 373 K até a completa revelação dos compostos.

Após uma primeira análise dos extratos de gengibre utilizando as condições citadas acima, as condições de análise foram otimizadas, tanto em relação à composição da fase móvel quanto em relação à diluição das amostras. Utilizou-se os extratos diluídos em concentração de 7 mg/mL, e os padrões diluídos em concentração de 2 mg/mL. A fase móvel foi composta por hexano:acetato de etila (70:30). A revelação foi realizada utilizando anisaldeído, sendo seguida de aquecimento a 373 K em estufa à vácuo (Tecnal, modelo TE-385-1, Piracicaba, SP) até a completa revelação dos compostos. Tendo esta fase móvel e diluição se apresentou mais satisfatórias para fins de análise do extrato de gengibre por CCD, as demais análises foram realizadas utilizando-se estas condições.

Extratos de gengibre também foram relevados com reagente NP para a identificação de flavonóides nas amostras. Utilizou-se os extratos diluídos em concentração de 7 mg/mL, e os padrões diluídos em concentração de 2 mg/mL. A fase móvel foi composta por hexano:acetato de etila (70:30). Após a revelação as placas foram observadas sob luz ultravioleta (Mineralight ® Lamp, modelo UVGL-58, Multiband UV – 254-366nm, Upland, EUA) em gabinete escuro (UVP-Chromato-VUE, modelo CC-10, Upland, EUA).

A análise dos extratos de cidrão foi realizada utilizando as amostras diluídas em concentração de 5 mg/mL. A fase móvel foi composta por hexano:acetato de etila (80:20). A revelação foi realizada utilizando anisaldeído, sendo seguida de aquecimento a 373 K em estufa à vácuo (Tecnal, modelo TE-385-1, Piracicaba, São Paulo) até a completa revelação dos compostos. Extratos de cidrão também foram relevados com reagente NP. Utilizou-se os mesmos extratos diluídos em concentração de 5 mg/mL. A fase móvel foi composta por hexano:acetato de etila (80:20). Após a revelação as placas foram observadas sob luz ultravioleta (Mineralight ® Lamp, modelo UVGL-58, Multiband UV – 254-366nm, Upland, EUA) em gabinete escuro (UVP-Chromato-VUE, modelo CC-10, Upland, EUA).

3.8.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

O teor de tocoferóis e tocotrienóis no óleo de semente de uva foi determinado segundo método Ce 8-89 da AOCS (1997). Cada isômero (α - e γ -tocoferol/ α - e γ -tocotrienol) foi quantificado utilizando curva padrão construída sob as mesmas condições de análise. Um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Perkin Elmer LC 250, Nowark, EUA) foi utilizado, equipado com detector de fluorescência (Kyoto, Japão), com excitação a 290 nm e coluna Hibar RT (Merck, Li Chrosorb Si 60, 25 cm $\times$ 4 mm $\times$ 5 m, Darmstadt, Alemanha). A fase móvel foi composta por hexano:propan-2-ol (99:1, v/v), com vazão de 1,0 mL/min. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp (Campinas, SP).

3.8.4. Cromatografia por Exclusão de Alta Eficiência

Os compostos polares do óleo de semente de uva recuperados em tetrahidrofurano (1,0 %) foram determinados por cromatografia por exclusão de alta eficiência, utilizando cromatógrafo líquido Perkin Elmer 250 (Waltham, EUA) equipado com duas colunas em série: Jordi Gel DVB (300 mm × 7,8 mm × 500 Å), e Jordi Gel DVB (300 mm × 7,8 mm × 100 Å). A fase móvel utilizada foi tetrahidrofurano com vazão de 1 mL/min. O detector utilizado foi de índice de refração (Sicon Analytic). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp (Campinas, SP).

3.8.5. Eletroforese Capilar

A concentração de t-resveratrol no óleo de semente de uva foi determinada por eletroforese capilar. A amostra foi preparada extraíndo 20 g do óleo com 60 mL de hexano, e então dividindo a amostra em quatro partes iguais. O solvente foi evaporado a 311 K, e as amostras foram re-suspendidas em água 50:50 (v/v). O capilar utilizado foi de sílica fundida de 50 µm de diâmetro e 68 cm de comprimento efetivo. O eletrólito ótimo consistiu em 100 mmol/L de ácido bórico com pH ajustado para 9,00. As amostras e padrões foram injetados a 5 kPa por 30 s sob voltagem inicial de -20 kV (0 a 0,07 min) e após a voltagem foi mantida constante em +30 kV a 298 K. Esta análise foi realizada no Laboratório de Análise de Alimentos (DCA/FEA/UNICAMP).

3.8.6. Índice de Peróxido

O índice de peróxido do óleo de semente de uva foi determinado por titulação segundo metodologia Cd 8b-90 da AOCS (2003). Esta análise foi realizada no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp (Campinas, SP).

3.9. Análise Econômica

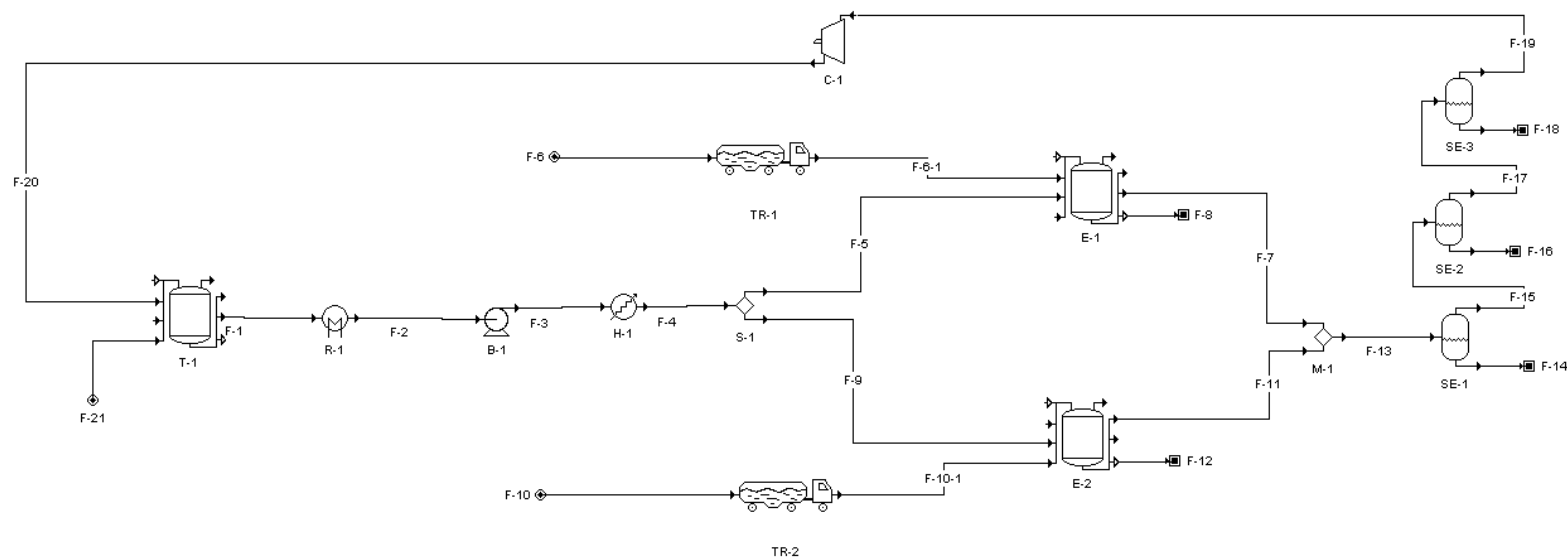
O simulador de processos SuperPro Designer v6.0 consiste de um conjunto de ferramentas para estimar parâmetros econômicos e de processo, realizar balanços de massa e energia, dimensionar equipamentos, analisar o tempo de ciclo do processamento em sistema contínuo e efetuar análise econômica, entre outros cálculos para processos integrados (PRADO, 2009).

Utilizando as ferramentas disponíveis no simulador, foi montado o modelo do processo SFE que englobou as etapas de extração, separação, recuperação de extrato e reciclo de solvente para um equipamento SFE contendo dois extratores trabalhando em processo semi-contínuo, conforme a Unidade Piloto (seção 3.4.3) utilizada nos experimentos de aumento de escala. A metodologia desenvolvida por PRADO (2009) foi adaptada (Figura 3.7). Os parâmetros econômicos de entrada do programa estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Parâmetros econômicos de entrada do programa SuperPro Designer.

Unidades industriais ^a	
2 extratores de 5 L	US\$ 100.000,00
2 extratores de 50 L	US\$ 300.000,00
2 extratores de 500 L	US\$ 1.150.000,00
Taxa de depreciação	10 %/ano
Mão-de-obra ^a	
2 extratores de 5 L	1 operador
2 extratores de 50 L	2 operadores
2 extratores de 500 L	3 operadores
Matérias-primas	
Cravo (Cin. 4 e Cin. 15)	US\$ 3,51/kg ^b
Resíduo de cana (Cin. 8)	0
Cidrão seco (CT 1)	US\$ 23,70/kg ^c
Semente de uva úmida (Cin. 13)	0 e US\$ 2,70/ton
Pré-processamento	US\$ 40,00/ton
CO ₂ (perda de 2 %)	US\$ 0,15/kg
Utilidades ^a	
Energia elétrica	US\$ 0,092/kWh
Água para resfriamento	US\$ 0,19/ton
Vapor de água	US\$ 4,20/ton

^a: PRADO (2009); ^b: SEAGRI (2010); ^c: LIBERTY NATURAL (2010).

**Correntes**

F-1/F-2/F-3/F-4/F-5/F-9 – alimentação de CO₂
 F-6/F-6-1/F-10/F-10-1 – alimentação de matéria-prima
 F-7/F-11/F-13 – saída de CO₂ + extrato
 F-8/F-12 – saída de resíduos sólidos + perda de CO₂
 F-14/F-16/F-18 – saída de produtos
 F-15/F-17 – fracionamento de extrato e CO₂
 F-19/F-20 – reciclo de CO₂
 F-21 – reposição do CO₂ perdido

Equipamentos

B-1 – bomba de CO₂
 C-1 – compressor
 E-1/E-2 – extratores
 H-1 – trocador de calor para aquecimento de CO₂
 M-1/S-1 – dispositivo para unir e separ correntes, respectivamente
 R-1 – trocador de calor para resfriamento de CO₂
 SE-1/SE-2/SE-3 – separadores
 T-1 – armazenamento de CO₂
 TR-1/TR-2 – pré-processamento de matéria-prima

Figura 3.7. Esquema do processo SFE montado no simulador SuperPro Designer utilizado para análise econômica.

Foram avaliadas três unidades de extração de diferentes escalas, todas contendo os mesmos equipamentos (Figura 3.7), porém com volumes de extratores variando entre 5 e 500 L (Tabela 3.2). PRADO (2009) cotou os preços das unidades SFE de fabricantes americanos e chineses; no presente estudo foram utilizadas as cotações dos equipamentos chineses, por serem mais baratos, e portanto mais viáveis para o mercado brasileiro.

Foi considerado que a unidade industrial operará 24 h com três turnos diários, durante 330 dias, totalizando 7920 h de operação por ano; os outros 30 dias serão destinados à manutenção da planta (ROSA e MEIRELES, 2005). O número de operadores necessários por turno varia de acordo com a capacidade da unidade (Tabela 3.2). Os encargos trabalhistas e mão-de-obra não ligada diretamente à produção foram estimadas pelo simulador, portanto, conforme o mercado internacional, e não o brasileiro.

Os gastos com matéria-prima se referem à matriz vegetal e ao CO₂ perdido durante o processo de extração. A perda de CO₂ se deve principalmente à despressurização do extrator ao final de cada batelada (PERRUT, 2007). O custo do cravo-da-índia variou entre US\$ 2,54 e 3,51/kg entre Junho de 2009 e Junho de 2010 (SEAGRI, 2010); o COM foi estimado para o maior custo de matéria-prima, ou seja, o cenário mais pessimista. Em relação ao resíduo de cana, o custo com matéria-prima não foi contabilizado, considerando que o processo SFE seria parte integrante da usina (SHINTAKU, 2006). A semente de uva úmida pode ser vendida a até US\$ 2,70/ton, porém em alguns casos ela é doada pelas vinícolas em troca do transporte do resíduo. Portanto, o COM para semente de uva foi calculado considerando custo zero e US\$ 2,70/ton de matéria-prima. Os custos de pré-processamento envolvem secagem e cominuição da matéria-prima.

Os custos de utilidades envolvem a produção de agentes trocadores de calor e a energia elétrica utilizados no processo. As utilidades necessárias para o funcionamento de cada equipamento foram estimadas pelo balanço de energia realizado pelo simulador.

O custo de tratamento de resíduos pode ser desprezado, uma vez que o resíduo do processo SFE é uma matriz vegetal sólida seca que pode ser incorporada ao solo ou ainda comercializada como subproduto (BRAGA et al., 2006, LI et al., 2008), uma vez que não apresenta resíduos de solventes. O CO₂ perdido durante a despressurização do sistema não necessita de tratamento por ser atóxico em pequenas quantidades (BRUNNER, 2005).

Todos os dados de entrada operacionais específicos para cada sistema estudado para o extrator de 5 L foram baseados nos parâmetros de processo obtidos das OECs para cada experimento em escala piloto (Tabela 3.2). O critério de aumento de escala para 50 e 500 L consistiu em adotar S/F constante.

Ao COM estimado, ainda devem ser adicionados os custos de transporte.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados encontram-se descritos a seguir para cada matéria-prima a fim de facilitar a compreensão. Porém os experimentos cinéticos estão numerados ao longo do texto na ordem em que foram realizados, o que indica como o estudo foi progressivamente conduzido.

4.1. Cravo-da-índia

A caracterização da matéria-prima e os dados dos experimentos realizados com o cravo estão apresentados na Tabela 4.1.

4.1.1. *Rendimento Global*

Quando se trata da seleção de condições operacionais (temperatura e pressão) da etapa de extração do processo SFE, medidas de solubilidade em sistemas pseudo-ternários e dados de rendimento global são as informações mais úteis, já que neste tipo de experimento são consideradas as interações entre estrutura celulósica, extrato e solvente. A Figura 4.1 apresenta as isotermas de rendimento global do cravo-da-índia. As condições de extração com maiores rendimentos foram 323 K/20 MPa (18,3 %), 313 K/25 MPa (18,1 %), 323 K/15 MPa (18,0 %) e 313 K/15 e 20 MPa (17,8 %). A 313 K há pouca influência da pressão sobre o rendimento, o qual variou entre 16,2 % (8 MPa) e 18,1 % (25 MPa). Já para a isoterma de 323 K pode-se observar que à pressão de 8 MPa o rendimento é muito baixo (5,1 %). Nesta mesma isoterma, para pressões a partir de 10 MPa o rendimento tem um aumento significativo, chegando a 18,3 % (20 MPa).

Tabela 4.1. Caracterização da matéria-prima e dados dos experimentos realizados com cravo-da-índia.

	Rendimento global	Cinéticas de extração			Aumento de escala		
	$X_{0, S/F=48}$ ^a	Cin. 1	Cin. 2	Cin. 3	Cin. 4	Cin. 14	Cin. 15
<i>Caracterização da matéria-prima (MP)</i>							
Lote	c1	c1	c1	c2	c2	c2	c2
Umidade (%)	$6,5 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,3$	$8,6 \pm 0,4$	$8,6 \pm 0,4$	$8,6 \pm 0,4$	$8,6 \pm 0,4$
d_{mg} (m)	$7,89 \times 10^{-4}$	$7,89 \times 10^{-4}$	$7,89 \times 10^{-4}$	$9,08 \times 10^{-4}$	$8,84 \times 10^{-4}$	$8,84 \times 10^{-4}$	$8,84 \times 10^{-4}$
ρ_r (kg/m ³) ^b	1408 ± 2	1408 ± 2	1408 ± 2	1422 ± 2	1389 ± 14	1389 ± 14	1389 ± 14
<i>Dados dos experimentos</i>							
Unidade	SFE-I/SFE-II	SFE-II	SFE-II	SFE-II	Piloto	Piloto	Piloto
Massa MP (g)	$4,00 \pm 0,04$	$49,9 \pm 0,2$	$50,2 \pm 0,2$	226 ± 4	3434 ± 1	2809 ± 1	2803 ± 3
ρ_a (kg/m ³)	865 ± 7	880	880	779 ± 14	670	760 ± 1	742 ± 16
Porosidade	0,386	0,375	0,375	$0,452 \pm 0,009$	0,518	0,452	0,466
H_b/d_b	0,20 - 0,73	$0,43 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,03$	2,31	5,94	4,26	4,35
Temperatura (K)	313 - 323	313	323	313	313	313	313
Pressão (MPa)	8 - 25	15	20	15	15	15	15
Q_{CO_2} (kg/s)	$(5,3 \pm 0,5) \times 10^{-5}$	$(7,8 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$(7,7 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$(9,6 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$
S/F	48 ± 4	$12,1 \pm 0,4$	$11,9 \pm 0,4$	$9,2 \pm 0,3$	$3,59 \pm 0,01$	$3,65 \pm 0,02$	$3,62 \pm 0,02$
Tempo (min)	60	120	120	360	130	130	52
t_{RES} (s)	9 - 36	221	224	1070	1436	1088	458
v (m/s)	0,06 - 0,17	0,03	0,03	0,04	0,17	0,14	0,36
Re	53 - 201	32	31	45	182	151	377

^a – rendimento global para S/F de 48; ^b – desvio padrão de 10 repetições, os demais valores referem-se a amplitudes de duplicatas; d_{mg} : diâmetro médio geométrico das partículas; ρ_r : densidade real das partículas; ρ_a : densidade aparente do leito; H_b/d_b : relação entre altura e diâmetro do leito; Q_{CO_2} : vazão de CO₂; S/F: razão solvente/matéria-prima (kg CO₂/kg matéria-prima); t_{RES} : tempo de residência do solvente; v : velocidade intersticial do solvente; Re: número de Reynolds.

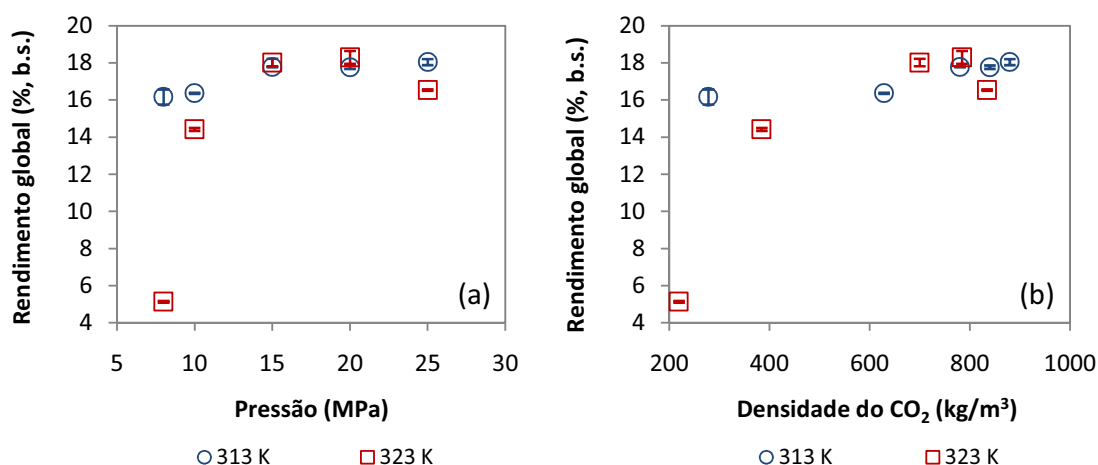


Figura 4.1. Isotermas de rendimento global do cravo-da-índia em função da pressão (a) e da densidade do solvente (b).

Uma das propriedades físico-químicas que afetam o X_0 é a densidade do fluido supercrítico. Observando a Figura 4.1b, nota-se que até 10 MPa a densidade do solvente é o fator predominante no rendimento da extração, ou seja, o X_0 aumenta devido ao aumento no poder de solvatação do fluido supercrítico com a pressão. A partir da pressão de 15 MPa não é possível observar diferença significativa entre os rendimentos, tanto com a temperatura, quanto com a pressão, o que significa que a partir deste ponto há um equilíbrio entre o efeito da densidade do solvente e da pressão de vapor do soluto sobre a solubilidade do extrato no CO₂ supercrítico.

QUISPE-CONDORI (2005) apresentou isotermas de rendimento global para o cravo-da-índia a 303-323 K/7,5-15 MPa. GUAN et al. (2007) estudaram SFE de cravo a 303-323 K/10-30 MPa. Os resultados do presente trabalho estão em acordo com os resultados reportados na literatura.

Um dos requisitos para o sucesso do aumento de escala é validar a hipótese de que o X_0 é uma propriedade intensiva que depende apenas da temperatura, pressão e características da matéria vegetal, uma vez que dados de rendimento global vêm sendo utilizados para a determinação de temperatura e pressão ótimas de operação. Desta maneira,

foi verificada a reprodutibilidade de X_0 em diferentes equipamentos de extração para o cravo-da-índia.

Uma vez que as isotermas de rendimento global haviam sido previamente determinadas utilizando a unidade SFE-II, foram reproduzidos na unidade SFE-I os experimentos de X_0 realizados anteriormente na unidade SFE-II, mantendo todas as variáveis de processo constantes para as condições de 313 K/15 MPa e 323 K/20 MPa, exceto a geometria de leito (Tabela 4.1). Os resultados estão apresentados na Tabela 4.2. Não houve diferença significativa entre os rendimentos obtidos nas diferentes unidades. Desta maneira, conclui-se que o rendimento global independe do *design* da unidade de extração a ser utilizada, ou seja, depende apenas das condições operacionais.

Tabela 4.2. Rendimentos globais em função da unidade de extração supercrítica.

Unidade	H_b/d_B	Condições de extração		Rendimento (%, b.s.)
		Temperatura (K)	Pressão (MPa)	
SFE-I	0,20	313	15	$17,5 \pm 0,3$
		323	20	$17,7 \pm 0,1$
SFE-II	0,73	313	15	$17,8 \pm 0,1$
		323	20	$18,3 \pm 0,4$

4.1.2. Composição Química dos Extratos Obtidos no Rendimento Global

A escolha das condições operacionais ótimas depende não apenas do rendimento global, mas também do perfil fitoquímico do extrato, fator este determinante na qualidade do produto final. Um maior rendimento de extração não reflete, necessariamente, em vantagem, uma vez que outros compostos além dos de interesse podem ser co-extraídos quando há maior poder de solubilização, levando à diluição do composto alvo. Portanto, é necessário analisar rendimento, composição química e atividade biológica do extrato obtido, a fim de determinar as condições de processo que melhor satisfazem a obtenção dos compostos de interesse (MEIRELES, 2008).

Quando se trata da extração a partir de matrizes biológicas, a qualidade está diretamente ligada à presença de compostos de interesse. Quando comparada a outras tecnologias, a SFE pode apresentar desvantagem econômica. No entanto, esta desvantagem

pode ser revertida, uma vez que os extratos obtidos por esta tecnologia sejam mais concentrados em seus compostos alvo (MEIRELES, 2003). Portanto, as análises de composição química são imprescindíveis quando se deseja selecionar a melhor condição de extração. No caso do cravo, cinco das dez condições de rendimento global estudadas apresentaram maior X_0 comparadas às demais, portanto, a composição química do extrato pode ajudar na diferenciação dos produtos.

O primeiro passo para a extração de óleo de cravo deve ser a seleção das condições de temperatura e pressão de processo que maximizem a extração dos terpenos responsáveis pelo aroma e que minimizem a co-extração de compostos indesejados, tais como ácidos graxos e seus ésteres metílicos, antocianinas e outros agentes corantes (DELLA PORTA et al., 1998).

Outras informações que poderiam ajudar na seleção das condições operacionais são aquelas relativas às atividades biológicas dos extratos (atividade antioxidante, antimicrobiana, antitumoral, etc.). Muitas vezes estas atividades não podem ser claramente atribuídas a um composto específico, pois parece haver uma sinergia entre vários dos compostos presentes no extrato. Sendo assim, estas informações podem acabar se tornando extremamente relevantes na escolha das condições de operação.

A quantidade de compostos identificadas no óleo de cravo pode chegar a 23 (GUAN et al., 2007). No entanto, apenas quatro deles são os compostos majoritários, somando aproximadamente 95 % do extrato: eugenol, β -cariofileno, acetato de eugenila e α -humuleno. Segundo LEE e SHIBAMOTO (2001), a atividade antioxidante do óleo de cravo se deve principalmente à presença de eugenol e acetato de eugenila, sendo que o primeiro apresenta maior atividade antioxidante que o segundo. No entanto, a combinação dos dois, presente no óleo de cravo, supera a atividade de cada um individualmente. Sendo assim, estes foram selecionados como compostos alvo no extrato de cravo.

GUAN et al. (2007) estudaram SFE de óleo de cravo a 313-323 K/10-30 MPa. Estes pesquisadores encontraram o maior rendimento de extração a 323 K/30 MPa (23,95 %), no entanto, sugeriram que as melhores condições de extração seriam 323 K/10 MPa, considerando que sob estas condições, mesmo não havendo sido obtido o maior rendimento (19,56 %), a composição química (proporção de eugenol e acetato de eugenila) foi a mais

desejável. Segundo DELLA PORTA et al. (1998), pressões mais elevadas levam à co-extração de compostos pesados e pigmentos, como a clorofila, o que leva à obtenção de um extrato mais escuro, o qual possui menor valor de mercado (LIBERTY NATURAL, 2010).

A Tabela 4.3 e a Tabela 4.4 apresentam a composição química dos extratos recuperados no frasco de coleta (FC) e coluna de adsorção (CA), respectivamente, na determinação do rendimento global. Nota-se maior concentração de compostos voláteis na CA.

Da Tabela 4.3 pode-se observar que os extratos obtidos sob diferentes condições operacionais apresentaram pouca variação quanto a sua composição química, exceto para 323 K/8 MPa. O teor de eugenol variou entre 74,3 e 77,1 %, enquanto as concentrações de acetato de eugenila foram 11,0-13,0 %, as de β -cariofileno ficaram entre 9,8 e 11,8 %, e o teor de α -humuleno variou de 1,1 a 1,3 % entre as extrações. Para 323 K/8 MPa a proporção de eugenol foi de 69,5 % e a de acetato de eugenila 6,5 %; por outro lado, esta condição apresentou maior concentração de β -cariofileno (21,0 %) e α -humuleno (2,2 %) quando comparada às demais. Como esta condição apresentou o menor rendimento e as menores proporções de eugenol e acetato de eugenila, ela não se apresenta adequada para obtenção do extrato de cravo considerando a atividade antioxidante como atributo de qualidade do extrato.

A condição de extração que levou à maior concentração de eugenol (77,1 %) foi 323 K/25 MPa. A maior concentração de acetato de eugenila (13,0 %) e a maior proporção de eugenol + acetato de eugenila (88,5 %) foram obtidas a 323 K/10 MPa, em acordo com o resultado de GUAN et al. (2007). No entanto, exceto para 323 K/8 MPa, entre as outras nove condições restantes, não houve diferença na composição química que justificasse a escolha de uma delas como melhor condição de extração do ponto de vista de composição química do produto.

Tabela 4.3. Composição química (% , área) dos extratos de cravo-da-índia obtidos sob diferentes condições de extração no frasco de coleta (FC).

Pico	Composto	313 K					323 K				
		8 MPa	10 MPa	15 MPa	20 MPa	25 MPa	8 MPa	10 MPa	15 MPa	20 MPa	25 MPa
9	n.i.	0,08	0,08	0,09							
12	eugenol	74,26	76,21	75,77	75,43	75,48	69,45	75,55	75,63	75,14	77,08
13	n.i.						0,14				
14	β -cariofileno	10,27	10,37	10,97	11,68	11,79	21,02	9,81	11,67	11,23	10,10
15	α -humuleno	1,17	1,19	1,22	1,26	1,27	2,24	1,13	1,27	1,24	1,16
17	n.i.	0,09	0,09	0,09			0,28				
18	acetato de eugenila	11,87	11,57	11,27	11,00	10,98	6,52	12,95	10,95	11,77	11,13
19	n.i.	0,40	0,42	0,40	0,39	0,38	0,25	0,43	0,38	0,40	0,40
20	n.i.	0,06									
21	n.i.						0,11				
22	n.i.	0,10	0,08	0,11	0,23	0,11		0,13	0,10	0,23	0,12
23	n.i.			0,08							
25	n.i.	0,94									
29	n.i.	0,63									
30	n.i.	0,13									
Total não identificados		2,43	0,67	0,77	0,62	0,49	0,77	0,55	0,48	0,63	0,53

n.i. – composto não identificado.

Tabela 4.4. Composição química (% , área) dos extratos de cravo-da-índia retidos na coluna de adsorção (CA) sob diferentes condições de extração.

Pico	Composto	313 K					323 K				
		8 MPa	10 MPa	15 MPa	20 MPa	25 MPa	8 MPa	10 MPa	15 MPa	20 MPa	25 MPa
2	n.i.						0,11		0,07		0,09
3	n.i.	0,81	0,59	1,42	6,23	4,25	5,33	1,77	3,60	1,09	0,69
4	n.i.	0,41	0,29	0,71	2,84	1,95	2,40	0,83	1,63	0,55	0,34
5	n.i.			0,08	0,41	0,23	0,34	0,11	0,23		
6	n.i.						0,08				
7	n.i.						0,06				
8	n.i.						0,09				
9	n.i.	0,24	0,26	0,32	0,35	0,31		0,24	0,34	0,30	0,26
10	n.i.				0,16	0,12	0,18		0,13		
11	n.i.				0,09		0,11				
12	eugenol	65,54	65,77	66,65	60,46	61,82	41,95	67,92	63,99	67,26	60,15
13	n.i.	0,35	0,40	0,36	0,35	0,36	0,79	0,29	0,35	0,35	0,52
14	β -cariofileno	22,04	25,09	22,55	21,02	22,62	42,09	19,76	21,42	22,50	31,20
15	α -humuleno	1,83	2,02	1,85	1,71	1,85	2,92	1,73	1,70	1,86	2,37
16	n.i.						0,07				
17	n.i.	0,08		0,08			0,21	0,08	0,07	0,08	0,08
18	acetato de eugenila	5,45	5,11	5,71	5,89	5,63	2,84	6,99	5,98	5,72	4,03
19	n.i.	0,28	0,30	0,27	0,27	0,27	0,23	0,29	0,23	0,28	0,25
21	n.i.						0,06		0,08		
25	n.i.	1,30									
26	n.i.	0,16	0,18								
27	n.i.				0,22	0,59					
28	n.i.						0,14				
29	n.i.	1,28							0,17		
30	n.i.	0,23									
Total não identificados		5,14	2,02	3,24	10,92	8,09	10,20	3,60	6,91	2,67	2,24

n.i. – composto não identificado.

A quantidade de extrato retido na CA variou entre 6 % e 10 % do total. Da Tabela 4.4 pode-se observar que estes extratos apresentaram perfil de composição qualitativo semelhante aos extratos obtidos nos FCs, com a diferença de que os extratos recuperados na coluna de adsorção apresentaram maior quantidade de compostos voláteis. O extrato retido na CA apresentou menor concentração de eugenol e acetato de eugenila do que o extrato obtido no FC, e maior concentração de β -cariofileno. A concentração de eugenol variou entre 60,1 % e 67,9 % para a maioria das condições de extração, exceto para a condição de 323 K/8 MPa (42,0 %). Novamente, esta condição apresentou concentração dos compostos de interesse inferior às demais, apresentando maior concentração de β -cariofileno (42,1 %).

Em um processo de extração industrial em batelada, o extrato retido na coluna de adsorção poderia ser considerado como o extrato perdido com a corrente de solvente. Em um processo de extração contínuo, este seria o extrato que ficaria retido na corrente de solvente recirculante no processo, o que seria prejudicial ao processo devido à saturação mais rápida do solvente. Conforme a necessidade, este extrato poderia ser removido do solvente utilizando um filtro ou através de combustão. Quando a composição do extrato retido na CA apresenta concentração elevada de um composto de interesse, ou a quantidade de extrato perdida é muito elevada, deve-se levar em consideração o estudo de um processo industrial onde haja uma maneira de recuperar o extrato arrastado com a corrente de solvente. No caso do cravo-da-índia, pode-se observar comparando a Tabela 4.3 e a Tabela 4.4 que na composição química do extrato retido na CA não há maior concentração dos compostos alvo (eugenol e acetato de eugenila) do que no extrato recuperado no frasco de coleta. Portanto, do ponto de vista de composição química, não seria justificável utilizar esta etapa de separação adicional em escala industrial para o cravo, a menos que outros usos sejam encontrados para viabilizar a recuperação destes compostos.

Uma vez que a composição química se apresentou similar no perfil de concentração (% , área) dos compostos alvo, qualquer uma das cinco condições de maior rendimento (313 K/15 MPa, 313 K/20 MPa, 313 K/25 MPa, 323 K/15 MPa, 323 K/20 MPa) poderia ser selecionada. Destas, a condição de 323 K/20 MPa parece ser a mais vantajosa por apresentar maior rendimento de extração. No entanto, outras condições envolvendo temperaturas e pressões mais baixas permitem diminuir os gastos com energia, fator este

que pode vir a se tornar importante no estudo do custo de manufatura dos extratos. Portanto, a condição de 313 K/15 MPa foi selecionada, juntamente com a de 323 K/20 MPa, para etapa subsequente do estudo.

A Tabela 4.5 e a Tabela 4.6 apresentam a comparação da composição química dos extratos de cravo obtidos nas diferentes unidades de extração recuperados em FC e CA, respectivamente. Na Tabela 4.5 pode-se observar que o perfil de composição dos extratos obtidos em unidades de extração diferentes se assemelha, como era de se esperar, uma vez que o X_0 não apresentou diferenças sob as mesmas condições de processo para as duas unidades de extração. A concentração de acetato de eugenila apresentou-se ligeiramente superior para os extratos obtidos na unidade SFE-II.

Tabela 4.5. Composição química (% , área) dos extratos de cravo-da-índia obtidos no frasco de coleta (FC) em diferentes unidades de extração.

Pico	Composto	313 K/15 MPa		313 K/20 MPa	
		SFE-I	SFE-II	SFE-I	SFE-II
9	n.i.		0,09		
12	eugenol	76,49	75,77	76,47	75,14
14	β -cariofileno	11,93	10,97	12,05	11,23
15	α -humuleno	1,27	1,22	1,28	1,24
17	n.i.		0,09		
18	acetato de eugenila	9,62	11,27	9,57	11,77
19	n.i.	0,39	0,40	0,38	0,40
22	n.i.	0,29	0,11	0,25	0,23
23	n.i.		0,08		
27	n.i.			0,22	
Total não identificados		0,68	0,77	0,63	0,63

n.i. – composto não identificado.

Já para os extratos coletados na CA, pode-se observar na Tabela 4.6 que o perfil de composição se assemelha mais entre as unidades do que entre as condições de extração. Os extratos obtidos na unidade SFE-I apresentaram maior quantidade de compostos voláteis, especialmente os compostos não identificados relativos aos picos 3 e 4. Uma vez que a vazão empregada nas duas unidades foi a mesma, não é possível relacionar a perda de extrato com o arraste mecânico. Esta diferença é provavelmente em decorrência da diferença de tempo que os extratos obtidos na unidade SFE-I e SFE-II foram armazenados

em freezer antes de serem analisados por CG. Os extratos obtidos na unidade SFE-I foram analisados alguns dias depois de extraídos, enquanto que os extratos obtidos na SFE-II ficaram armazenados por algumas semanas em freezer antes da análise. Este fato pode ter favorecido a modificação da composição química dos extratos retidos na CA pela perda de alguns compostos mais voláteis.

Tabela 4.6. Composição química (% , área) dos extratos de cravo-da-índia obtidos na coluna de adsorção (CA) em diferentes unidades de extração.

Pico	Composto	313 K/15 MPa		323 K/20 MPa	
		SFE-I	SFE-II	SFE-I	SFE-II
1	n.i.	0,11			
3	n.i.	9,19	1,42	7,91	1,09
4	n.i.	4,57	0,71	3,94	0,55
5	n.i.	0,77	0,08	0,68	
6	n.i.	0,09			
7	n.i.	0,10			
9	n.i.	0,25	0,32	0,23	0,30
10	n.i.	0,27		0,22	
11	n.i.	0,09			
12	eugenol	60,83	66,65	64,53	67,26
13	n.i.	0,14	0,36	0,16	0,35
14	β -cariofileno	11,91	22,55	10,78	22,50
15	α -humuleno	1,03	1,85	0,99	1,86
17	n.i.		0,08		0,08
18	acetato de eugenila	9,78	5,71	9,44	5,72
19	n.i.	0,38	0,27	0,39	0,28
22	n.i.	0,19	0,11	0,09	
23	n.i.	0,21	0,08	0,19	
24	n.i.	0,19		0,17	
31	n.i.			0,14	
Total não identificados		16,56	3,24	14,11	2,67

n.i. – composto não identificado.

Da Tabela 4.3 à Tabela 4.6 está apresentada a composição dos extratos de cravo baseada em suas porcentagens em área obtidas na análise por CG. Os extratos obtidos nas condições de 313 K/15 MPa e 323 K/20 MPa na unidade SFE-II foram selecionados para a realização de quantificação em massa. A Tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.7. Composição química (% , massa) dos extratos de cravo retidos nos frascos de coleta obtidos na unidade SFE-II sob diferentes condições de extração.

Composto	Condições de extração	
	313 K/15 MPa	323 K/20 MPa
eugenol	75,53	72,61
acetato de eugenila	11,36	11,47
β -cariofileno	6,94	6,88
α -humuleno	1,25	1,23
Total identificado (% , massa)	95,08	92,20

Observa-se que sob a condição de 313 K/15 MP é possível obter um extrato com maior teor de eugenol do que para 323 K/20 MPa. Os teores de acetato de eugenila, β -cariofileno e α -humuleno são semelhantes entre as condições de extração. No entanto, pode-se observar que a massa total de compostos identificados é superior para a condição de 313 K/15 MPa, uma vez que pressões mais elevadas favorecem a solubilização de compostos não voláteis, que neste caso podem não ser de interesse. Sendo assim, condições mais amenas favorecem a concentração dos compostos alvo (eugenol e acetato de eugenila), como constatado por DELLA PORTA et al. (1998) e GUAN et al. (2007).

4.1.3. Cinética de Extração

Uma vez que a partir dos dados de X_0 e composição química não foi possível chegar a uma conclusão quanto às melhores condições operacionais para o processamento do cravo, outros parâmetros a serem avaliados provêm do comportamento cinético da extração. Estes influenciam o tempo de ciclo de um processo industrial. Tempos diferentes de ciclo podem ser empregados para o mesmo rendimento final, dependendo do comportamento cinético da extração conforme as condições de processo. Uma vez que o S/F utilizado nos experimentos de rendimento global foi pré-determinado e super estimado em relação à quantidade necessária para esgotar o leito, diferenças no comportamento cinético podem surgir ao se analisar as curvas de extração. Portanto, OECs do cravo foram construídas para as condições de 313 K/15 MPa e 323 K/20 MPa (Figura 4.2 e Figura 4.3).

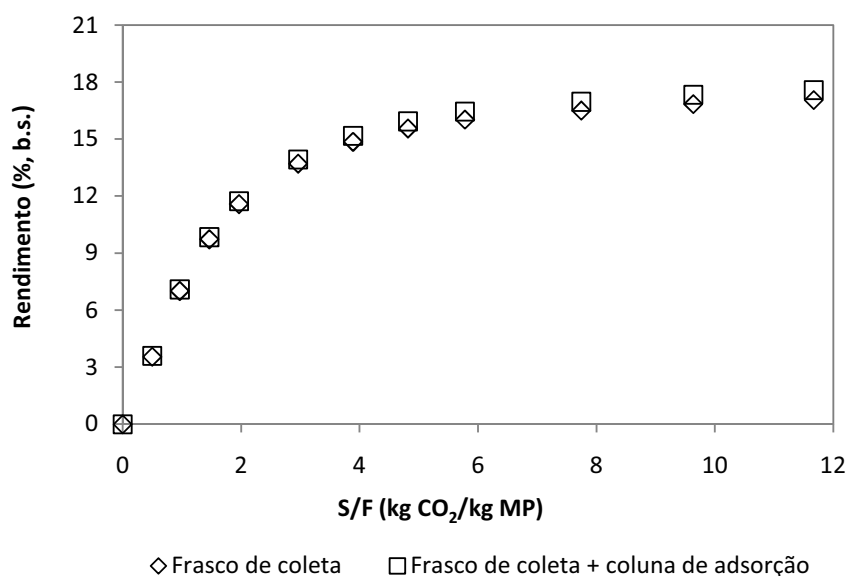


Figura 4.2. Curva de extração de cravo a 313 K/15 MPa (Cin. 1) considerando o extrato recuperado no frasco de coleta (FC) e o extrato recuperado na coluna de adsorção (CA).

Da Figura 4.2 pode-se observar que os voláteis capturados na coluna de adsorção representaram apenas uma pequena fração do total (3,1 %). Ao aumentar a massa de matéria-prima utilizada nos experimentos de X_0 (4 g) para 50 g na Cin. 1, a perda percentual de extrato na corrente de solvente diminuiu de 6-10 % para 3,1 %. Sendo assim, do ponto de vista de rendimento, não é justificável o uso da coluna de captura de voláteis em nível industrial.

Segundo PEREIRA (2005), se $S/F \geq 19$, o X_0 sob determinada temperatura e pressão deve ser constante independentemente das outras variáveis de processo, tais como vazão de solvente e geometria de leito. Ainda que a extração com $S/F = 19$ não possa ser considerada exaustiva para todas as matérias-primas, ela é um parâmetro de comparação para diferentes temperaturas e pressões, sem a necessidade de se realizar curvas completas de extração para cada condição. Pode-se observar na Figura 4.2 que para $S/F = 5$, em torno de 90 % do total de extrato obtido em 360 min de processo foi recuperado. Ao S/F atingir 10, foi recuperado aproximadamente 99 % do total de extrato. Observando o patamar atingido para este valor de S/F , nota-se que o X_0 de 50 foi suficiente para que as isotermas

de rendimento global tenham sido determinadas de modo exaustivo. Estes resultados estão em acordo com o $S/F \geq 19$ relatado por PEREIRA (2005), no entanto, estão em desacordo com os resultados apresentados por REVERCHON e MARRONE (1997). Estes autores obtiveram curvas de extração de cravo-da-índia (323 K/9 MPa) onde com $S/F = 50$, 80-85 % do extrato foi recuperado. A quantidade de solvente necessária para esgotar o leito foi de aproximadamente 100 vezes a de matéria-prima ($S/F = 100$), o que pode estar relacionado à baixa densidade do CO_2 nestas condições de extração. Observando a Figura 4.1, nota-se que para a isoterma de 323 K, o rendimento diminui 65 % quando a pressão é reduzida de 10 para 8 MPa, o que indica baixa solubilidade do extrato no CO_2 nestas condições.

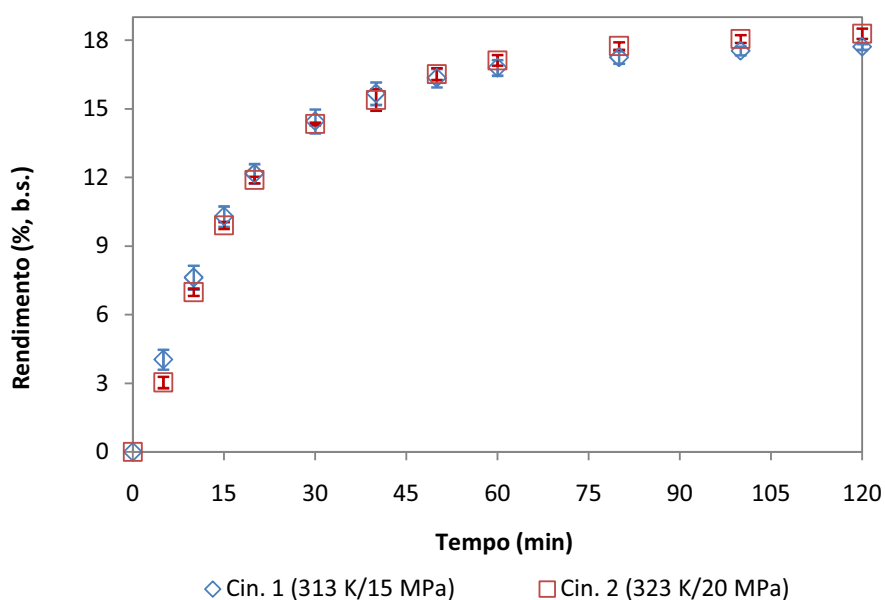


Figura 4.3. Curvas de extração do cravo a 313 K/15 MPa (Cin. 1) e 323 K/20 MPa (Cin. 2).

A Figura 4.3 apresenta as OECs obtidas para diferentes condições de extração. Pode-se observar que para ambas as condições de processo o comportamento cinético é semelhante. Sendo assim, não há justificativa para utilizar uma condição que apresenta maiores gastos energéticos (323 K/20 MPa) quando se considera o tempo de processo como parâmetro comparativo.

A Equação 2.8 foi selecionada como critério para o estudo do aumento de escala. Utilizando esta equação aplicada à OEC Cin. 1 como curva de referência para o aumento de escala, a vazão a ser utilizada no equipamento piloto seria acima de 5×10^{-3} kg/s para aumento de escala de 15 vezes. Considerando que este equipamento é limitado a operar a $3,3 \times 10^{-3}$ kg/s, foi determinada de uma nova OEC (Cin. 3) a fim de servir de referência para o aumento de escala.

A Figura 4.4 apresenta a comparação entre a Cin. 1 e a OEC de referência determinada para o aumento de escala (Cin. 3). O eixo das abscissas mostra o rendimento como porcentagem de X_0 uma vez que os rendimentos globais dos lotes c1 e c2 diferiram entre si. Nota-se que mesmo não havendo critério de aumento de escala aplicado às OECs, com variação de massa de matéria-prima, vazão de solvente e relação H_b/d_b (Tabela 4.1), o formato das OECs foi similar para Cin. 1 e Cin. 3 em função de S/F. REVERCHON e MARRONE (1997) estudaram a influência de diferentes vazões de solvente ($1,67$ - $3,33 \times 10^{-4}$ kg/s) para uma mesma quantidade de cravo inserida no extrator, e concluíram que as vazões não influenciaram o formato das OECs (rendimento vs. S/F). Este mesmo efeito foi observado por DELLA PORTA et al. (1998) e DEL VALLE et al. (2004) para SFE de óleo de cravo e semente de rosa mosqueta, respectivamente. Este fato é um indicativo de que a manutenção entre a proporcionalidade de S/F é um importante fator a ser considerado no aumento de escala do processo SFE, como sugerido por MARTÍNEZ (2005).

A Figura 4.5 apresenta a OEC de cravo (Cin. 3) em função do tempo de extração. Em 360 min de processo foram recuperados 14,9 % (b.s.) de extrato. Este rendimento está abaixo do obtido para a Cin. 1 (17,71 %, b.s.). No entanto, como diferentes lotes foram usados para a determinação da Cin. 1 e Cin. 3, esta diferença é provavelmente devido à variabilidade da matéria-prima, visto que origem, condições de armazenamento, pré-tratamento, etc., podem influenciar no teor de extrato de uma matriz biológica. Estudos reportam rendimento máximo de óleo cravo obtido por SFE de 14 a 24 % (REVERCHON e MARRONE, 1997; DELLA PORTA et al., 1998; RODRIGUES et al., 2002; QUISPESCONDORI, 2005; GUAN et al., 2007; MARTÍNEZ et al., 2007).

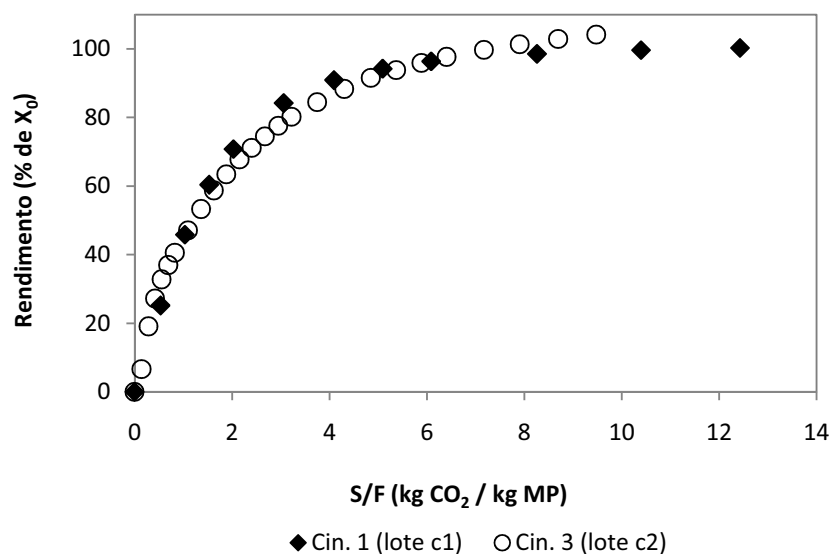


Figura 4.4. Curvas de extração de cravo-da-índia obtidas com diferentes lotes de matéria-prima a 313 K/15 MPa.

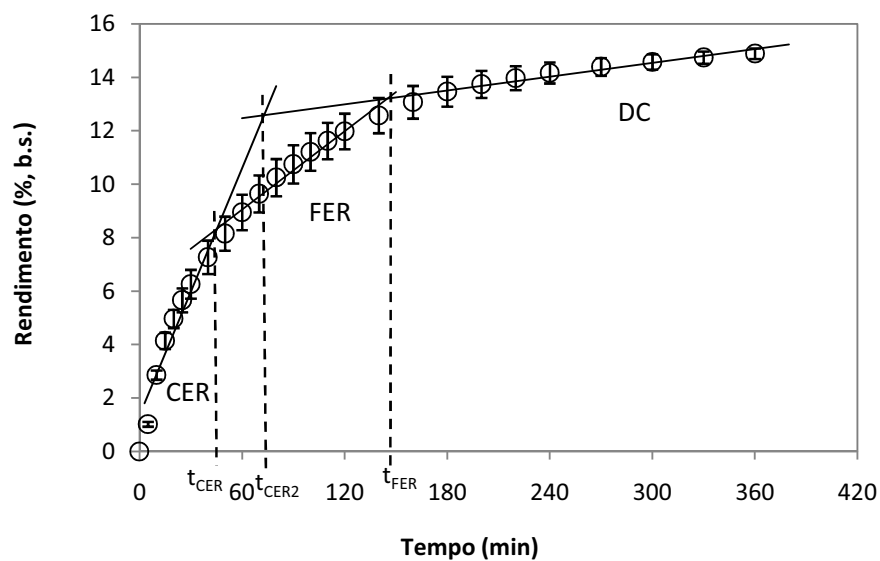


Figura 4.5. Ajuste de três retas da curva de extração de cravo obtida a 313 K/15 MPa (Cin. 3).

Além de descrever o comportamento cinético da extração, a construção de OECs fornece informações necessárias para o cálculo de parâmetros cinéticos, os quais por sua vez são utilizados na modelagem matemática e para o cálculo do custo de manufatura. A Figura 4.5 apresenta o ajuste de três retas da OEC do cravo a 313 K/15 MPa (Cin. 3), conforme a Equação 2.2. A OEC apresenta o formato característico do processo SFE, onde os três períodos de extração podem ser distinguidos: etapa CER (período de taxa constante de extração), etapa FER (período intermediário de taxa de extração decrescente) e etapa DC (período difusional).

Na Figura 4.5 a inclinação da primeira reta representa a taxa de transferência de massa da etapa CER (M_{CER}). O tempo correspondente à intersecção entre as duas primeiras retas é o t_{CER} , o qual pode representar o tempo mínimo de duração de um ciclo SFE; o tempo de intersecção entre a segunda e terceira retas é o t_{FER} , que em geral, representa a duração máxima que um ciclo SFE pode ter para manter a viabilidade econômica do processo (MEIRELES, 2008). R_{CER} é o rendimento de extração obtido durante a etapa CER. A concentração de extrato na fase supercrítica na saída do leito (Y_{CER}) é calculada como a razão entre M_{CER} e a vazão do solvente. A Tabela 4.8 apresenta os parâmetros cinéticos determinados para as OECs de cravo-da-índia.

Tabela 4.8. Parâmetros cinéticos ajustados para as curvas de extração de cravo-da-índia.

Parâmetros de processo	Condições de operação		
	313 K/15 MPa (Cin. 1)	323 K/20 MPa (Cin. 2)	313 K/15 MPa (Cin. 3)
t_{CER} (min)	17	17	42
t_{FER} (min)	43	46	145
t_{CER2} (min)	26	26	73
M_{CER} (10^{-6} kg/s)	4,87	5,37	5,87
Y_{CER} (10^{-2} kg extrato/kg CO_2)	6,20	6,94	6,12
R_{CER} (% b.s.)	11,21	10,92	7,74

Para a matéria-prima do lote c1 (Cin. 1 e 2), durante o período CER, em torno de 60 % do extrato foi recuperado, enquanto ao final do período FER em torno de 75 % do extrato foi recuperado para ambas as condições de extração. Do ponto de vista de tempo de ciclo, não há diferença entre a extração a 313 K/15 MPa e 323 K/20 MPa, uma vez que

ambas as condições de processo resultaram em t_{CER} de 17 min. QUISPE-CONDORI (2005), realizando SFE de cravo a 308 K/10 MPa, obteve M_{CER} de $4,9 \times 10^{-6}$ kg/s e Y_{CER} de $6,5 \times 10^{-2}$ kg extrato/kg CO_2 , valores consistentes com os apresentados na Tabela 4.8. Já REVERCHON e MARRONE (1997), processando cravo com SFE a 323 K/9 MPa, obtiveram Y_{CER} de $4,9 \times 10^{-3}$ kg extrato/kg CO_2 , valor uma ordem de grandeza inferior ao obtido no presente estudo, devido às condições operacionais adotadas, que não favoreceram a transferência de massa. Este fato influenciou toda a OEC, de modo que o tempo de extração e os valores de S/F utilizados por estes autores para esgotar o leito chegaram a ser 10 vezes maiores do que os utilizados no presente estudo. Desta maneira, pode-se verificar a importância da determinação dos parâmetros cinéticos e a busca por sua otimização para o processo de extração.

Da mesma maneira que para o t_{CER} , os demais parâmetros cinéticos não apresentaram diferenças para as condições de extração analisadas (Cin. 1 e 2). Sendo assim, levando em conta a análise destes parâmetros, tanto a condição de 313 K/15 MPa quanto a de 323 K/20 MPa poderiam ser selecionadas como condição de extração.

Para um ajuste com três retas, além de t_{CER} e t_{FER} , pode-se ainda definir o t_{CER2} (LEAL, 2008), sendo este o ponto de intersecção entre a primeira e a terceira retas. No caso da Figura 4.5 (Cin. 3), em t_{CER} (42 min) apenas 52 % do extrato foi recuperado ($R_{CER} = 7,74$ %). Estendendo o tempo de processo a t_{CER2} (73 min), 65 % do extrato seria recuperado. Uma análise de custo de manufatura poderia indicar qual o tempo de ciclo mais viável para o processo, uma vez que os tempos de ciclo aqui apresentados referem-se a estimativas iniciais. Com o desenvolvimento do estudo eles devem ser otimizados a fim de determinar o tempo de ciclo que resulte em maior rendimento com baixo custo de manufatura.

O valor de Y_{CER} obtido a 313 K/15 MPa tanto para o lote c1 (Cin. 1) quanto para o lote c2 (Cin. 3) de cravo foi o mesmo (Tabela 4.8), ainda que M_{CER} tenha sido maior para a Cin. 3, devido à maior vazão do solvente. Isto é esperado, uma vez que Y_{CER} depende das condições de processo e composição do extrato, e não da quantidade total de produto extraível (X_0). Este valor ainda é um indicativo de que na etapa CER de extração a taxa de transferência de massa é limitada devido a uma resistência externa constante, como

sugerido por BRUNNER (2005), e não devido a limitações de solubilidade, uma vez que a solubilidade do óleo de cravo em CO₂ determinada por RODRIGUES et al. (2002), utilizando sistema pseudo-ternário e método dinâmico, foi aproximadamente quatro vezes maior do que o valor de Y_{CER} obtido no presente estudo.

4.1.4. Composição Química dos Extratos Obtidos nos Experimentos Cinéticos

A Tabela 4.9 apresenta a composição química dos extratos recuperados no frasco de coleta e na coluna de adsorção ao longo da Cin. 1. Tanto o extrato recuperado em FC quanto em CA apresentam os mesmos compostos majoritários (eugenol, β -cariofileno, α -humuleno e acetato de eugenila). No entanto, há a presença de alguns compostos mais voláteis apenas em CA, enquanto há a presença de alguns compostos menos voláteis apenas em FC. O perfil de composição permanece aproximadamente constante ao longo do tempo para o extrato recuperado no FC. Os compostos mais voláteis (α -humuleno e β -cariofileno) têm sua concentração ligeiramente diminuída ao longo do tempo, enquanto compostos mais pesados começam a aparecer gradualmente a partir de 40 min de extração. Já para o extrato recuperado em CA, os compostos mais voláteis estão presentes em maiores concentrações quando comparados aos extratos recuperados em FC; o perfil de composição dos extratos recuperados em CA apresenta-se estável ao longo do tempo.

Dos compostos de interesse, o eugenol e o acetato de eugenila estão em maior concentração no extrato recuperado no FC, enquanto que o β -cariofileno e o α -humuleno estão presentes em maior concentração no extrato recuperado na CA. Uma vez que o eugenol e o acetato de eugenila são os principais responsáveis pela atividade antioxidante atribuída ao cravo-da-índia (LEE e SHIBAMOTO, 2001), e que a quantidade de extrato recuperada na coluna de adsorção representa apenas 3,1 % do total, a captura dos voláteis arrastados com a corrente de solvente após a saída do separador só é justificável do ponto de vista de aplicação industrial quando encontram-se outros usos para extratos mais concentrados em β -cariofileno e α -humuleno.

Tabela 4.9. Composição química (% , área) dos extratos de cravo recuperados no frasco de coleta (FC) e na coluna de adsorção (CA) durante a cinética de extração a 313 K/15 MPa (Cin. 1).

Pico	Composto	Tempo de extração (min)											
		5		10		15		20		30		40	
		FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA
1	n.i.		0,14		0,14								
2	n.i.		0,16		0,14								
3	n.i.		3,09		8,40		6,00		4,80		3,21		2,29
4	n.i.		1,53		4,16		2,97		2,39		1,62		1,13
5	n.i.		0,26		0,70		0,50		0,41		0,30		0,19
6	n.i.				0,14								
8	n.i.				0,15								
9	n.i.										0,15	0,22	0,22
10	n.i.				0,21		0,15						
11	eugenol	75,16	63,72	74,40	58,18	75,78	62,35	76,35	65,52	76,30	67,52	76,18	69,71
12	n.i.	0,15	0,39	0,15	0,35	0,14	0,32	0,14	0,28		0,28		0,28
13	β -cariofileno	12,51	24,13	12,83	21,10	12,02	20,70	11,60	18,62	11,76	19,13	11,01	19,14
14	α -humuleno	1,29	1,95	1,32	1,73	1,24	1,75	1,21	1,64	1,23	1,68	1,18	1,69
15	n.i.		0,14		0,14		0,13						
16	n.i.		0,13				0,12						
17	n.i.	0,18	0,24	0,18	0,22	0,17	0,21	0,19	0,20	0,18	0,21	0,19	0,21
18	acetato de eugenila	10,31	3,79	10,47	3,93	10,01	4,48	9,83	5,81	9,77	5,57	9,92	4,84
19	n.i.	0,40	0,33	0,40	0,33	0,39	0,31	0,38	0,31	0,38	0,32	0,39	0,29
25	n.i.			0,12		0,12		0,14		0,18		0,28	
26	n.i.			0,13		0,13		0,16		0,21		0,30	
27	n.i.											0,18	
31	n.i.											0,16	
Total não identificados		0,73	6,41	0,99	15,06	0,95	10,72	1,01	8,40	0,94	6,09	1,72	4,62

CA – coluna de adsorção; DP – despressurização; FC – frasco de coleta; n.i. – composto não identificado.

Tabela 4.9. Continuação.

Pico	Composto	Tempo de extração (min)											
		50		60		80		100		120		DP	
		FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA
3	n.i.		3,12		4,27		2,49		5,54		6,54		6,92
4	n.i.		1,56		2,13		1,24		2,74		3,25		3,40
5	n.i.		0,27		0,38		0,21		0,47		0,55		0,58
8	n.i.										0,14		0,14
9	n.i.	0,32	0,33	0,45	0,39	0,57	0,52	0,65	0,47	0,58	0,38	0,50	0,28
10	n.i.								0,14		0,16		0,18
11	eugenol	76,04	68,81	76,00	66,30	75,40	70,72	75,53	59,96	75,83	56,78	75,98	49,82
12	n.i.	0,12	0,27	0,11	0,30		0,26		0,39		0,42		0,46
13	β -cariofileno	10,90	18,31	10,14	19,53	9,50	17,94	9,08	23,83	8,16	25,42	5,19	30,45
14	α -humuleno	1,16	1,61	1,10	1,64	1,06	1,55	1,04	1,81	0,97	1,89	0,75	2,33
15	n.i.		0,12				0,12		0,17		0,19		0,28
16	n.i.		0,13				0,12				0,18		0,27
17	n.i.	0,18	0,21	0,17	0,21	0,18	0,20	0,17	0,21		0,21		0,26
18	acetato de eugenila	9,71	4,96	9,64	4,56	10,02	4,35	9,78	3,97	9,85	3,63	12,20	3,93
19	n.i.	0,38	0,31	0,37	0,30	0,37	0,28	0,37	0,29	0,35	0,27	0,41	0,27
20	n.i.			0,10									
21	n.i.			0,12									
22	n.i.									0,16		0,16	
24	n.i.							0,17		0,23		0,27	
25	n.i.	0,37		0,51		0,78		0,93		1,02		1,06	
26	n.i.	0,41		0,58		0,88		1,08		1,21		1,34	
27	n.i.	0,22		0,36		0,55		0,67		0,74		0,82	
28	n.i.			0,12		0,19		0,28		0,35		0,37	
29	n.i.									0,19		0,29	
30	n.i.					0,21				0,16		0,44	
31	n.i.	0,19		0,23		0,27		0,24		0,19		0,22	
Total não identificados		2,19	6,31	3,13	7,98	4,02	5,44	4,56	10,42	5,18	12,28	5,89	13,46

CA – coluna de adsorção; DP – despressurização; FC – frasco de coleta; n.i. – composto não identificado.

A Figura 4.6 apresenta a quantificação de compostos presentes nas frações de extrato obtidas ao longo das cinéticas de extração do cravo. Na Cin. 1 a concentração de eugenol, principal composto de interesse, é superior ao longo de todo o processo, comparado à Cin. 2. Para a Cin. 1, a concentração de eugenol no extrato se mantém aproximadamente constante ao longo do tempo. Este mesmo comportamento havia sido observado por REVERCHON e MARRONE (1997) para extração de cravo a 323 K/9 MPa, uma vez que condições mais amenas de SFE evitam a co-extração de compostos indesejados de alta massa molecular, como heptacosano, nonacosano, hentriacontano, tritriacontano, tetratetracontano, etc. (DELLA PORTA et al., 1998; GUAN et al., 2007).

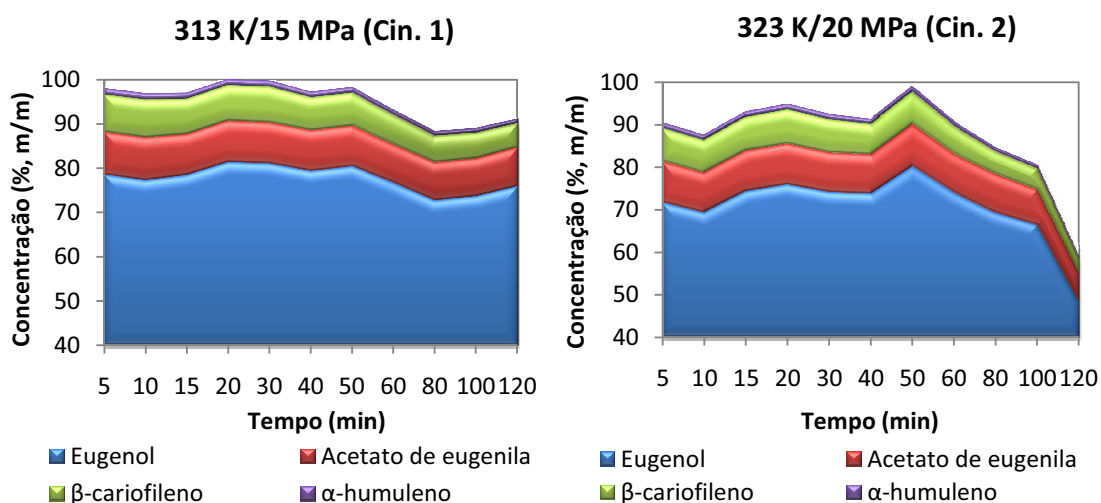


Figura 4.6. Concentração dos compostos identificados ao longo das cinéticas de extração de cravo.

Para a Cin. 2, a concentração de eugenol é menor ao longo de toda a cinética do que para a Cin. 1. Além do mais, sua concentração diminui consideravelmente a partir de 60 min de extração, uma vez que em processos SFE, no início da extração a tendência é que os compostos mais voláteis sejam extraídos, e que conforme o leito fica submetido a altas pressões durante mais tempo, compostos mais pesados sejam extraídos. Esta tendência é observada na Figura 4.6, já que os compostos mais voláteis (β-cariofileno e α-humuleno) apresentam maior concentração no início da extração, sendo que esta é progressivamente reduzida no decorrer do processo.

Desta maneira, pode-se concluir que um maior rendimento de extrato obtido sob condições de pressão mais elevada, não reflete necessariamente em um produto com alta concentração dos compostos alvo. Portanto, considerar a composição química do extrato juntamente com o rendimento é determinante na seleção das condições de processo que levam à obtenção de um produto de qualidade. Sendo assim, a condição de 313 K/15 MPa foi selecionada para o estudo de aumento de escala do processo SFE do cravo-da-índia.

A Figura 4.7 apresenta a composição química da OEC Cin. 3. A concentração de eugenol se mantém aproximadamente constante ao longo da cinética, enquanto a concentração dos demais compostos diminui gradativamente. DELLA PORTA et al. (1998) também observaram este comportamento para a cinética de cravo, com exceção do acetato de eugenila, que apresentou concentração crescente juntamente com o eugenol. Este fato se dá porque os sesquiterpenos são esgotados mais rapidamente do que os compostos fenólicos, devido à sua maior volatilidade. Ainda, nota-se a tendência da diminuição da concentração dos compostos identificados totais a partir dos 200 min de extração, indicando que no período DC são co-extraídos compostos pesados que podem não ser de interesse no óleo de cravo. Desta maneira, justifica-se a extração do óleo de cravo até a etapa FER, sendo questionável o seu prolongamento até a etapa DC, caso o único interesse seja no eugenol e acetato de eugenila, uma vez que a concentração destes compostos no extrato é negativamente afetada pelo tempo de extração.

Ao analisar os dados de rendimento (Figura 4.5) junto com os de composição (Figura 4.7), a estimativa da duração do ciclo do processo SFE pode ser mais precisa. Para o cravo-da-índia, a extração até 180 min é justificável do ponto de vista de qualidade do produto, enquanto do ponto de vista de rendimento, este tempo poderia ser até menor, devido à significativa queda na taxa de extração após o período FER (145 min). Uma análise de custo pode ajudar a decidir qual é o melhor tempo de ciclo, após ter sido confirmada a qualidade do extrato até os 180 min de processo.

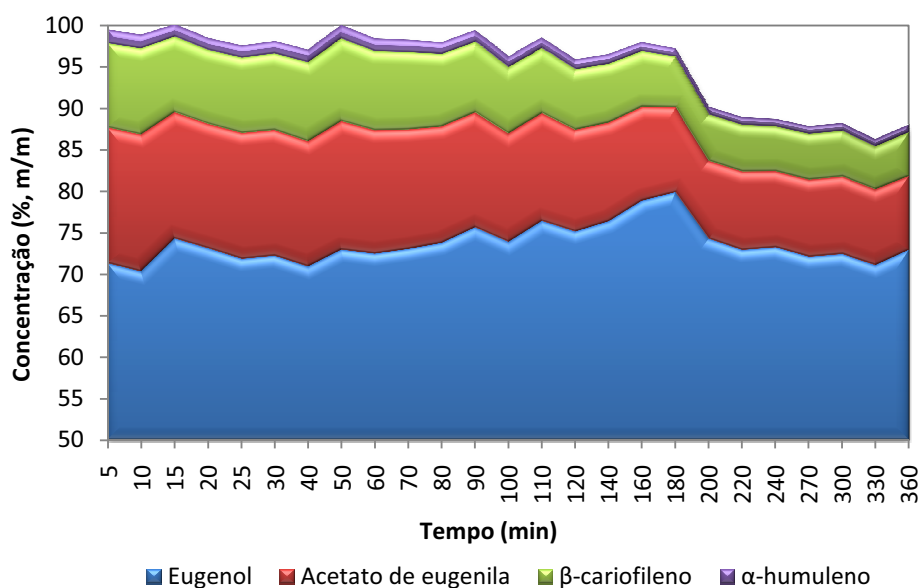


Figura 4.7. Concentração dos compostos identificados na Cin. 3 (313 K/15 MPa) do cravo.

4.1.5. Estudo do Aumento de Escala

Quando se trata de aumento de escala para processo SFE, o mais importante objetivo é encontrar um critério que permita reproduzir OECs em diferentes escalas, para que o comportamento do processo industrial possa ser predito a partir de dados cinéticos de laboratório. Para o cravo-da-índia, foi realizado aumento de escala de 15 vezes do equipamento de laboratório para o piloto (Figura 4.8). Não foi possível coletar os extratos de maneira contínua no equipamento piloto, ou seja, a extração era interrompida e os separadores eram despressurizados a cada ponto da cinética.

Segundo MARTÍNEZ (2005), a Equação 2.8 poderia ser utilizada para o aumento de escala somente se a porosidade do leito fosse mantida constante, considerando que o tempo de residência seria o critério de aumento de escala adotado. Não foi possível manter estes valores constantes (Tabela 4.1) devido a dificuldades de empacotamento do leito de extração do equipamento piloto; para o cravo o tempo de residência do solvente no equipamento piloto foi maior do que no equipamento de bancada. Para corrigir isto, a Equação 2.7 deveria ser usada, em função da porosidade do leito. No entanto, para uso

desta equação, requer-se a obtenção de um dado experimental a mais, a densidade real das partículas. Optou-se então por avaliar um critério de aumento de escala mais simples do que a manutenção do tempo de residência do solvente constante, ou seja, apenas a proporção S/F foi mantida constante, o que requer dados experimentais mínimos, apenas massa de solvente e massa de matéria-prima.

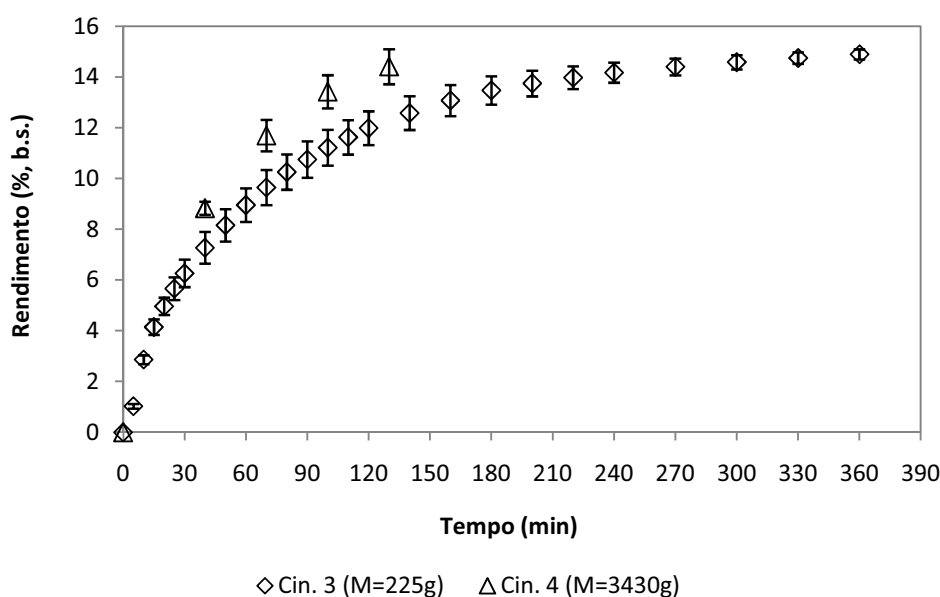


Figura 4.8. Curvas de aumento de escala para o cravo-da-índia a 313 K/15 MPa.

No estudo de aumento de escala do cidrão e semente de uva a porosidade do leito foi mantida constante nas diferentes escalas (Tabela 4.22 e Tabela 4.24, respectivamente), e os resultados encontrados foram compatíveis com os resultados obtidos para cravo, gengibre e resíduo de cana, onde houve variação de porosidade do leito (ver seções 4.2.5, 4.3.3, 4.4.2 e 4.5.2). Portanto, o simples critério de manutenção de S/F constante mostrou-se robusto para o aumento de escala do processo SFE.

A curva obtida no equipamento piloto para o cravo (Cin. 4) apresentou formato similar à curva obtida na unidade SFE-II (Cin. 3). No entanto, a Cin. 4 apresentou rendimento superior ao da OEC de referência (20 % maior a 130 min), diferentemente do observado por DEL VALLE et al. (2004) e KOTNIK et al. (2007), que obtiveram menor

rendimento para os experimentos em escala maior. Algumas hipóteses foram levantadas sobre quais fatores experimentais poderiam estar influenciando o rendimento em escala piloto, de modo que este seja maior: (i) a co-extração de água; (ii) a maior velocidade intersticial do solvente causando arraste mecânico; (iii) a interrupção da extração a cada ponto da cinética, caracterizando períodos estáticos intermediários; e (iv) a maior eficiência de recuperação dos separadores quando comparados a equipamentos de laboratório.

Co-extração de água

Observou-se, principalmente a partir dos 100 min de extração, a presença de água nos extratos recuperados nos separadores. Este efeito não é observado em OECs obtidas em escala de laboratório, não porque ele não esteja presente, mas porque a quantidade de água extraída é pequena, e quanto menor a massa de extrato recuperada, menor é a possibilidade de observar a olho nu a presença de água no mesmo. BERNAL et al. (2000) sugeriram que fenômenos aparentemente inexistentes e/ou insignificantes em escala de laboratório podem se tornar relevantes conforme se aumenta a escala do processo. BADALYAN et al. (1998) relataram a co-extração de água com extrato de gengibre em escala de laboratório, portanto, este não é um fenômeno presente apenas na escala piloto. No caso do óleo de cravo, o rendimento reportado na Figura 4.8 inclui a água co-extraída. Ainda assim, esta pode ser separada do extrato por diferença de densidade. Em experimentos realizados posteriormente com as demais matérias-primas, no entanto, a água co-extraída foi retirada antes de computar o rendimento (cidrão, seção 4.4.2 e semente de uva, seção 4.5.2), e ainda assim o rendimento em escala piloto apresentou-se maior do que em escala de laboratório.

Velocidade intersticial

Como critério de aumento de escala, a vazão foi aumentada em 15 vezes. Ainda que a proporcionalidade S/F tenha sido mantida, em termos absolutos, a vazão foi 15 vezes maior no equipamento piloto. Considerando as diferentes geometrias de leito, a velocidade intersticial do solvente foi 4 vezes maior para a Cin. 4 do que para a Cin. 3 (Tabela 4.1). Este fato pode ter influenciado o arraste mecânico tanto do extrato quanto da água pela corrente de solvente, independentemente da solubilidade destes compostos no CO₂, aumentando assim o rendimento da etapa de extração.

A fim de avaliar a influência do arraste mecânico sobre o rendimento devido à velocidade intersticial do solvente, novas curvas de extração foram determinadas em escala piloto (Cin. 14 e 15), utilizando a mesma proporção S/F, porém com vazão, e, consequentemente, velocidade intersticial, 2,5 vezes maior para a Cin. 15 em relação à Cin. 14 (Figura 4.9). A partir dos resultados obtidos, não ficou claro a influência deste parâmetro sobre o rendimento, já que aparentemente a Cin. 15 apresenta maior rendimento do que a Cin. 14, porém alguns valores se encontram dentro da faixa de erro. Este mesmo comportamento, de rendimento ligeiramente superior com o aumento da vazão de $0,75 \times 10^{-5}$ kg/s para $2,56 \times 10^{-5}$ kg/s foi encontrado para o cravo em escala de laboratório (RODRIGUES et al., 2002; MEIRELES, 2003). Desta maneira, a influência da velocidade intersticial do solvente não foi esclarecida a partir dos dados determinados no presente estudo.

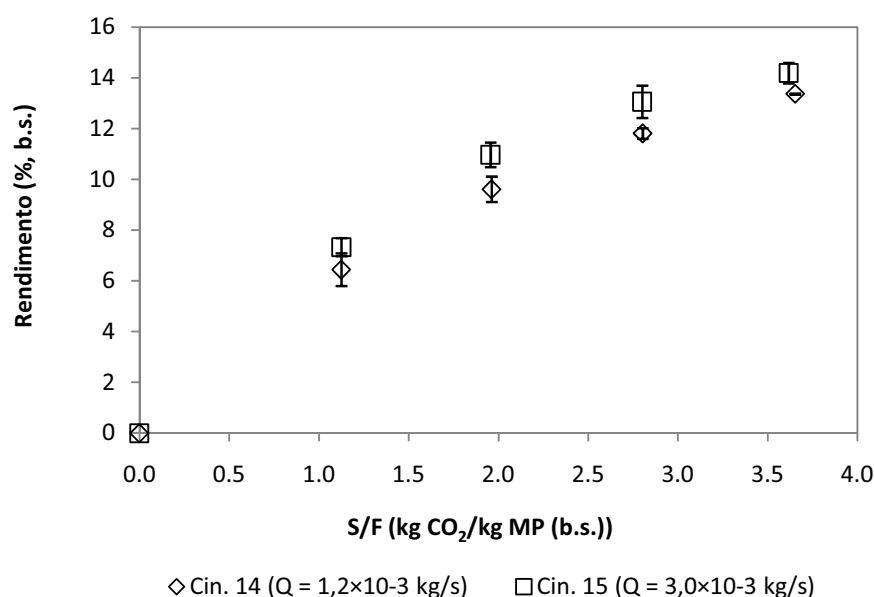


Figura 4.9. Influência da vazão sobre rendimento de extrato de cravo (313 K/15 MPa) no equipamento piloto.

Períodos estáticos intermediários

Uma das hipóteses levantadas no início do estudo era de que a interrupção do fluxo de CO₂ para despressurização dos separadores a cada ponto da cinética poderia estar

influenciando o rendimento. Cada vez que a extração era interrompida, o extrator permanecia pressurizado a 15 MPa durante o tempo de despressurização dos separadores e coleta do extrato. Este fato caracteriza períodos estáticos intermediários no extrator a cada ponto da cinética.

O período estático em SFE é comumente utilizado a fim de promover maior contato entre o solvente e a matéria-prima, de modo a aumentar o rendimento durante o início da etapa de extração. Portanto, estes períodos estáticos intermediários poderiam estar aumentando o rendimento. Como será apresentado na seção 4.5.2, esta hipótese foi descartada ao se realizar experimentos específicos com a semente de uva para determinar a influência dos períodos estáticos intermediários sobre o rendimento. Uma vez que a matéria-prima já estava em contato com o solvente desde o início da extração, o tempo que as fases permaneceram em contato nos períodos estáticos intermediários não afetou o rendimento.

Eficiência dos separadores

Uma vez que no equipamento de laboratório a despressurização ocorre de 15 a 0,1 MPa, a expansão implica em aumento da vazão volumétrica, o que pode ocasionar a perda de extrato na corrente de solvente por arraste. As vazões mais altas empregadas em escala piloto poderiam levar a maior arraste tanto na etapa de extração quanto na de separação. Por outro lado, os separadores em série operando com pressão em cascata aumentam a eficiência da etapa de separação quando comparada à escala de laboratório.

TAKEUCHI et al. (2008) simularam a perda de extrato de cravo na corrente de CO₂, observando que até 1,1 % do extrato é perdido na corrente de saída quando a despressurização é realizada até à pressão ambiente. Estes autores concluíram que quanto maior a pressão de operação dos separadores, menor a perda de extrato por arraste. No experimento de bancada Cin. 1, 3,1 % do extrato foi perdido na etapa de despressurização, sendo posteriormente recuperado em coluna de adsorção. Já na Cin. 3, base para o estudo de aumento de escala, o extrato perdido com a corrente de solvente não foi recuperado em coluna de adsorção, e portanto, não foi contabilizado. Desta maneira, a eficiência de recuperação dos separadores, discutido mais adiante na seção 4.1.6, também pode ter

influência sobre o rendimento superior do equipamento piloto quando comparado ao de laboratório. DEL VALLE et al. (2004) e KOTNIK et al. (2007) estudaram SFE em escala piloto utilizando um e dois separadores, conectados em série, respectivamente. Ao utilizar três separadores, a eficiência na recuperação do extrato no presente estudo pode ter sido aumentada.

Um estudo mais aprofundado dos fatores apresentados é necessário a fim de determinar quais deles influenciam o processo SFE, e em que magnitude, de forma que no equipamento piloto o rendimento seja maior do que nos equipamentos de laboratório, resultado este que foi contrário a dados da literatura (DEL VALLE et al., 2004; DEL VALLE et al., 2005; KOTNIK et al., 2007). DEL VALLE et al. (2004) e KOTNIK et al. (2007) utilizaram critérios de aumento de escala baseados em modelos matemáticos, e DEL VALLE et al. (2004) sugeriram que um critério simples deve ser analisado com cautela devido aos diversos fenômenos envolvidos em processos SFE, os quais seriam abrangidos apenas por critérios mais elaborados, propostos por modelos complexos. O critério utilizado no presente estudo, de natureza mais simples e de mais fácil aplicação, no entanto, mostrou-se mais eficiente do que os modelos complexos propostos na literatura, sendo que o maior rendimento alcançado está de acordo com o esperado para processos industriais, segundo os fabricantes de equipamentos.

O fato da OEC de escala de laboratório ter sido reproduzida com sucesso em escala piloto indica que a manutenção da proporção S/F é um critério eficiente para a reprodução de curvas cinéticas em escalas diferentes. No entanto, algum outro parâmetro, possivelmente a velocidade intersticial do solvente, também influencia o processo, aumentando o rendimento com o aumento da escala de operação. Mesmo assim, os resultados encontrados no presente estudo são importantes uma vez que o critério de aumento de escala estudado permite simplificar o estudo do processo SFE pela possibilidade de prever o comportamento de um processo industrial a partir de dados de laboratório utilizando cálculos simples e poucos dados experimentais. A fim de validar este estudo, o mesmo foi estendido a outras matérias-primas.

4.1.6. Estudo da Etapa de Separação

Uma das vantagens do processo SFE quando comparado a métodos tradicionais de extração é a possibilidade de fracionamento dos extratos, a fim de obter frações enriquecidas em diferentes classes de compostos. Uma das maneiras de se atingir este objetivo é a utilização de separação fracionada do extrato logo após a saída do extrator, sem a necessidade de adicionar operações unitárias ao processo.

A Figura 4.10 apresenta os rendimentos para cada um dos separadores ao longo da extração no equipamento piloto (Cin. 4). O rendimento total da extração foi de 15,1 % (b.s.); em S_1 foi recuperado 48,9 % do total de extrato, em S_2 50,7 % e em S_3 0,5 %.

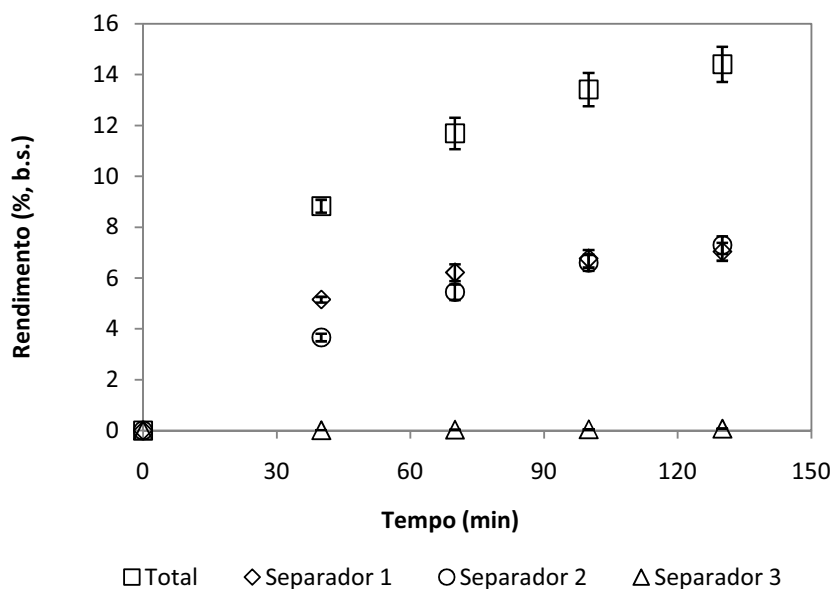


Figura 4.10. Rendimentos dos separadores obtidos no equipamento piloto para extração do cravo-da-índia a 313 K/15 MPa (Cin. 4) e separadores operando a 313 K/8MPa (S_1), 303 K/5 MPa (S_2) e 293 K/3 MPa (S_3).

Dois tipos de medida de solubilidade estão disponíveis na literatura: para sistema pseudo-ternário e para sistema pseudo-binário. Além disso, dados de rendimento global podem ser utilizados como indicativo de solubilidade do sistema pseudo-ternário, apesar de não constituírem medida deste parâmetro (RODRIGUES et al., 2003; SOUSA et al., 2005).

Para a seleção das melhores condições de operação (temperatura e pressão) da etapa de extração, as informações relativas à solubilidade para o sistema pseudo-ternário e ao rendimento global são as mais úteis, uma vez que para estes sistemas as interações entre estrutura celulósica da matéria-prima e extrato são levadas em consideração.

Como a etapa de separação (precipitação) consiste no fenômeno inverso da etapa de extração (solubilização), um erro comum seria tentar abordar o comportamento desta etapa comparando-o com o da etapa de extração. Ao observar as isotermas de rendimento global para o extrato de cravo (Figura 4.1), nota-se que os rendimentos para as condições de 313 K/15 MPa (mesma condição de extração no equipamento piloto) e 313 K/8 MPa (mesma condição em S_1 no equipamento piloto) foram 17,8 % e 16,2 %, respectivamente, o que representa uma redução de 9 % no rendimento global. Já no equipamento piloto houve precipitação de 48,9 % do extrato em S_1 quando as condições às quais estavam submetidas a mistura de soluto e solvente foram modificadas de 313 K/15 MPa (no extrator) para 313 K/8 MPa (em S_1). Portanto, nota-se que apesar de os dados de rendimento global serem extremamente úteis para a otimização da etapa de extração, quando se considera a etapa de separação, eles podem predizer qualitativamente o seu comportamento, porém não podem ser utilizados para predizê-lo quantitativamente. Isto se deve aos diferentes sistemas envolvidos em cada etapa, sistema pseudo-ternário e pseudo-binário para etapas de extração e separação, respectivamente.

A abordagem correta para o estudo da etapa de separação consiste em considerá-la como sistema pseudo-binário. Dados de literatura reportando equilíbrio de fases são extremamente úteis à etapa de separação, ainda que o comportamento hidrodinâmico do processo necessite ser considerado (BRUNNER, 1994). SOUZA et al. (2004) estudaram o equilíbrio de fases de óleo de cravo + CO_2 , com temperaturas variando entre 303 e 328 K e frações molares de CO_2 variando entre 0,5197 e 0,9972. De acordo com estes autores, a 313 K/8,06 MPa, a solubilidade do óleo de cravo em CO_2 supercrítico é de $1,10 \times 10^{-2}$ kg extrato/kg CO_2 , o que representa uma diminuição de 82 % em relação à concentração de extrato no solvente na saída do extrator durante a etapa CER determinado na seção 4.1.3 ($6,12 \times 10^{-2}$ kg extrato/kg CO_2). No entanto, observou-se precipitação de apenas 58,3 % do extrato em S_1 a 40 min de processo, tempo este dentro do período CER (46 min,

determinado para Cin. 3). Considerando que o estudo de SOUZA et al. (2004) foi realizado utilizando o sistema real óleo de cravo + CO₂, a quantidade de extrato precipitada em S₁ está abaixo do esperado. Mesmo assim, a predição utilizando os dados de equilíbrio de fases foi melhor do que aquela realizada utilizando dados de rendimento global, o que reforça a afirmação de que os sistemas pseudo-binário e pseudo-ternário devem ser avaliados, preferencialmente, para otimização das etapas de separação e extração, respectivamente.

Uma possível explicação para o rendimento em S₁ abaixo do predito pelos dados de equilíbrio de fases é o arraste mecânico do extrato pela corrente de solvente, fator este relacionado à hidrodinâmica do processo. Por outro lado, pode ter ocorrido uma separação mais complexa dentro do separador. O separador possui volume interno de 1 L, sendo que o seu sistema de aquecimento consiste em uma manta elétrica envolvendo o seu corpo, e o monitoramento de sua temperatura é realizado por um termopar inserido na parede do separador. Desta maneira, é possível que haja um perfil de temperatura não homogêneo no interior do separador, o que não seria detectado pelo termopar. Além do mais, o controle de pressão nos separadores é realizado manualmente, e a escala dos manômetros não possibilita precisão de leitura maior do que 0,5 MPa. Observando as curvas de equilíbrio de fases reportadas por SOUZA et al. (2004), nota-se que apesar de a 313 K/8 MPa o sistema apresentar uma separação de fases comum entre líquido e vapor, para a temperatura de 308 K, nesta mesma pressão, aparece uma região de equilíbrio líquido-líquido-vapor, para uma variação de apenas 5 K. Portanto, é possível que um perfil de temperatura não homogêneo e pressão localizada na região de 7,5-8,5 MPa no separador resulte em um equilíbrio de três fases dentro do mesmo. Desta maneira, as diferentes composições das fases em equilíbrio poderiam ser responsáveis pelo comportamento diferente do esperado no separador.

CHENG et al. (2000) reportaram 90 % de redução da solubilidade do eugenol em CO₂ para aumento de temperatura de 308 para 318 K por volta de 8,4 MPa. Portanto, pequenas variações de temperatura dentro do separador podem causar grande variação de solubilidade, reforçando a hipótese de que o perfil de temperatura é o responsável pelo rendimento abaixo do esperado em S₁. Outro ponto a se notar é que apesar do eugenol ser o principal composto do extrato de cravo, representando mais de 70 % de sua composição,

quando se compara a solubilidade do sistema eugenol + CO₂ (CHENG et al., 2000) com óleo de cravo + CO₂ (SOUZA et al., 2004), fica claro que as interações entre os compostos presentes no extrato influenciam o comportamento do equilíbrio de fases da mistura, sendo que até mesmo aparece uma fase líquida a mais para o sistema óleo de cravo + CO₂. Sendo assim, mais estudos reportando dados de equilíbrio de fases para sistemas de extratos complexos obtidos a partir de matrizes vegetais são de grande interesse para o desenvolvimento da etapa de separação do processo SFE.

Segundo SOUZA et al. (2004) e TAKEUCHI et al. (2008), na fase pesada recuperada a 313 K/8 MPa, em torno de 35 % (m/m) seria de CO₂. Este fato foi qualitativamente confirmado, uma vez que o óleo de cravo recuperado em S₁ apresentou CO₂ dissolvido no mesmo, embora não se tenha quantificado o CO₂.

O rendimento em S₃ foi mínimo, representando apenas 0,5 % do total de extrato. Segundo SOUZA et al. (2004), a 303 K/5 MPa (condições operacionais de S₂), todo o extrato deveria ser precipitado. No estudo de TAKEUCHI et al. (2008), foi predito em torno de 0,1 % de perda de extrato de cravo para um separador operando sob estas condições. O valor obtido experimentalmente no equipamento piloto foi um pouco acima do valor predito por TAKEUCHI et al. (2008) e SOUZA et al. (2004), embora próximo, o que provavelmente se deve ao arraste mecânico do extrato pela corrente de solvente. Também é importante notar que 0,5 % de rendimento em S₃ foi um valor muito abaixo dos 3,11 % de extrato perdidos na determinação da OEC Cin. 1, quando foi utilizada uma coluna de adsorção como etapa de separação adicional. Isto indica que a condição de operação de S₂ (303 K/5 MPa) foi eficiente para separar praticamente todo o extrato do CO₂. Em escala industrial, quanto maior a pressão utilizada no separador, menor o custo com recompressão do solvente para utilização em reciclo, ainda que as perdas de CO₂ na fase de extrato aumentem com a pressão, e devam ser avaliadas dentro de um estudo de custo (TAKEUCHI et al., 2008).

Para avaliar o efeito do arraste mecânico do extrato na corrente de solvente, pode-se utilizar as informações das cinéticas Cin. 14 e Cin. 15, que foram determinadas com diferentes vazões (Figura 4.11). O rendimento em S₂ foi maior para a Cin. 15 do que para a Cin. 14. Além disso, na Cin. 14, de menor vazão, não foi coletado extrato em S₃. Já na Cin.

15, por volta de 2 % do extrato total foi recuperado em S_3 . Isto indica que com o aumento da vazão, há aumento de arraste mecânico dos compostos do extrato pela corrente de CO_2 . Desta maneira, a hipótese levantada sobre o rendimento ligeiramente superior para os extratos recuperados no equipamento piloto quando comparados aos extratos obtidos no equipamento de laboratório, devido à maior vazão absoluta empregada, discutida da seção 4.1.5, ganha força. Segundo CATCHPOLE (2010), a fim de diminuir este efeito, o volume dos separadores deveria ser aumentado.

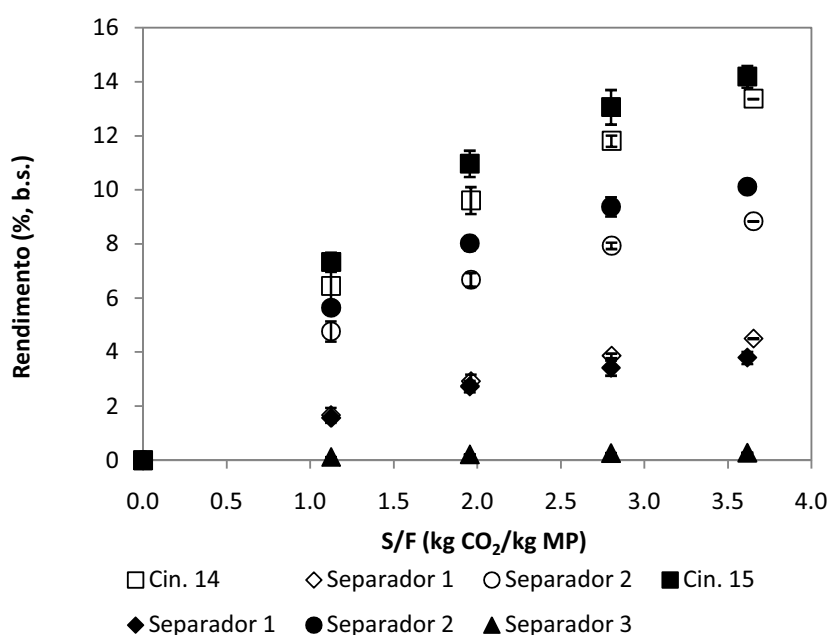


Figura 4.11. Rendimentos obtidos nos separadores ao longo das cinéticas determinadas com diferentes vazões a 313 K/15 MPa, e separadores operando a 308 K/9 MPa (S_1), 303 K/5 MPa (S_2) e 293 K/3 MPa (S_3).

As condições de separação utilizadas para a Cin. 14 e a Cin. 15 também foram diferentes das condições de separação da Cin. 4. Ao se alterar as condições em S_1 de 313 K/8 MPa (Cin. 4) para 308 K/9 MPa (Cin. 14 e Cin. 15), o rendimento em S_1 diminuiu de 48,9 % para aproximadamente 30 %. Diferentes condições de separação podem ser testadas a fim de concentrar em um dos separadores os compostos de interesse.

A Figura 4.12 apresenta as amostras de extrato de cravo-da-índia obtidas durante o ensaio Cin. 4. Pode-se observar que as amostras obtidas em S_2 apresentam coloração mais clara, amarela transparente, do que aquelas obtidas em S_1 , de coloração amarela amarronzada. A diferença é mais acentuada até 70 min de extração; com o decorrer da extração a coloração das amostras coletadas em ambos os separadores vai ficando mais escura.

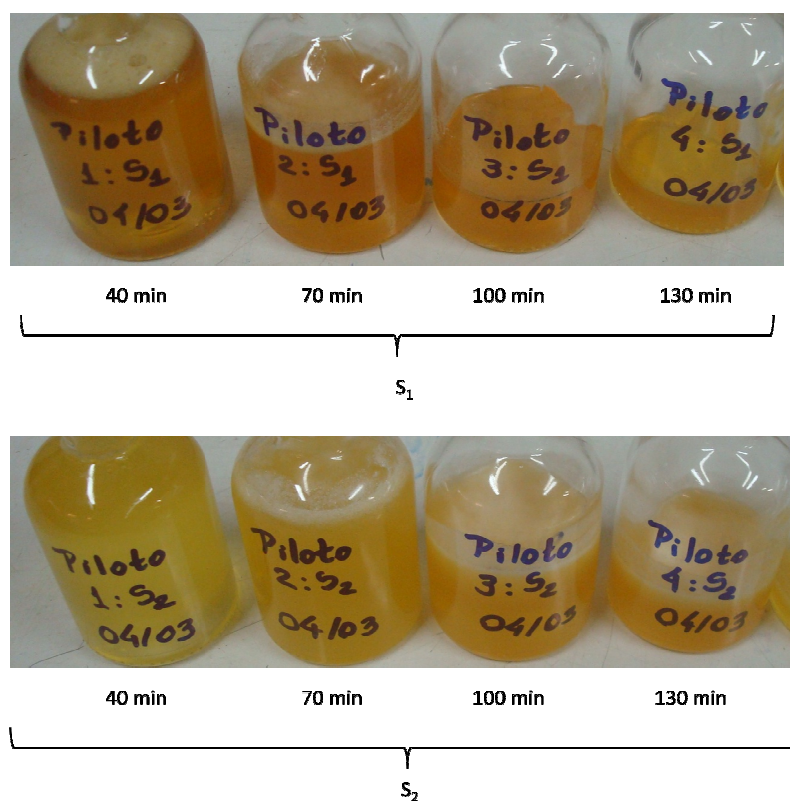


Figura 4.12. Extratos de cravo obtidos ao longo da Cin. 4.

Óleo de cravo de coloração amarela clara tem preço de comercialização superior ao do óleo de coloração mais escura (LIBERTY NATURAL, 2010). Sendo assim, extratos coletados sob a mesma condição de extração, mas sob diferentes condições de separação, podem ser fracionados em dois ou mais produtos comercialmente diferentes.

O estudo da etapa de separação é complexo, e deve ser considerado como parte importante na otimização do processo SFE, uma vez que além de ser um fator determinante sobre a proporção de recuperação do soluto obtido na etapa de extração, permite a obtenção

de produtos diferentes. Esta etapa deve ser estudada e otimizada de maneira independente da etapa de extração, já que devido aos diferentes sistemas envolvidos, as etapas de extração e separação se comportam de maneira diferente.

4.1.7. Composição Química dos Extratos Obtidos nos Separadores

O primeiro passo na identificação da composição química dos extratos obtidos nos separadores foi a realização de uma análise por cromatografia gasosa (CG) das frações coletadas ao longo da Cin. 4 (Tabela 4.10). Os compostos mais voláteis (α -humuleno e β -cariofileno) foram precipitados em maior quantidade em S₂ do que em S₁. No entanto, estas diferenças na composição não justificam as diferentes colorações dos extratos obtidos nos separadores (Figura 4.12) com base na quantidade presente dos compostos majoritários. Portanto, outros compostos não identificados devem ser os responsáveis pelas diferentes colorações das amostras.

Tabela 4.10. Composição química por CG (% m/m) dos extratos de cravo obtidos no experimento cinético realizado no equipamento piloto (Cin. 4).

Tempo (min)	Separador	Eugenol	Acetato de eugenila	β -cariofileno	α -humuleno	Total
40	S ₁	68,07	14,92	8,33	1,37	92,69
	S ₂	67,81	13,49	12,25	1,93	95,48
70	S ₁	71,12	13,60	7,02	1,16	92,89
	S ₂	66,05	12,61	8,50	1,37	88,52
100	S ₁	70,87	12,24	6,58	1,08	90,77
	S ₂	66,45	11,74	7,35	1,19	86,73
130	S ₁	72,74	11,55	6,40	1,06	91,75
	S ₂	71,55	11,45	7,11	1,15	91,27

Foi realizada ainda análise por cromatografia em camada delgada (CCD) a fim de reunir mais informações sobre os diferentes extratos recuperados nos separadores. A Figura 4.13 apresenta a placa de CCD após a revelação com anisaldeído. O retângulo 2 corresponde aos padrões α -humuleno e β -cariofileno. As demais bandas reveladas para estes padrões representam contaminações e/ou degradações dos mesmos.

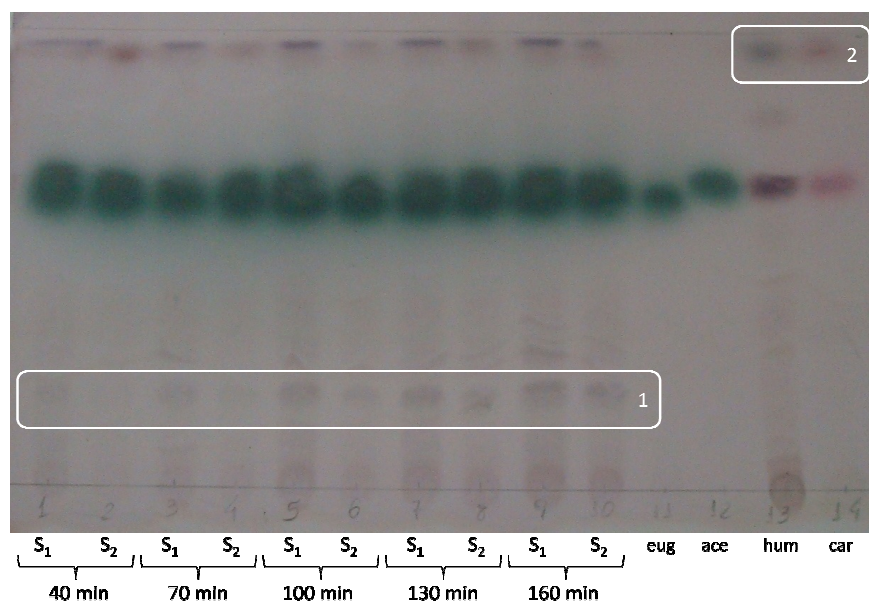


Figura 4.13. Placa de cromatografia em camada delgada dos extratos de cravo obtidos no equipamento piloto (Cin. 4) e padrões: eugenol (eug), acetato de eugenila (ace), α -humuleno (hum) e β -cariofileno (car).

Observa-se no retângulo 1 a presença de um composto mais pesado e/ou polar em quase todas as amostras, excetuando-se 40 min/S₂ e 70 min/S₂. Estas bandas podem ser melhor observadas na Figura 4.14, que apresenta a mesma placa sob luz UV a 365 nm antes da revelação com anisaldeído. Nesta figura observa-se com mais nitidez que o composto destacado no retângulo 1 não está presente na amostra 40 min/S₂, e está presente em pouquíssima quantidade na amostra 70 min/S₂, sendo que a sua concentração vai aumentando nas amostras coletadas em S₂ com o transcorrer da extração. Quanto às amostras coletadas em S₁, este composto está presente em todas elas, e sua concentração também aumenta ao longo do tempo. Mesmo assim, sua concentração em S₁ é sempre superior à sua concentração em S₂.

Comparando-se as informações obtidas pela análise por CCD com a coloração das amostras extraídas (Figura 4.12), parece haver uma relação entre a presença do composto destacado no retângulo 1 e a coloração mais escura do óleo. Segundo WAGNER e BLADT (2001), estas bandas fluorescentes poderiam indicar a presença de flavonóides nas amostras, no entanto, nada se pode afirmar sem análise com o reagente apropriado para a

detecção de flavonóides. Por serem compostos mais pesados, é comum em SFE que os flavonóides sejam extraídos mais tardiamente no processo, e concentrados no primeiro separador, como foi verificado no presente estudo, por exemplo, para o cidrão (ver seção 4.4.4).

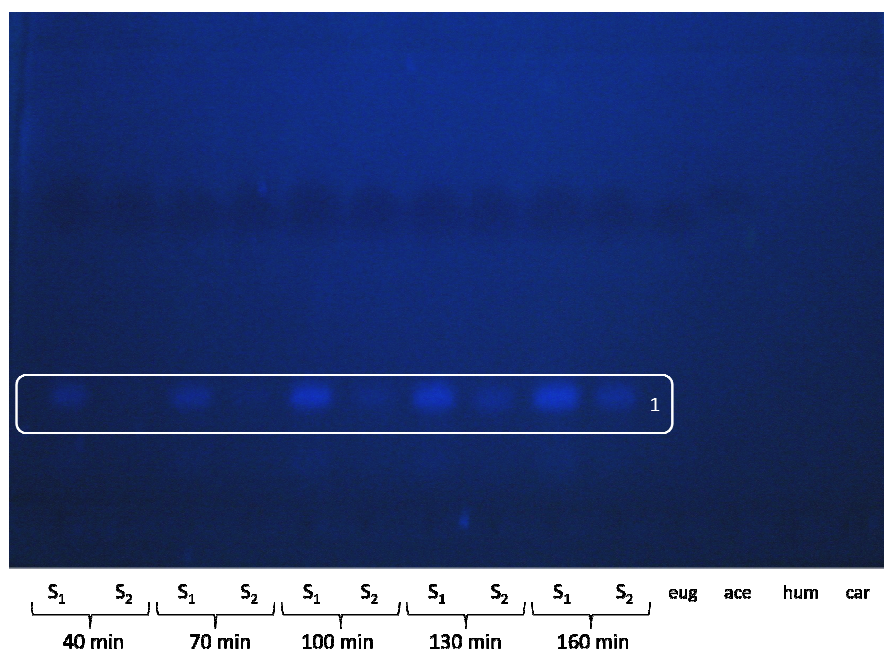


Figura 4.14. Placa de cromatografia em camada delgada dos extratos de cravo obtidos no equipamento piloto (Cin. 4) sob UV a 365 nm e padrões: eugenol (eug), acetato de eugenila (ace), α -humuleno (hum) e β -cariofileno (car).

As condições de separação ainda podem ser otimizadas a fim de promover o fracionamento do extrato de acordo com características físico-químicas desejadas para as amostras. Segundo REVERCHON e MARRONE (1997) e DELLA PORTA et al. (1998), para processamento de cravo a 323 K/9 MPa com dois separadores em série, operando a 263 K/9 MPa e 283 K/1,5 MPa, é possível separar parafinas co-extraídas (S₁) do óleo volátil (S₂) sem perdas de extrato. No equipamento piloto, o estudo utilizando estas temperaturas nos separadores não pôde ser realizado, uma vez que estes não podem ser resfriados utilizando a configuração original do equipamento. Além disso, um separador operando a 1,5 MPa não é aconselhável industrialmente, já que os gastos energéticos com

recompressão do solvente para reciclo seriam muito elevados. Desta maneira, faz-se importante a otimização da etapa de separação, uma vez que esta determina a qualidade do produto.

4.1.8. Análise Econômica

Na Figura 4.15 e Figura 4.16 estão apresentadas as estimativas de custo de manufatura (COM) do cravo-da-índia baseadas na Cin. 4 e Cin. 15, respectivamente. Uma vez que de Junho de 2009 a Junho de 2010 o custo do cravo variou entre US\$ 2,54 e 3,51/kg (SEAGRI, 2010), foram realizadas estimativas para o maior custo de matéria-prima. Este representa o cenário mais pessimista, ou seja, o COM preliminar estimado tende apenas a diminuir conforme se aumenta a precisão da estimativa. A linha pontilhada representa o preço de comercialização do extrato supercrítico de cravo no mercado internacional (LIBERTY NATURAL, 2010). Já o preço do óleo volátil obtido por arraste a vapor é um pouco mais barato, podendo variar de US\$ 26,00 a 86,00/kg (LIBERTY NATURAL, 2010), dependendo da origem da matéria-prima e características físico-químicas do produto.

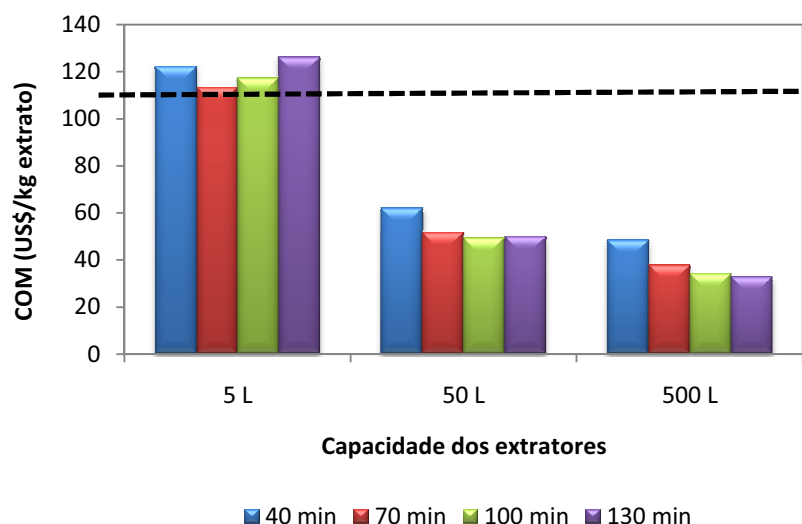


Figura 4.15. Estimativa de custo de manufatura (COM) para o cravo-da-índia (Cin. 4); a linha pontilhada representa o preço de comercialização do extrato supercrítico de cravo no mercado internacional.

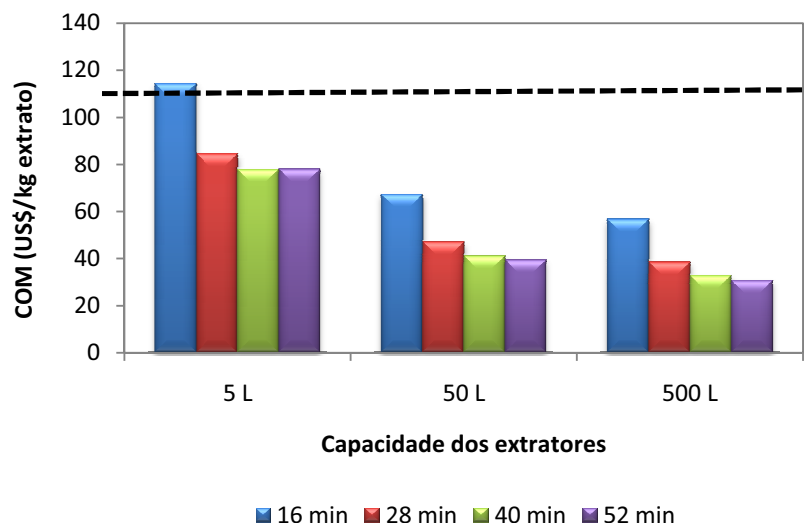


Figura 4.16. Estimativa de custo de manufatura (COM) para o cravo-da-índia (Cin. 15) ; a linha pontilhada representa o preço de comercialização do extrato supercrítico de cravo no mercado internacional.

Observando a Figura 4.15, considerando uma planta processando apenas cravo-da-índia, a operação da unidade de 5 L para comercialização do produto é economicamente inviável. Porém quando se aumenta a escala para as unidades de 50 L e 500 L o processo passa a ser economicamente viável. Nota-se também que ao se aumentar a vazão de solvente, diminuindo assim o tempo de processo, a viabilidade econômica do processo melhora (Figura 4.16).

Os demais parâmetros econômicos avaliados estão apresentados na Tabela 4.11 e Tabela 4.12. Com o aumento da escala, o custo com matéria-prima aumenta, diluindo os demais. O custo de investimento não é o predominante; para a maior unidade, ele fica abaixo dos US\$ 2,00/kg de produto, em acordo com dados da literatura (BRUNNER, 2005; PERRUT, 2007). Também é interessante notar que tanto para a unidade de 50 L quanto para a de 500 L o COM e o tempo de retorno são viáveis. PRADO (2009) observou tendência semelhante, de grande diminuição do COM para aumento de escala até 100 L, e com posterior redução no COM cada vez menor com o aumento da capacidade da planta. Portanto, devido ao menor custo de investimento necessário para a unidade de 50 L (US\$

300.000,00) do que para a de 500 L (US\$ 1.150.000,00), esta pode ser uma boa alternativa para um primeiro investimento em SFE no Brasil.

Avaliando juntamente os dados de rendimento, composição química e análise econômica, o tempo de ciclo pode ser melhor estimado. A composição química dos extratos revelou-se adequada até os 200 min de processo (seção 4.1.4). Em relação ao extrato obtido nos separadores em escala piloto, não houve diferença significativa na composição química (seção 4.1.7). Pela avaliação econômica, 130 min de processo para a Cin. 4 e 52 min para a Cin. 15 são os tempos de ciclo com menor COM, os quais estão localizados entre o período CER e FER do processo. Portanto, pode-se concluir que para SFE de cravo a 313 K/15 MPa, 52 min e S/F de 3,6 representam a melhor relação entre custo, rendimento e qualidade do produto. Ainda, vale ressaltar que pelas colorações diferenciadas apresentadas pelos produtos nos diferentes separadores (seção 4.1.6), o preço de comercialização dos produtos pode variar.

Uma alternativa para a obtenção de compostos bioativos, muitas vezes, é a síntese em laboratório. No entanto, é importante lembrar que extratos naturais não competem com produtos sintéticos em relação ao custo. Eles competem com os produtos sintéticos porque foram elaborados a partir de uma fonte natural, da qual podem se aproximar muito em termos sensoriais (MEIRELES, 2003). Ainda, este caráter natural os diferencia dos produtos sintéticos no mercado, uma vez que a cada dia mais pessoas estão em busca de um estilo de vida mais saudável, trocando os “químicos” pelos “naturais” (PERRUT, 2007).

Tabela 4.11. Análise econômica da produção de extrato de cravo-da-índia por SFE baseado na Cin. 4.

Tempo (min)	Produtividade (kg/ano)				Custo de operação (US\$/ano)	COM (US\$/kg extrato)	CRM (%)	COL (%)	FCI (%)	CQC (%)	CUT (%)	Retorno (anos)
	S ₁	S ₂	S ₃	Total								
5 L												
40	889	631	3	1523	186.000,00	122,13	35,86	39,16	18,86	5,87	0,25	-
70	793	695	4	1492	169.000,00	113,27	29,25	43,18	20,80	6,48	0,29	18,45
100	683	670	3	1356	159.000,00	117,26	24,70	45,95	22,14	6,89	0,32	35,89
130	589	611	6	1206	152.000,00	126,04	21,38	47,97	23,12	7,20	0,34	-
50 L												
40	8887	6315	26	15228	945.000,00	62,06	70,62	15,42	11,14	2,31	0,50	1,18
70	7927	6948	39	14914	771.000,00	51,70	63,98	18,89	13,65	2,83	0,64	0,98
100	6834	6701	28	13563	669.000,00	49,33	58,49	21,76	15,73	3,26	0,76	1,01
130	5894	6108	63	12065	603.000,00	49,98	53,86	24,17	17,47	3,63	0,86	1,12
500 L												
40	88871	63150	260	152281	7.374.000,00	48,42	90,49	2,96	5,47	0,44	0,64	0,43
70	79265	69478	391	149134	5.639.000,00	37,81	87,51	3,88	7,16	0,58	0,88	0,36
100	68343	67009	276	135628	4.621.000,00	34,07	84,72	4,73	8,73	0,71	1,10	0,36
130	58937	61083	629	120649	3.952.000,00	32,76	82,12	5,53	10,21	0,83	1,32	0,38

COM: custo de manufatura; CRM: custo de matéria-prima; COL: custo de mão-de-obra; FCI: custo de investimento; CQC: custo com controle de qualidade; CUT: custo de utilidades.

Tabela 4.12. Análise econômica da produção de extrato de cravo-da-índia por SFE baseado na Cin. 15.

Tempo (min)	Rendimento (kg/ano)				Custo de operação (US\$/ano)	COM (US\$/kg extrato)	CRM (%)	COL (%)	FCI (%)	CQC (%)	CUT (%)	Retorno (anos)	
	S ₁	S ₂	S ₃	Total									
5 L													
16	415	1427	109	1951	223.000,00		114,30	46,32	32,69	15,75	4,90	0,34	30,22
28	607	1784	49	2440	206.000,00		84,43	41,86	35,32	17,02	5,30	0,50	3,47
40	653	1790	52	2495	194.000,00		77,76	38,22	37,53	18,08	5,63	0,56	2,85
52	634	1694	47	2375	185.000,00		77,89	35,14	39,35	18,96	5,90	0,64	2,95
50 L													
16	4153	14271	1091	19515	1.313.000,00		67,28	78,64	11,10	8,02	1,67	0,57	1,10
28	6072	17835	489	24396	1.146.000,00		46,97	75,30	12,71	9,18	1,91	0,90	0,61
40	6534	17899	516	24949	1.026.000,00		41,12	72,34	14,21	10,27	2,13	1,05	0,53
52	6344	16938	468	23750	935.000,00		39,37	69,57	15,58	11,26	2,34	1,26	0,54
500 L													
26	41525	142706	10906	195137	11.054.000,00		56,65	93,40	1,98	3,65	0,30	0,68	0,44
28	60724	178352	4893	243969	9.391.000,00		38,49	91,93	2,33	4,30	0,35	1,10	0,25
40	65339	178986	5156	249481	8.182.000,00		32,80	90,67	2,67	4,93	0,40	1,32	0,22
52	63437	169383	4682	237502	7.279.000,00		30,65	89,38	3,00	5,54	0,45	1,62	0,22

COM: custo de manufatura; CRM: custo de matéria-prima; COL: custo de mão-de-obra; FCI: custo de investimento; CQC: custo com controle de qualidade; CUT: custo de utilidades.

4.2. Gengibre

A caracterização da matéria-prima e os dados dos experimentos realizados com o gengibre estão apresentados na Tabela 4.13.

4.2.1. Rendimento Global

A Figura 4.17 apresenta as isotermas de rendimento global do gengibre. O X_0 variou pouco entre as condições de extração estudadas, de 2,16 % (313 K/20 MPa) a 2,78 % (323 K/30 MPa). Estes resultados estão em acordo com os obtidos por ZANCAN et al. (2002), de 2,10-2,65 % a 298-308 K/20-25 MPa e por MARTÍNEZ et al. (2003), de 2,0-3,0 % a 293-313 K/15-25MPa.

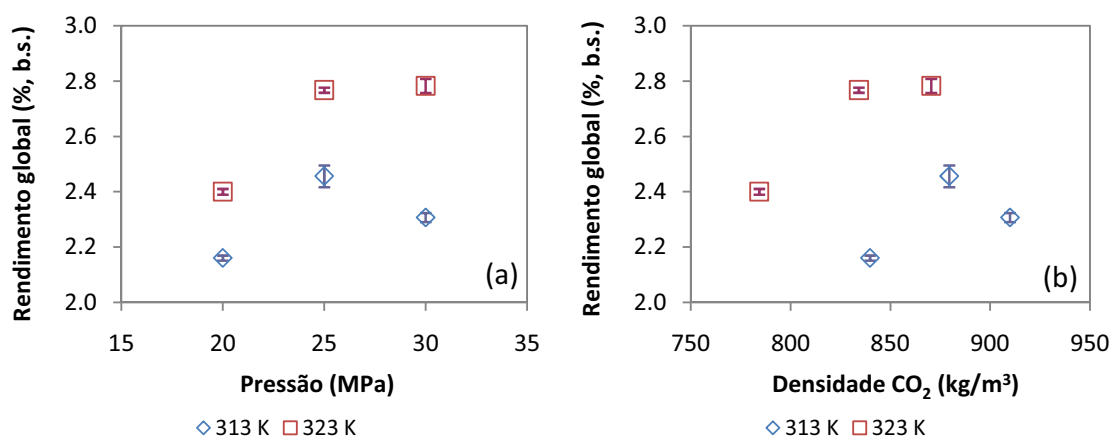


Figura 4.17. Isotermas de rendimento global do gengibre em função da pressão (a) e da densidade do solvente (b).

Tabela 4.13. Caracterização da matéria-prima e dados dos experimentos realizados com gengibre.

	Rendimento global		Cinética de extração	Aumento de escala
	Estabilidade	X_0 , S/F = 50 ^a	Cin. 5	Cin. 6
<i>Caracterização da matéria-prima (MP)</i>				
Lote	g1	g2	g3	g3
Umidade (%)	-	$6,9 \pm 0,1$	$8,3 \pm 0,7$	$8,3 \pm 0,7$
d_{mg} (m)	$7,27 \times 10^{-4}$	$7,89 \times 10^{-4}$	$7,55 \times 10^{-4}$	$7,55 \times 10^{-4}$
ρ_r (kg/m ³) ^b	1524 ± 19	1474 ± 22	1477 ± 18	1477 ± 18
<i>Dados dos experimentos</i>				
Unidade de Extração	SFE-II	SFE-I	SFE-II	Piloto
Massa MP (g)	4,69 - 55,17	$10,06 \pm 0,02$	$149,97 \pm 0,01$	2515 ± 1
ρ_a (kg/m ³)	714	534 ± 11	728 ± 1	617 ± 7
Porosidade	0,532	$0,64 \pm 0,02$	$0,507 \pm 0,001$	$0,582 \pm 0,005$
H_b/d_b	0,63 - 1,05	$0,61 \pm 0,02$	$1,65 \pm 0,01$	$4,69 \pm 0,05$
Temperatura (K)	308	313 - 323	313	313
Pressão (MPa)	20	20 - 30	30	30
Q_{CO_2} (kg/s)	$(4,56 - 8,83) \times 10^{-5}$	$(7,0 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$(1,02 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$
S/F	27 - 29	$49,8 \pm 0,05$	$14,7 \pm 0,3$	$7,24 \pm 0,01$
Tempo (min)	50 - 285	120	360	180
t_{RES} (s)	66 - 409	150	931	1234
v (m/s)	0,04 - 0,15	0,08	0,04	0,20
Re	33 - 127	71 - 88	46	212

^a – rendimento global para S/F de 50; ^b – desvio padrão de 10 repetições; os demais valores referem-se a amplitudes de duplicatas; d_{mg} : diâmetro médio geométrico das partículas; ρ_r : densidade real das partículas; ρ_a : densidade aparente do leito; H_b/d_b : relação entre altura e diâmetro do leito; Q_{CO_2} : vazão de CO₂; S/F: razão solvente/matéria-prima (kg CO₂/kg matéria-prima); t_{RES} : tempo de residência do solvente; v : velocidade intersticial do solvente; Re: número de Reynolds.

O efeito da pressão de vapor do soluto apresentou-se predominante sobre o efeito da densidade do solvente no rendimento global, já que a isoterma de 323 K apresentou maiores rendimentos do que a isoterma de 313 K, mesmo com menor densidade do CO₂. Este resultado pode ser explicado pelo efeito da temperatura sobre a pressão de vapor do soluto; a altas pressões o aumento da temperatura implica em pequena diminuição de densidade do solvente, enquanto há aumento de pressão de vapor do soluto (BRUNNER, 2005), o que favorece a transferência de massa da matriz vegetal para o fluido supercrítico.

YONEI et al. (1995), avaliando o rendimento global de gengibre a 288-353 K/8-30 MPa, observaram maior influência da pressão do que da temperatura sobre o rendimento na região supercrítica, sendo a pressão de inversão determinada como 20 MPa. ROY et al. (1996), avaliando OECs de gengibre a 313-343 K/10,8-24,5 MPa, determinaram a pressão de inversão como 17,6 MPa. Uma vez que no presente estudo foram avaliadas pressões maiores ou iguais a 20 MPa, o fato da isoterma de 323 K ter apresentado rendimento superior ao da isoterma de 313 K está de acordo com o esperado a partir de dados da literatura. Por outro lado, MARTÍNEZ et al. (2003), trabalhando a 293-313 K/15-25 MPa, observaram aumento no rendimento tanto com a pressão quanto com a temperatura. LI et al. (2008), trabalhando com SFE de gengibre a 313-333 K/30-50 MPa encontraram maiores rendimentos a temperaturas menores, indicando como condição de processo de maior rendimento 313 K/30 MPa.

Em média, 5 % do extrato total ficou retido na coluna de adsorção. Para o cravo-da-índia, a perda de extrato na determinação do rendimento global foi de aproximadamente 10 %, tendo diminuído para 3,11 % no experimento cinético, e para 0,5 % no aumento de escala para o equipamento piloto (seção 4.1). Desta maneira, a tendência foi a diminuição da perda de extrato com a corrente de CO₂ conforme se aumentou a escala dos experimentos. O comportamento esperado para o extrato de gengibre é o mesmo, apesar de não terem sido realizados experimentos cinéticos para se determinar a perda de extrato de gengibre com a corrente de saída do solvente.

4.2.2. Composição Química dos Extratos Obtidos no Rendimento Global

Tanto o óleo volátil quanto a oleoresina do extrato de gengibre possuem aplicação industrial. No entanto, os gingeróis, presentes na oleoresina, se destacam por sua aplicação na indústria farmacêutica.

A Tabela 4.14 apresenta a composição química dos extratos de gengibre obtidos nos experimentos de rendimento global, recuperados no frasco de coleta (FC) e na coluna de adsorção (CA). Os compostos majoritários estão destacados. Os gingeróis não podem ser separados dos shogaóis na análise por CG, porque durante a análise, 100 % dos gingeróis são degradados a seus respectivos shogaóis e outros produtos de degradação devido às altas temperaturas empregadas. Desta maneira, todos os compostos identificados como 6-, 8- e 10-shogaol são na verdade a soma de 6-, 8- e 10-gingerol e 6-, 8- e 10-shogaol, respectivamente. Além disso, analisando cada padrão de gingerol individualmente, foi observado que durante a análise dois outros produtos de degradação são formados além de seus respectivos shogaóis. Os picos destes produtos de degradação podem coincidir com outros compostos identificados no extrato de gengibre, como a zingerona, o decanal e o composto não identificado pico 7 da Tabela 4.14. Devido aos produtos de degradação em comum para múltiplos gingeróis, além destes coincidirem com compostos naturalmente presentes no extrato, não é possível realizar a quantificação dos mesmos pelo método de curva padrão externa por CG.

Uma vez que os gingeróis são os principais compostos alvo na SFE de gengibre, o extrato perdido com a corrente de saída do solvente (e recuperado na coluna de adsorção) não possui maior valor agregado do que o extrato recuperado no frasco de coleta, visto que a concentração de gingeróis + shogaóis apresentou-se menor nos extratos recuperados na CA (12,2-19,5 %) do que nos recuperados no FC (20,1-28,5 %).

Tabela 4.14. Composição química por CG (% , área) dos extratos de gengibre recuperados no frasco de coleta (FC) e na coluna de adsorção (CA) obtidos nos experimentos de rendimento global.

Pico	Composto	Condições de extração											
		313 K/20 MPa		313 K/25 MPa		313 K/30 MPa		323 K/20 MPa		323 K/25 MPa		323 K/30 MPa	
		FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA
1	n.i.		0,47		0,38				0,56				0,42
2	α -pineno		2,78		1,85		3,72		4,32		0,64		5,00
3	canfeno		7,56		4,38		9,87		11,23		2,17		13,32
4	n.i.		0,49		0,39		0,54		0,56				0,74
5	metil heptanona		0,56		0,61		0,38		0,56		0,50		0,59
6	β -mirceno		0,89		1,40		0,91		0,89		0,81		1,38
7	n.i. ^b	0,29		0,27	0,43	0,29	0,42	0,25	0,40		0,49		0,46
8	sabineno		5,05		7,68		5,17		4,71		4,46		7,55
9	eucaliptol		5,86		7,30		5,50		5,99		5,45		8,10
10	n.i.		0,37		0,55		0,41				0,52		0,52
11	n.i.		0,90		1,09		0,86		0,88		1,00		1,02
12	borneol	0,44	0,88	0,39	1,11	0,38	1,02	0,54	0,95	0,41	0,82	0,43	1,08
13	α -terpineol	0,42	0,51	0,39	0,60	0,33	0,52	0,49	0,49	0,40	0,53	0,39	0,52
14	decanal ^a	1,14	0,48	1,05	0,55	1,23	0,82	0,98	0,79	0,83	1,02	0,93	0,63
15	β -citronelol	0,28	0,40	0,31	0,44	0,34	0,36	0,46		0,37		0,38	
16	n.i.							0,27					
17	n.i.	0,44	0,44	0,31	0,38			0,49	0,39	0,32	0,33	0,30	
18	2-undecanona	0,33		0,32	0,40			0,29		0,33	0,39	0,31	
19	eugenol	1,44	2,02	0,72	0,90	0,72	0,78	1,39	1,29	0,77	0,83	0,74	0,73
20	α -copaeno	0,26	0,47	0,26	0,65		0,44		0,38	0,30	0,67	0,25	0,54
21	β -elemeno	0,46	0,54	0,45	0,71	0,33	0,49	0,41	0,47	0,50	0,72	0,45	0,57
22	β -cariofileno		0,62										
23	alloaromadendreno	0,26		0,25						0,28		0,25	
24	β -cubebeno	0,33		0,32	0,40			0,30		0,36	0,38	0,33	
25	ar-curcumeno	8,25	7,19	8,21	8,18	7,00	5,46	7,57	5,28	8,90	8,04	8,30	5,66
26	cadineno	1,08	0,91	1,00	0,90	0,59	0,52	1,00	0,54	1,08	0,67	1,02	0,54
27	α -zingibereno	16,92	14,36	16,09	14,56	13,79	9,99	14,49	9,37	17,89	14,79	16,06	10,16

Tabela 4.14. Continuação.

Pico	Composto	Condições de extração											
		313 K/20 MPa		313 K/25 MPa		313 K/30 MPa		323 K/20 MPa		323 K/25 MPa		323 K/30 MPa	
		FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA
28	γ -cadineno	1,14	1,05	1,07	1,12	0,95	0,80	8,15	0,75	1,22	1,06	1,12	0,83
29	β -bisaboleno	8,05	6,66	7,64	6,87	6,55	4,78	3,99	4,65	8,33	6,90	7,64	4,86
30	n.i.	4,59	3,93	4,49	4,10	3,89	2,83		2,62	4,97	4,16	4,54	2,86
31	n.i.	0,31	0,40	0,44				0,42		0,49	0,40	0,43	
32	n.i.							0,26					
33	β -sesquifelandreno	9,65	8,55	9,51	8,30	8,32	5,85	8,86	5,52	10,43	8,92	9,58	5,77
34	n.i.				0,69								
35	n.i.	1,07	0,70	1,05		1,11	0,78	1,22	0,80	1,01	0,78	1,10	0,55
36	elemol	0,85	0,63	0,80	0,54	0,79	0,56	0,97	0,63	0,78	0,65	0,82	0,46
37	nerolidol	0,27						0,24		0,26		0,25	
38	aromadendreno,(+)-	0,62	0,45	0,58	0,38	0,63	0,44	0,71	0,51	0,57	0,45	0,62	0,36
39	β -farneseno	0,73	0,66	0,88	0,43	0,78	0,52	1,07	0,59	0,86	0,50	0,76	0,40
40	benzofenona								0,39			0,34	
41	widdrene	0,31	0,72	0,96		0,31	0,67	1,15	0,36	0,74	0,93		0,58
42	n.i.	0,32	0,46	0,67		0,32	0,41	0,81	0,42	0,53		0,31	
43	zingerona ^{a,b,c}	4,60	1,84	3,93	2,05	4,49	2,97	3,83	3,07	3,12	4,72	3,50	2,40
44	n.i.	1,20	0,84	1,10	0,69	1,31	0,85	1,44	0,97	1,10	0,81	1,19	0,68
45	n.i.	0,52	0,56	0,52		0,71	0,45	0,74	0,54	0,60		0,66	
46	n.i.	1,34	1,03	1,31	0,76	1,44	1,02	1,52	1,20	1,28	0,81	1,42	0,80
47	n.i.							0,31		0,25		0,26	
48	n.i.			0,25		0,31		0,38		0,28		0,31	
49	n.i.	0,46		0,47		0,58	0,39	0,51	0,39	0,44		0,48	
50	n.i.	1,24	0,88	1,28	0,90	1,85	1,35	1,53	1,31	1,30	0,90	1,50	1,03
51	n.i.			0,25		0,34		0,31				0,29	
52	n.i.						0,53	0,43	0,39	0,40			
53	n.i.	0,75	0,35	0,81		1,07		0,55	0,39	0,42		0,93	
54	n.i.	1,15	0,37	1,54	0,74	1,92	1,32	1,28	1,00	1,33	1,18	1,54	0,59
55	n.i.	0,88	0,56	0,78	0,39	0,84	0,52	0,94	0,68	0,74	0,55	0,80	0,43
56	n.i.							0,25					

Tabela 4.14. Continuação.

Pico	Composto	Condições de extração											
		313 K/20 MPa		313 K/25 MPa		313 K/30 MPa		323 K/20 MPa		323 K/25 MPa		323 K/30 MPa	
		FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA	FC	CA
57	n.i.	0,53	0,36	0,44		0,54	0,35	0,64	0,51	0,44	0,33	0,47	
58	n.i.	1,31	0,80	1,39	0,78	1,66	1,09	1,39	1,06	1,32	1,10	1,41	0,85
59	n.i.	0,99	0,53	1,46	0,84	1,84	1,26	1,14	0,90	1,24	0,78	1,46	0,76
60	n.i.	0,70	0,37	1,17	0,65	1,45	0,98	0,81	0,63	0,98	0,63	1,13	0,58
61	n.i.	0,92	0,60	0,81	0,41	0,97	0,55	1,14	0,82	0,66	0,62	0,72	0,50
62	n.i.	1,27	0,76	1,19	0,72	1,53	1,06	1,33	1,09	1,10	0,96	1,22	0,79
63	6-shogaol ^c	12,27	6,57	12,84	7,38	16,21	11,09	12,30	9,82	11,38	10,74	12,80	8,26
64	n.i.	0,94	0,56	0,85	0,49	1,06	0,70	1,00	0,79	0,78	0,50	0,87	0,52
65	n.i.			0,45		0,46	0,39	0,47		0,40		0,49	
66	n.i.		0,36		0,49		0,73		0,65			0,47	0,53
67	8-shogaol ^b	1,71	0,91	1,83	1,04	2,31	1,57	1,68	1,34	1,55	1,37	1,76	1,12
68	n.i.	1,69	1,02	1,60	0,95	1,98	1,32	1,78	1,44	1,46	1,25	1,60	1,01
69	n.i.	0,70	0,66	0,51		0,40		0,95	0,60	0,75	0,55	0,44	0,44
70	n.i.	0,45		0,30		0,39		0,35				0,31	
71	10-shogaol ^a	2,92	1,44	3,19	1,71	3,96	2,61	2,81	2,11	2,64	2,24	3,01	1,82
72	n.i.	1,22	0,71	1,31	0,73	1,72	1,12	1,42	1,03	1,13		1,31	0,72
Gingeróis + Shogaóis		21,90	12,23	22,88	12,78	28,50	19,51	22,76	17,78	20,08	16,66	23,05	14,42
Total não identificados		22,54	17,22	24,48	15,00	27,82	20,69	35,53	21,75	22,83	16,03	25,30	15,15

^a – produto de degradação do 10-gingerol; ^b – produto de degradação do 8-gingerol; ^c – produto de degradação do 6-gingerol; n.i. – composto não identificado.

Pode-se observar que os compostos mais voláteis, relativos aos primeiros picos da Tabela 4.14, estão presentes apenas nos extratos recuperados na CA. Já os compostos mais pesados encontram-se em maior concentração nos extratos recuperados no FC. Dentre as condições de extração analisadas (FC), os gingeróis (contabilizados como gingeróis + shogaóis na análise por CG), estão presentes em maior concentração (% , área) no extrato obtido a 313 K/30 MPa (28,50 %). Para as demais condições de extração, a concentração de gingeróis variou pouco, entre 20,08 % e 23,05 %. Outros compostos majoritários identificados foram: α -zingibereno (13,79-17,89 %), β -bisaboleno (3,99-13,30 %), β -sesquifelandreno (8,32-10,43 %), ar-curcumeno (7,00-8,90 %) e zingerona (3,12-4,60 %). Estes resultados são consistentes com os de RODRIGUES et al. (2002) e ZANCAN et al. (2002), ainda que ZANCAN et al. (2002) tenham analisado extratos recuperados ao longo de um experimento cinético, tendo obtido frações com maiores concentrações de gingeróis (até 90 % no período DC).

Já em relação ao extrato recuperado na CA, a concentração de gingeróis + shogaóis variou entre 12,23 % (313 K/10 MPa) e 19,51 % (313 K/30 MPa). Os compostos majoritários foram: α -zingibereno (9,37-14,79 %), β -bisaboleno (7,27-11,06 %), canfeno (2,17-9,87 %), β -sesquifelandreno (5,52-8,92 %), ar-curcumeno (5,28-8,18 %), eucaliptol (5,45-8,10 %) e sabineno (4,46-7,68 %). Estes resultados estão em acordo com os obtidos por ZANCAN et al. (2002).

TAVEIRA MAGALHÃES et al. (1997a) obtiveram óleo volátil de gengibre por hidrodestilação, encontrando como principais componentes α -zingibereno (16-33 %), citral (6-20 %), β -bisaboleno/ α -farneseno (7-14 %), β -sesquifelandreno (7-12 %) e β -felandreno/1,8-cineol (6-11 %). Estes componentes são os mesmos encontrados na fração volátil do extrato de gengibre obtidos neste trabalho por SFE (Tabela 4.14).

Devido à degradação dos gingeróis durante a análise por CG, a única informação precisa em termos de quantificação que se pode fornecer é o máximo possível de cada um dos gingeróis para os quais foi adquirido um padrão (6-, 8- e 10-gingerol e 6-shogaol). A Tabela 4.15 apresenta a máxima concentração possível de alguns compostos de interesse presentes no extrato. As máximas concentrações apresentadas não são proporcionais entre si, ou seja, apesar de uma maior concentração de 6-shogaol implicar necessariamente em

uma menor concentração de 6-gingerol, a proporção em que elas se complementam não é linear. Apesar de não poder ser confirmada na análise por CG, nota-se que há uma maior probabilidade de haver 6-gingerol em alta concentração nos extratos do que os demais compostos.

Tabela 4.15. Máxima concentração possível (% m/m) de compostos de interesse nos extratos de gengibre obtidos durante a determinação das isotermas de rendimento global.

Condições de Operação		10-gingerol	8-gingerol	6-gingerol	6-shogaol
Temperatura (K)	Pressão (MPa)				
313	20	11,29	10,19	68,64	5,73
	25	13,12	9,70	79,57	6,45
	30	11,91	7,16	70,14	5,90
323	20	11,54	8,84	73,32	6,08
	25	11,24	7,24	70,29	5,84
	30	11,65	7,22	71,24	5,97

Devido à dificuldade em se determinar precisamente por meio de CG a presença e concentração dos compostos de interesse nas amostras, foram realizadas análises por CCD para ajudar na identificação dos mesmos. A Figura 4.18 apresenta a primeira análise por CCD realizada para os extratos de gengibre. Bandas de coloração lilás, marrom e cinza podem ser observadas. As bandas de coloração lilás reveladas na extremidade superior da placa indicam a presença de terpenóides, como α -zingibereno, β -bisaboleno e sesquifelanfreno (WAGNER e BLADT, 2001), enquanto as bandas de coloração marrom caracterizam os gingeróis e shogaóis.

Pode-se observar na Figura 4.18 a presença de 10-, 8- e 6-gingerol (retângulo 1), assim como de 6-shogaol (retângulo 2). Diferentemente da análise por CG, em CCD foi possível separar os gingeróis dos shogaóis. No entanto, devido à alta concentração das amostras aplicadas na placa, e à baixa polaridade da fase móvel, a separação entre as bandas não foi suficiente para diferenciar os gingeróis entre si (retângulo 1), embora tenha sido possível comprovar sua presença no extrato. Desta maneira, foi realizada uma segunda

análise por CCD com menor concentração das amostras e padrões, e uma fase móvel mais polar a fim de obter melhor separação entre as bandas relativas aos gingeróis (Figura 4.19).

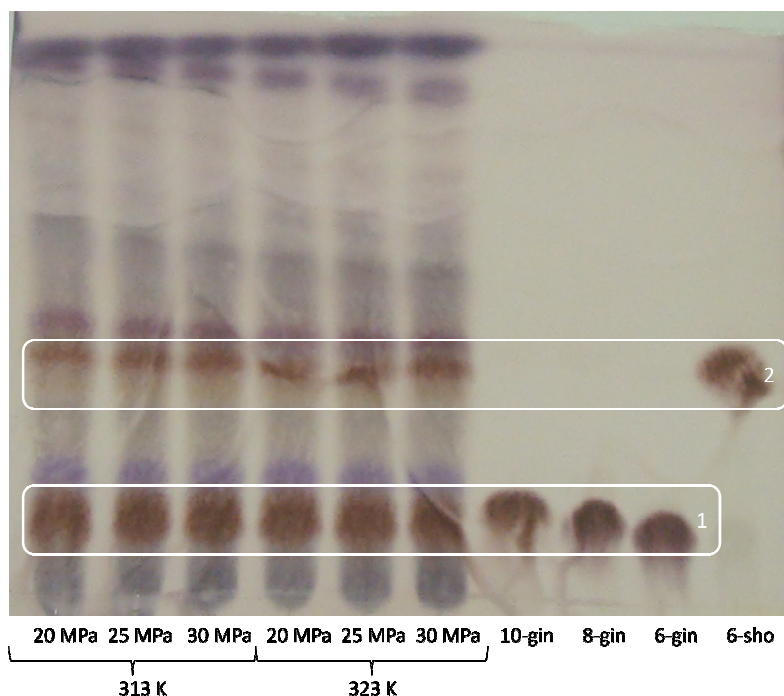


Figura 4.18. Placa de cromatografia em camada delgada dos extratos de gengibre obtidos na determinação das isotermas de rendimento global e padrões: 10-gingerol (10-gin), 8-gingerol (8-gin), 6-gingerol (6-gin) e 6-shogaol (6-sho).

Houve melhor separação entre as bandas da Figura 4.19 do que as da Figura 4.18 para os gingeróis. Dentre os gingeróis, o que está presente em maior quantidade é o 6-gingerol, seguido por 10-gingerol e finalmente 8-gingerol (retângulo 1). Já o 6-shogaol está presente em concentração notadamente inferior ao 6-gingerol (retângulo 2 comparado ao 1), confirmando assim a indicação da Tabela 4.15, de que a máxima concentração de 6-gingerol nos extratos era superior à de 6-shogaol. Comparando-se ainda a concentração das bandas identificadas na placa com as não identificadas, nota-se que as bandas relativas aos compostos identificados (retângulos 1 e 2) são mais intensas do que as demais, especialmente a banda relativa ao 6-gingerol. Desta maneira, pode-se afirmar que os

compostos de interesse do gengibre, os gingeróis, estão presentes em alta concentração nos extratos.

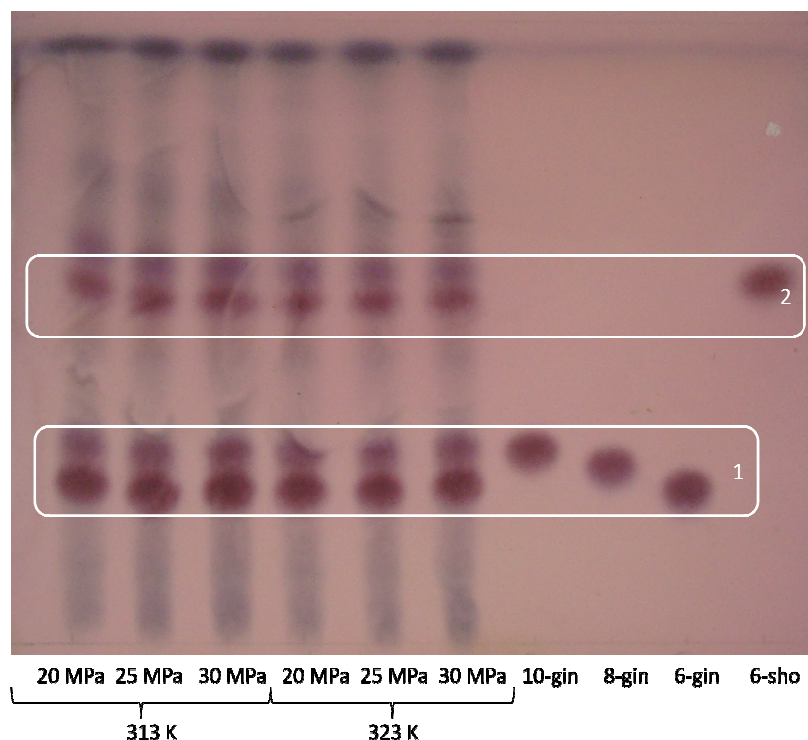


Figura 4.19. Placa de cromatografia em camada delgada dos extratos de gengibre obtidos do rendimento global com fase móvel otimizada e padrões: 10-gingerol (10-gin), 8-gingerol (8-gin), 6-gingerol (6-gin) e 6-shogaol (6-sho).

LI et al. (2008) realizaram análises de extrato de gengibre por CG-EM e HPLC. Estes autores obtiveram para o extrato a 313 K/30 MPa na análise por CG (% , área) 35 % de gingeróis, 33 % de sesquiterpenos e 9 % de sesquiterpenos oxigenados. Na análise por HPLC (% , m/m), observou-se que havia 39 % em massa de gingeróis, dos quais o 6-gingerol representou 50 %, seguido de 10-gingerol (25 %), 6-shogaol (14 %) e 8-gingerol (10 %). YONEI et al. (1995) reportaram 15 % em massa de 6-gingerol, e menos de 2 % de cada um dos demais gingeróis para extratos de gengibre obtidos a 313 K/24,6 MPa. Estas informações confirmam os resultados obtidos no presente estudo, de que embora não se possa determinar pelos métodos de CG e CCD a concentração em massa dos compostos de

interesse presentes no extrato de gengibre, pela combinação das análises pode-se afirmar que eles estão presentes em quantidades significativas.

Baixas temperaturas favorecem a extração de sesquiterpenos, enquanto altas pressões favorecem a extração de gingeróis (LI et al., 2008). YONEI et al. (1995) observaram que altas temperaturas levaram à obtenção de extratos menos concentrados em gingeróis e mais concentrados em shogaóis, indicando haver degradação térmica durante a etapa de extração para temperaturas acima de 313 K. Portanto, a partir das informações de rendimento global e composição química dos extratos, a condição de 313 K/30 MPa foi selecionada como a mais adequada para a obtenção do extrato de gengibre por SFE considerando que os gingeróis são os compostos de interesse.

4.2.3. Cinética de Extração

A Figura 4.20 apresenta as duplicatas da curva de extração do gengibre (Cin. 5) a 313 K/30 MPa em função de S/F. Segundo PEREIRA (2005), se $S/F \geq 19$, o X_0 é uma medida exaustiva. Observando a Figura 4.20, é possível notar que até $S/F = 15$, ainda há recuperação de extrato, apesar de a partir de $S/F = 10$ a taxa de extração ser substancialmente reduzida em comparação ao início do processo. Em escala industrial, a extração não deve ser levada até este ponto, a não ser que os compostos de interesse sejam extraídos durante a etapa difusional. YONEI et al. (1995) determinaram $S/F = 20$ como sendo exaustivo para o gengibre.

A Figura 4.21 apresenta a OEC do gengibre em função do tempo de extração (Cin. 5), a qual foi determinada a fim de ser usada como curva de referência para o aumento de escala. Em 360 min de extração foram recuperados $(3,75 \pm 0,07) \%$ (b.s.) de extrato. Este valor está acima dos valores de X_0 obtidos na seção 4.2.1 [máximo de $(2,78 \pm 0,03) \%$, b.s.]. Porém, por se tratarem de lotes distintos de gengibre, o efeito da variabilidade da matéria-prima explica estes resultados.

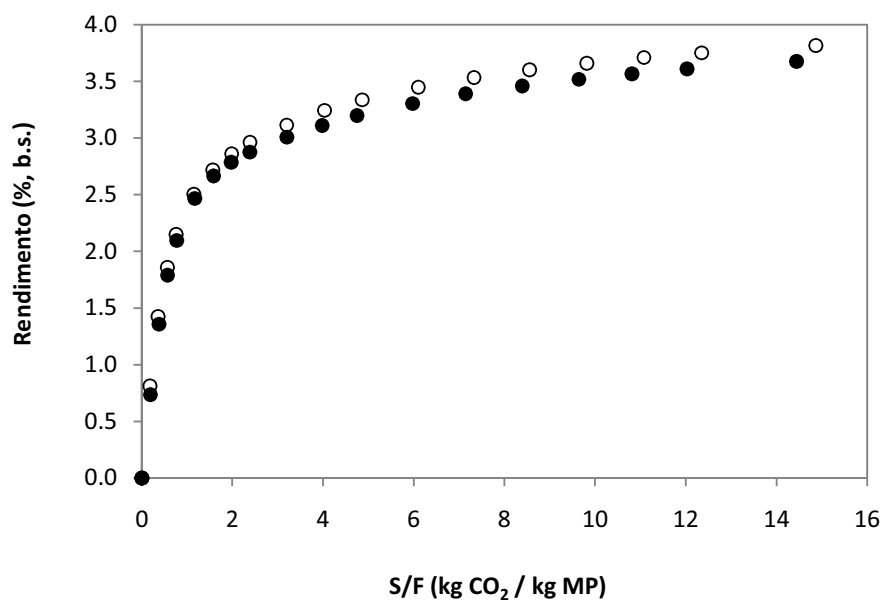


Figura 4.20. Replicas da curva de extração do gengibre a 313 K/30 MPa em função de S/F (Cin. 5).

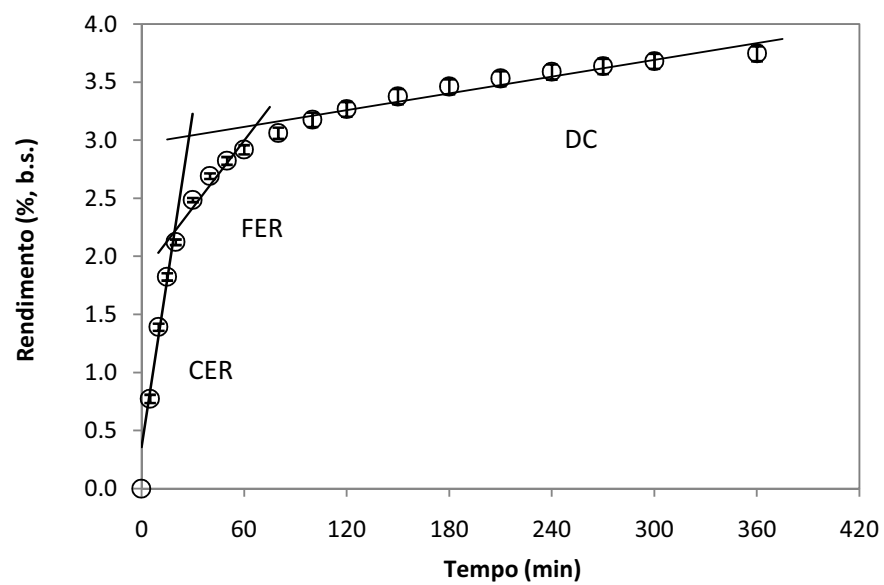


Figura 4.21. Curva de extração do gengibre a 313 K/30 MPa (Cin. 5).

Como no caso do cravo-da-índia, a OEC do gengibre apresenta os três períodos de extração característicos do processo SFE (etapas CER, FER e DC), sendo, portanto, o ajuste de três retas o mais adequado para a determinação dos parâmetros cinéticos da extração. De maneira diferente, ZANCAN et al. (2002), em SFE de gengibre a 298-308 K/20-25 MPa, obtiveram curvas caracterizadas por apenas duas retas, ou seja, o processo de extração foi mais lento.

Os parâmetros cinéticos ajustados para a Cin. 5 foram: t_{CER} (18 min), t_{FER} (67 min), M_{CER} ($2,41 \times 10^{-6}$ kg/s), Y_{CER} ($2,37 \times 10^{-2}$ kg extrato/kg CO₂) e R_{CER} (2,08 %). ZANCAN et al. (2002) e MARTÍNEZ et al. (2003) ajustaram valores de M_{CER} e Y_{CER} uma ordem de grandeza inferiores aos obtidos no presente estudo. Os valores de t_{CER} obtidos por ZANCAN et al. (2002) ficaram entre 56 e 98 min. Estas diferenças podem estar relacionadas às diferentes composições químicas dos extratos. Conforme será apresentado na seção 4.2.4, o extrato recuperado no presente estudo apresentou maior fração de compostos voláteis, os quais apresentam maior solubilidade no CO₂ do que os componentes da oleoresina. Por exemplo, a 313 K/30 MPa, RODRIGUES et al. (2002) determinaram a solubilidade do extrato de gengibre em CO₂ supercrítico como $5,97 \times 10^{-3}$ kg/kg, valor inferior ao Y_{CER} determinado no presente estudo. Porém, esta aparente contradição pode ser explicada por uma maior concentração de compostos da oleoresina no gengibre utilizado por RODRIGUES et al. (2002), os quais são menos solúveis do que os compostos voláteis. Este fato explica o formato diferenciado da Cin. 5 quando comparada às OECs de ZANCAN et al. (2002) e MARTÍNEZ et al. (2003), com inclinação mais acentuada na etapa CER, levando, conseqüentemente, à determinação de um t_{CER} inferior e M_{CER} e Y_{CER} superiores no presente estudo. Desta maneira, nota-se a importância da caracterização e homogeneidade da matéria-prima a ser utilizada.

Uma vez que apenas 55 % do extrato foi recuperado durante o período CER de extração, e que este período mostrou-se muito curto (18 min), o que aumentaria demasiadamente o custo com matéria-prima em um processo industrial, determinou-se o t_{CER2} (28 min). Este período pode ser considerado um tempo de ciclo mais apropriado como estimativa inicial, tendo sido recuperado neste tempo em torno de 63 % do extrato. De acordo com ZANCAN et al. (2002), extratos das etapas FER e DC apresentam maiores

teores de gingeróis. Portanto, com o desenvolvimento do estudo, que inclui análise de composição química, o tempo de ciclo deve ser otimizado a fim de determinar um maior rendimento de extrato total e dos compostos alvo com menor custo de manufatura.

Em hidrodestilação de gengibre foram necessárias 20 h de extração para o esgotamento da matéria-prima, sendo que nas primeiras 6 h de processo 74 % do rendimento total foi alcançado (TAVEIRA MAGALHÃES et al., 1997b). Para o rendimento de 75 % sobre o total de extrato obtido em 360 min (Figura 4.21), apenas 50 min foram necessários. Desta maneira, pode-se afirmar que para o processamento de gengibre, o processo SFE é vantajoso quando comparado à hidrodestilação do ponto de vista de tempo de processo, proporcionando ainda a obtenção de oleoresina, a qual é rica em gingeróis, além do óleo volátil.

4.2.4. Composição Química dos Extratos Obtidos no Experimento Cinético

Os dados obtidos a partir da OEC descrevem o comportamento cinético da extração, porém, não devem ser os únicos fatores considerados ao se decidir o tempo de ciclo. A composição química do extrato deve ser analisada, uma vez que os compostos de interesse podem ser recuperados a diferentes proporções ao longo da extração. TAVEIRA MAGALHÃES et al. (1997b) reportaram diferente composição do óleo volátil de gengibre obtido por hidrodestilação com o decorrer do tempo de extração. Enquanto nas primeiras 6 h de processo as concentrações de α -pineno, canfeno, β -felandreno, 1,8-cineol e citral (compostos mais voláteis) foram maiores, após este período, α -curcumeno, α -zingibereno, β -bisaboleno, α -farneseno e β -sesquifelandreno apresentaram-se mais concentrados nas amostras.

A Tabela 4.16 apresenta a composição química dos extratos de gengibre ao longo da cinética realizada a 313 K/30 MPa (Cin. 5); os compostos majoritários estão destacados. Na etapa CER os compostos voláteis apresentam-se mais concentrados, enquanto nas etapas FER e DC não há diferença de perfil de composição química, com maior concentração de compostos pesados.

Tabela 4.16. Composição química (% , área) dos extratos de gengibre obtidos durante a cinética de extração a 313 K/30 MPa (Cin. 5).

Pico	Composto	Tempo (min)																	
		5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120	150	180	210	240	270	300	360
1	n.i.								0,5	0,4	1,2	1,3	1,3	1,2	0,9	0,9	0,4		
2	n.i.										0,1				0,2				
3	n.i. ^c							0,6	1,1	1,5	2,3	2,3	2,8	3,1	3,9	4,2	3,1	1,5	1,6
4	n.i.				0,2	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,3	0,3	0,3	0,1
5	sabineno	0,7	0,5	0,5	0,5	0,6	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,4	0,2	0,1	0,1		
6	eucaliptol	0,2						0,1	0,1	0,1	0,1		0,2						
7	n.i.										0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	
8	borneol	0,5	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8
9	α -terpineol	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1		0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
10	n.i.											0,2	0,2						
11	decanal ^a		0,2	0,4	0,8	1,4	1,8	1,3	1,0	0,8	0,7	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
12	n.i.								0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1
13	n.i.								0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
14	n.i.	0,3	0,2	0,2				0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
15	n.i.	0,3	0,2									0,1							
16	n.i.		0,2		0,1								0,1						
17	2-undecanona	0,4	0,3	0,2	0,2			0,2	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
18	n.i.												0,1					0,1	
19	eugenol										0,2								0,2
20	n.i.	0,2																	
21	α -copaeno	0,3	0,2			0,2							0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	
22	n.i.	0,5	0,4	0,4	0,3		0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2	0,3	0,4
23	n.i.										0,1	0,1							
24	β -elemeno	0,3	0,2	0,2															
25	n.i.	0,2			0,2	0,2	0,3	0,2	0,1										
26	alloaromadendreno	0,5	0,4	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
27	β -cubebeno	0,3	0,3	0,2	0,2								0,2						
28	ar-curcumeno	7,3	6,6	5,7	4,9	3,9	4,1	4,5	4,8	4,9	4,8	5,0	4,9	5,0	5,0	4,9	5,1	5,0	4,9

Tabela 4.16. Continuação.

Pico	Composto	Tempo (min)																	
		5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120	150	180	210	240	270	300	360
29	cadineno	1,1	1,1	0,9	0,8	0,5	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	0,8	1,0	1,0	0,8	0,8
30	n.i.	0,2	0,2									0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1		
31	α -zingibereno	40,0	36,0	30,9	26,3	20,7	22,2	24,2	26,0	26,9	26,6	27,3	27,2	27,7	27,5	27,1	27,4	27,7	26,8
32	γ -cadineno	1,6	1,7	1,4	1,1	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	1,1	1,2	1,2	1,1	1,0
33	β -bisaboleno	9,6	8,6	7,4	6,3	4,9	5,2	5,8	6,1	6,3	6,1	6,2	6,2	6,3	6,2	6,2	6,3	6,3	6,1
34	n.i.	7,1	6,5	5,6	4,8	3,8	3,9	4,4	4,8	4,9	4,9	5,0	5,0	5,1	5,1	5,1	5,2	5,3	5,2
35	n.i.	0,4	0,4	0,3	0,3	0,1		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
36	β -sesquifelandreno	15,6	14,5	12,5	10,6	8,5	8,9	9,7	10,4	10,8	10,6	10,9	10,8	11,1	11,2	10,9	11,2	11,3	11,2
37	n.i.	0,4	0,4	0,3	0,1	0,1		0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
38	n.i.	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5
39	elemol	0,5	0,5	0,4	0,5	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
40	nerolidol	0,4	0,4	0,3	0,3	0,1		0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3
41	n.i.														0,1	0,2	0,2	0,2	0,4
42	aromadendreno,(+)-	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2		0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3
43	β -farneseno	0,4	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5
44	benzofenona	0,5	0,7	0,8	0,5	0,5	0,4	0,2	0,6	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
45	widdrene	0,3	0,5	0,6	0,6			0,3					0,2			0,1		0,2	
46	n.i.				0,2														
47	zingerona ^{a,b,c}	0,2	0,3	0,6	1,4	2,2	2,6	2,2	1,5	1,3	1,3	1,3	1,1	1,3	1,3	1,2	1,4	1,4	1,4
48	n.i.	0,3	0,5	0,6	0,6	0,5		0,2	0,5	0,2	0,4	0,4	0,5	0,4	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2
49	n.i.		0,3	0,3	0,2	0,1									0,1	0,1		0,1	
50	n.i.		0,2																
51	n.i.	0,3	0,5	0,5	0,4	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
52	n.i.	0,5	0,8	0,9	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0
53	n.i.				0,2														
54	n.i.	0,3	0,4	0,8	1,2	1,7	1,5	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3
55	n.i.					0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3
56	n.i.			0,3	0,4	0,8	1,0	0,8	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,3
57	n.i.		0,3																
58	n.i.	0,3	0,7	1,2	2,0	2,8	2,6	2,1	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1

Tabela 4.16. Continuação.

Pico	Composto	Tempo (min)																	
		5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120	150	180	210	240	270	300	360
59	n.i.	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
60	n.i.		0,2																
61	n.i.	0,4	0,6	1,3	2,1	3,3	3,0	2,4	1,8	1,6	1,3	1,3	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1
62	n.i.	0,3	0,5	1,0	1,6	2,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
63	n.i.	0,2	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
64	n.i.		0,3	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
65	6-shogaol ^c	1,9	3,2	5,8	7,2	8,1	6,6	6,1	5,8	5,8	5,7	5,7	5,7	5,9	6,1	6,1	6,4	6,9	7,3
66	n.i.	0,5	0,8	1,4	1,6	1,5	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,4	1,4
67	n.i.	0,4	0,7	1,5	2,3	4,5	5,0	4,0	3,6	3,5	3,3	3,2	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,2	3,4
68	n.i.					0,2	1,3	2,1	2,9	3,3	3,4	2,9	2,5	2,3	2,3	2,2	2,1	2,0	2,2
69	8-shogaol ^b	0,4	0,7	1,4	1,9	2,4	2,0	1,8	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4	1,5	1,6
70	n.i.	0,3	0,6	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5
71	n.i.	0,2	0,4	0,9	1,1	1,1	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8
72	n.i.	0,2	0,4	0,9	1,6	3,6	5,2	3,6	2,9	2,5	2,0	1,8	1,7	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7	1,8
73	10-shogaol ^a	0,8	1,4	2,9	4,3	6,3	5,9	4,7	3,9	3,6	3,1	3,0	2,8	2,7	2,8	2,8	2,9	3,1	3,3
74	n.i.	1,0	1,9	3,9	5,3	6,3	4,6	3,8	3,5	3,3	3,0	2,9	2,9	2,9	3,1	3,1	3,3	3,5	3,7
75	n.i.						0,4	0,2											
Gingeróis + Shogaóis		5,8	10,1	19,3	25,8	34,5	33,3	28,6	26,4	25,7	24,0	23,1	22,2	22,0	22,8	22,6	23,4	24,6	26,0
Total não identificados		17,6	22,1	26,5	31,2	38,1	37,8	35,4	34,6	33,9	34,7	33,8	33,9	33,3	33,7	34,3	32,8	31,7	32,8

^a – produto de degradação do 10-gingerol; ^b – produto de degradação do 8-gingerol; ^c – produto de degradação do 6-gingerol; n.i. – composto não identificado.

O composto majoritário presente no extrato de gengibre foi o α -zingibereno (21-40 %), um composto volátil sesquiterpênico. Como discutido na seção 4.2.3, a maior quantidade de compostos voláteis encontrados quando comparada aos estudos reportados na literatura (RODRIGUES et al., 2002; ZANCAN et al., 2002; MARTÍNEZ et al., 2003) explica os formatos diferenciados das OECs, e, conseqüentemente, a diferença nos parâmetros cinéticos determinados. Ainda, quando comparadas às amostras obtidas no estudo de rendimento global (lote g2), nota-se que os extratos recuperados ao longo da Cin. 5 (lote g3) também apresentaram maior quantidade de voláteis, além de maior rendimento total. Este fato pode estar associado tanto a características inerentes à matéria-prima quanto ao pré-tratamento da mesma. Um processo de secagem agressivo poderia eliminar parte dos compostos voláteis do gengibre, diminuindo tanto o rendimento de extração quanto a concentração destes compostos no extrato. No caso do presente estudo, não se conhece as condições de secagem do lote g2. Já o lote g3 foi seco à sombra, segundo informação do fornecedor. Portanto, nota-se a importância de pré-processamento que preserve os compostos de interesse na matéria-prima.

A Figura 4.22 apresenta o resultado da análise de composição química por CCD dos extratos de gengibre coletados ao longo da OEC Cin. 5. Apesar da análise por CG ser capaz de identificar os compostos presentes no extrato, a análise por CCD permite distinguir os gingeróis dos shogaóis. Portanto, a combinação das análises leva a conclusões mais precisas. Pode-se notar da Tabela 4.16 e Figura 4.22 a variação da composição química ao longo da extração. No início do processo (até aproximadamente 15 min, período CER), os extratos apresentam maior quantidade de compostos voláteis, que vão gradativamente diminuindo, enquanto aumenta a concentração de compostos mais pesados, característicos da oleoresina. Os gingeróis apresentam-se mais concentrados nos extratos obtidos a partir dos 30 min de extração. Foi possível detectar a presença de 10-, 8- e 6-gingerol, assim como de 6-shogaol, em todos os extratos. Comparando-se a intensidade das bandas, nota-se que a concentração de 6-gingerol é maior do que a de 10-gingerol, que por sua vez é maior do que a de 8-gingerol. No entanto, não é possível quantificar suas concentrações nas amostras. YONEI et al. (1995) também verificaram concentração de 6-gingerol > 10-

gingerol > 8-gingerol. Após aproximadamente 60 min de processo a composição química dos extratos estabilizou.

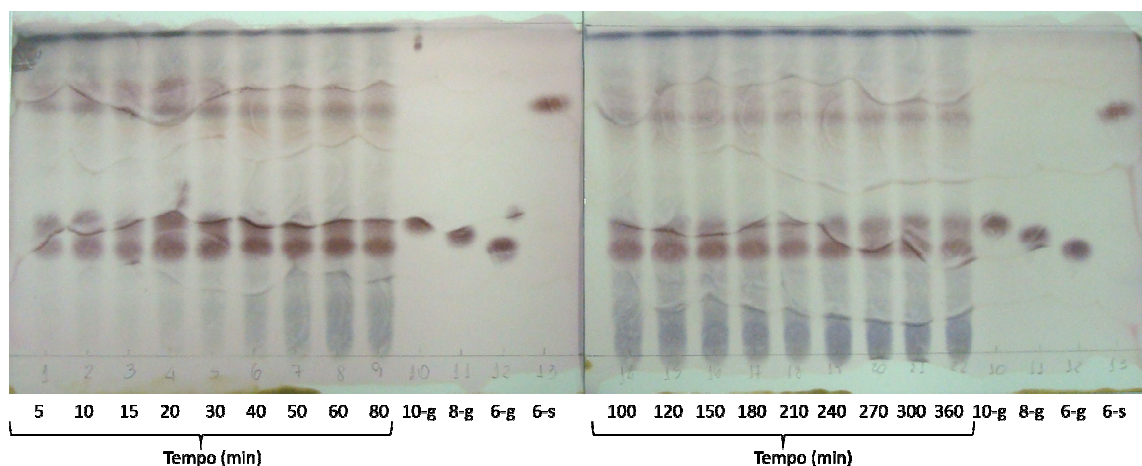


Figura 4.22. Placas de cromatografia em camada delgada dos extratos de gengibre ao longo da extração (Cin. 5), e padrões: 10-gingerol (10-g), 8-gingerol (8-g), 6-gingerol (6-g) e 6-shogaol (6-s).

O extrato de gengibre obtido por SFE é composto por óleo volátil e oleoresina. Enquanto o óleo volátil é caracterizado por maior quantidade de mono e sesquiterpenos em sua composição, a oleoresina contém os compostos pungentes, os gingeróis (ZANCAN et al., 2002), que são mais pesados. ZANCAN et al. (2002) obtiveram frações contendo entre 30 % (período CER) e 90 % (período DC) de gingeróis (% área, CG). A maior concentração dos gingeróis ao final da extração deve-se à maior solubilidade do óleo volátil do que da oleoresina em CO₂ supercrítico, sendo que enquanto o óleo volátil é mais rapidamente esgotado, a oleoresina é recuperada a menor taxa de extração (BADALYAN et al., 1998). Resultados semelhantes foram observados por MARTÍNEZ et al. (2003), embora com menor variação de concentração.

4.2.5. Estudo do Aumento de Escala

As curvas de extração obtidas no estudo do aumento de escala do gengibre estão apresentadas na Figura 4.23. Foi realizado aumento de escala de 17 vezes do equipamento

de laboratório para o piloto. Foi observado, como para o cravo, a co-extração de água, especialmente a partir dos 120 min de processo. BADALYAN et al. (1998) relataram a co-extração de 30 a 50 % da água presente em gengibre seco processado por SFE, dependendo das condições operacionais, portanto, a co-extração de água não é um fenômeno presente apenas na escala piloto.

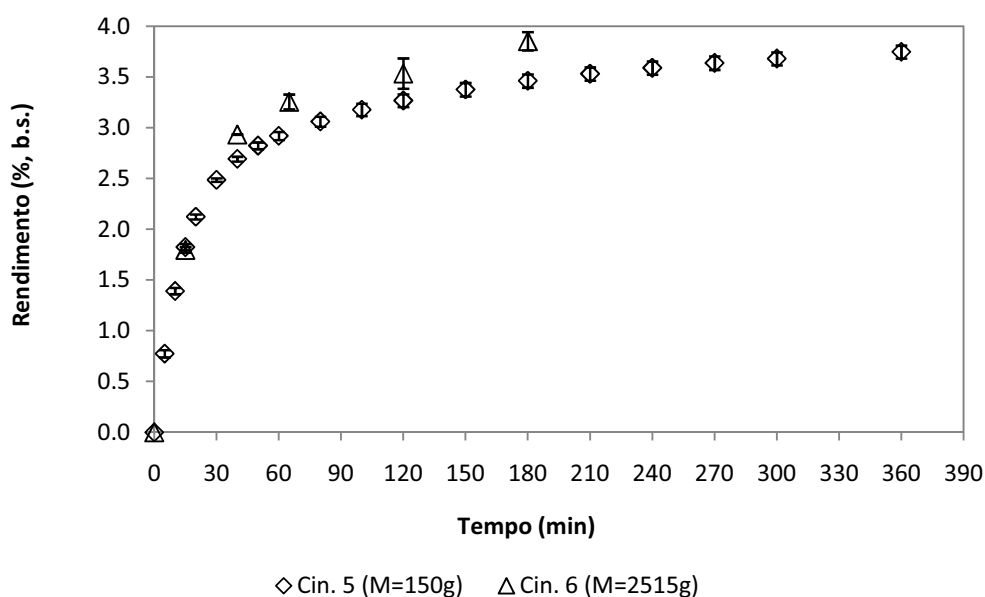


Figura 4.23. OECs de aumento de escala para o gengibre a 313 K/30 MPa.

Da mesma maneira que para o cravo, a densidade aparente do leito não foi mantida constante (730 kg/m^3 para OEC de referência e 620 kg/m^3 para OEC em escala piloto). No entanto, este fato não prejudicou a eficiência do critério de aumento de escala selecionado (Equação 2.8). A curva obtida no equipamento piloto (Cin. 6) apresentou formato similar à curva obtida na unidade SFE-II (Cin. 5). No entanto, a Cin. 6 apresentou rendimento 11 % superior à Cin. 5, da mesma maneira que havia ocorrido para o cravo-da-índia, e em contradição com dados reportados na literatura (DEL VALLE et al., 2004; KOTNIK et al., 2007).

Os mesmos fatores discutidos para o cravo (co-extração de água, períodos estáticos intermediários, arraste mecânico pelo solvente e eficiência de recuperação dos separadores)

podem ter influenciado no resultado do aumento de escala para o gengibre. No entanto, há a necessidade de um estudo mais aprofundado a fim de determinar quais dentre estes fatores afetam o rendimento de extração, e em que proporções. Ainda assim, o comportamento cinético da OEC obtida no equipamento piloto pode ser considerado semelhante ao da OEC obtida na unidade SFE-II, tanto para o cravo-da-índia quanto para o gengibre, indicando assim que o critério de aumento de escala adotado no presente estudo é adequado para o processo SFE.

4.2.6. Estudo da Etapa de Separação

A Figura 4.24 apresenta os rendimentos para cada um dos separadores ao longo da Cin. 6. Os rendimentos de S_1 , S_2 e S_3 foram 60,6 %, 27,7 % e 11,8 % do total, respectivamente. Houve limitação quanto à temperatura dos separadores, sendo que temperaturas abaixo de 313 K levaram ao entupimento das válvulas de controle de pressão devido ao efeito Joule-Thomson observado durante o processo de despressurização.

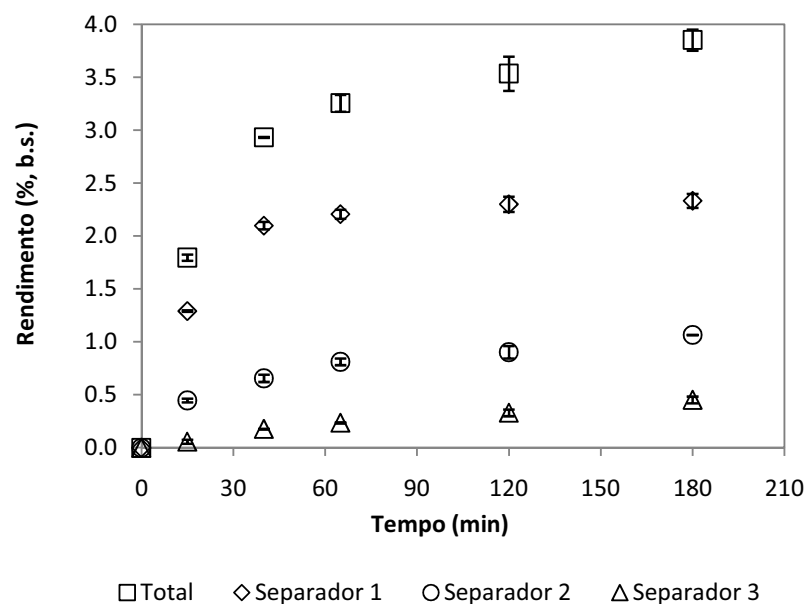


Figura 4.24. Rendimentos dos separadores obtidos no equipamento piloto para o gengibre a 313 K/30 MPa (Cin. 6).

Os extratos obtidos em S_1 são constituídos por compostos mais pesados, os quais são mais facilmente separados do CO_2 por redução da pressão de 30 MPa (condição de extração) para 10 MPa (pressão em S_1). Uma redução posterior para 7 MPa (pressão em S_2) levou à separação de mais uma parcela significativa do extrato, desta vez caracterizada por maior quantidade de compostos voláteis. No entanto, 11,8 % do extrato ainda necessitou de redução da pressão para 3 MPa (pressão em S_3) para sua separação. Devido à recuperação significativa de extrato em S_3 , nada se pode afirmar quanto à eficiência das condições operacionais utilizadas neste separador (313 K/3 MPa). Parte do extrato ainda pode ter sido arrastada e/ou solubilizada na corrente de CO_2 .

Na determinação da solubilidade do extrato de gengibre para sistema pseudo-ternário, RODRIGUES et al. (2002) observaram redução de 67 % de solubilidade quando a pressão foi reduzida de 30 MPa para 10 MPa a 313 K. Para esta mesma redução de pressão, foi precipitado 61 % do extrato no presente estudo. Vale lembrar que os extratos recuperados no presente estudo apresentaram maior quantidade de voláteis do que os extratos obtidos por RODRIGUES et al. (2002). A diferença na composição química influencia a determinação dos parâmetros cinéticos da OEC devido à diferença na solubilidade do extrato no CO_2 , como comentado na seção 4.2.3. Portanto, é difícil avaliar a relação entre os dados de solubilidade encontrados na literatura e os dados de precipitação nos separadores obtidos no presente estudo quando as composições químicas são diferentes, e quando se considera que os dados apresentados por RODRIGUES et al. (2002) são para sistema pseudo-ternário, o que não é o caso da etapa de separação.

LI et al. (2008), extraíndo gengibre a 313 K/30 MPa, utilizaram dois separadores em série operando a 333 K/10 MPa e 318 K/4,5 MPa. Estes autores obtiveram 76 % do rendimento em S_1 e 24 % em S_2 . YONEI et al. (1995), extraíndo gengibre a 313 K/24,6 MPa, mantiveram S_1 operando a 333 K e variaram a pressão entre 7,9 MPa e 10,9 MPa, obtendo entre 57 % (a 7,9 MPa) e 30 % (a 10,9 MPa) de rendimento em S_1 .

Na Figura 4.25 pode-se observar as diferentes colorações dos extratos de gengibre obtidos nos separadores e ao longo da extração. Os extratos coletados em S_1 apresentaram coloração alaranjada escura, sendo opacos, característicos de oleoresina de gengibre. Já os extratos coletados em S_2 apresentaram-se transparentes e com coloração amarela clara,

característica de óleo volátil. Além das colorações diferentes, os extratos obtidos em S_1 apresentaram consistência mais viscosa, enquanto os extratos recuperados em S_2 e S_3 demonstraram consistência mais líquida; o extrato obtido no ponto 15 min/ S_2 não se solidificou como os demais sob a temperatura de 255 K de armazenamento. Portanto, há diferença na composição química dos extratos obtidos nos diferentes separadores e ao longo da extração.

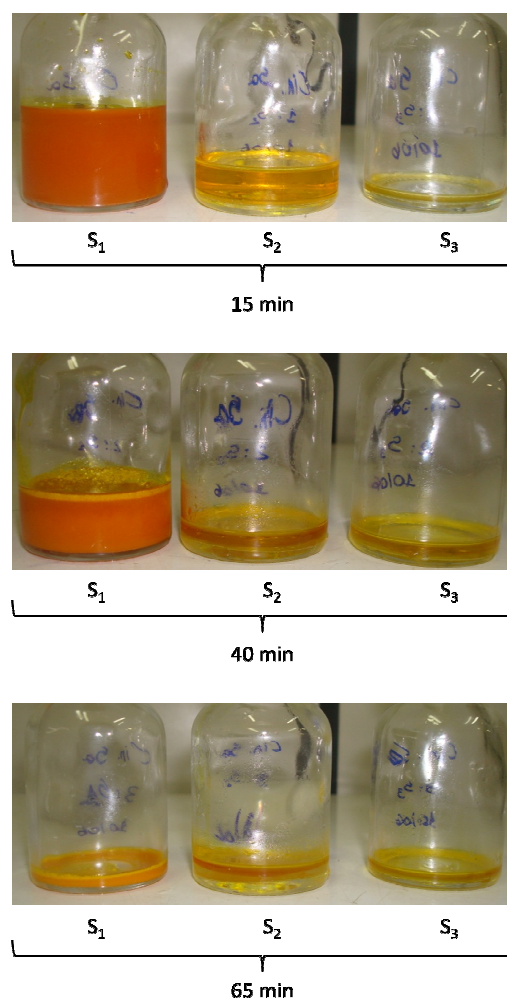


Figura 4.25. Extratos de gengibre obtidos ao longo da Cin. 6.

4.2.7. Composição Química dos Extratos Obtidos nos Separadores

YONEI et al. (1995) estudaram a separação fracionada de gengibre em dois estágios com diferentes condições operacionais. Conforme a pressão em S_1 foi aumentada, houve diminuição do rendimento neste separador, porém com maior concentração de gingeróis. Com a utilização de dois separadores em série foi possível obter frações concentradas com 24 % de 6-gingerol em S_1 , e menos de 10 % em S_2 , enquanto apenas um estágio de separação levou à obtenção de um produto com 16 % de 6-gingerol. LI et al. (2008) estudaram a extração fracionada, assim como a separação fracionada, a fim de obter produtos enriquecidos em óleo volátil e gingeróis. Estes autores concluíram que a separação fracionada foi mais eficiente, levando à obtenção de frações contendo 65 % de gingeróis (S_1) e 75 % de óleo volátil (S_2).

Com o objetivo de avaliar a composição química dos extratos de gengibre obtidos no equipamento piloto, foi realizada análise por CCD dos mesmos. A Figura 4.26 apresenta a placa de CCD após a revelação com anisaldeído. Pode-se observar que aos 15 min de extração praticamente todos os gingeróis foram recuperados em S_1 . Já S_2 e S_3 apresentaram mais compostos voláteis. Com o decorrer da extração as frações coletadas em S_2 e S_3 passaram a apresentar maiores quantidades de gingeróis, porém sempre inferiores à quantidade em S_1 . O aumento da concentração de gingeróis com o decorrer da extração pode ser devido à pequena quantidade de extrato coletada nas últimas frações, como pode ser observado na Figura 4.25. Em SFE de gengibre, os compostos mais voláteis são recuperados prioritariamente no início da extração. Portanto, houve maior concentração de gingeróis em S_2 e S_3 a partir dos 65 min de extração, já que os gingeróis são mais lentamente solubilizados. Uma alta concentração de gingeróis ao final da extração já havia sido observada por ZANCAN et al. (2002).

A Figura 4.27 apresenta uma placa de CCD sob luz UV para a detecção de flavonóides. Nota-se bandas fluorescentes intensas de coloração azul antes da revelação. Após a aplicação do revelador NP, estas bandas passaram a ter coloração amarela e verde, presentes em maiores concentrações nas amostras obtidas em S_1 . Estas características são típicas de flavonóides, podendo ser de ácidos carboxílicos fenólicos ou coumarinas

(WAGNER e BLADT, 2001). GHAYUR e GILANI (2006) também reportaram a presença de flavonóides em gengibre.

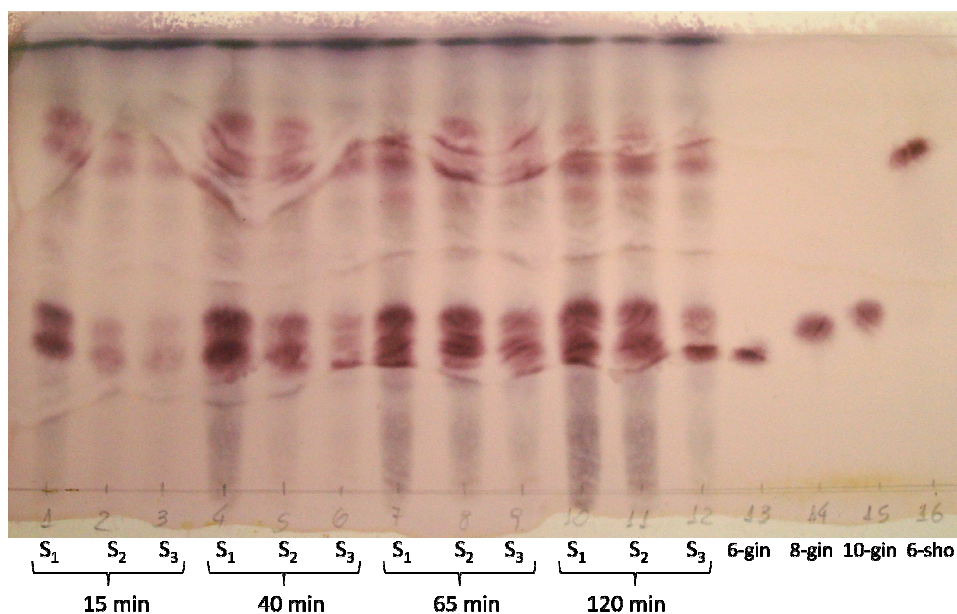


Figura 4.26. Placa de cromatografia em camada delgada revelada com anisaldeído dos extratos de gengibre obtidos na Cin. 6 e padrões: 6-gingerol (6-gin), 8-gingerol (8-gin), 10-gingerol (10-gin) e 6-shogaol (6-sho).

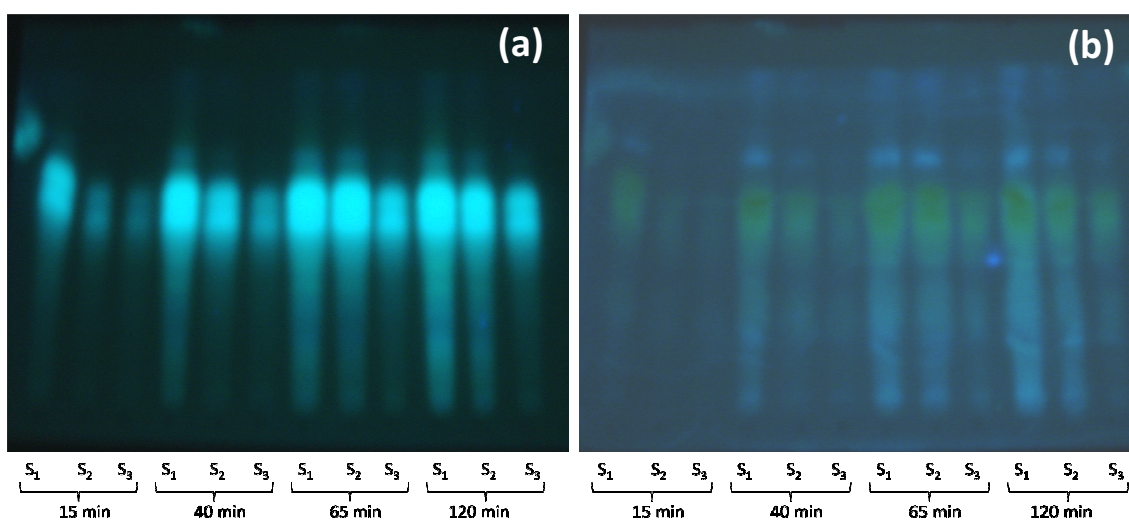


Figura 4.27. Placa de cromatografia em camada delgada dos extratos de gengibre obtidos no equipamento piloto (Cin. 6) sob luz UV a 365 nm antes (a) e depois (b) da revelação com NP para a detecção de flavonóides.

A Tabela 4.17 apresenta a composição química determinada por CG dos extratos de gengibre obtidos ao longo da Cin. 6. Pode-se observar que os gingeróis estão presentes em maiores concentrações nas amostras obtidas em S₁, seguidas por S₂ e S₃, confirmando os resultados previamente obtidos na análise por CCD (Figura 4.26). Ainda, a concentração dos gingeróis no extrato aumenta com o tempo de extração, enquanto a concentração dos compostos voláteis diminui, assim como havia sido observado no experimento cinético em escala menor (Cin. 5, Tabela 4.16). Em S₁ foram recuperados extratos contendo de 16 % a 50 % de gingeróis, enquanto em S₂ estes valores variaram de 3 % a 60 %, e em S₃ de 1 % a 11 %. Desta maneira, utilizando a separação fracionada, foi possível obter um extrato mais concentrado nos compostos de interesse em S₁, enquanto o óleo volátil encontrou-se em maior concentração em S₂ e S₃. As condições operacionais dos separadores podem ainda ser otimizadas a fim de permitir maior concentração dos gingeróis em S₁, assim como descrito por LI et al. (2008).

Uma vez que foi possível detectar compostos que não haviam sido detectados no experimento cinético em escala menor, como α -pineno e canfeno, mesmo os dois experimentos tendo sido realizados com matéria-prima do mesmo lote, nota-se que a eficiência de recuperação dos extratos nos separadores tipo ciclone é melhor do que utilizando apenas uma etapa de separação a 273 K e pressão ambiente. Isso ocorre porque com a despressurização até pressão ambiente, a vazão volumétrica do solvente aumenta consideravelmente, causando arraste do soluto. Com a despressurização até 3 MPa, no caso do gengibre, esta diferença de vazão é reduzida comparada à despressurização até pressão ambiente, permitindo a precipitação dos compostos voláteis nos separadores. Portanto, este pode ser um dos fatores influenciando o maior rendimento de extrato em escala piloto do que em escala de laboratório.

Tabela 4.17. Composição química (% , área) dos extratos de gengibre obtidos no experimento cinético realizado no equipamento piloto (Cin. 6).

Pico	Composto	Tempo (min)													
		15			40			65			120			180	
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂
1	n.i.									0,3		0,5	0,5		
2	n.i.											1,3			
3	n.i. ^c							0,3				1,1		0,6	2,6
4	n.i.				0,1			0,3	0,3		0,5	0,6		0,4	0,6
5	α -pineno		0,3			0,2			0,2						
6	canfeno	0,3	0,7	0,3	0,4	0,7	0,6	0,4	0,5	0,2	0,2			0,1	
7	sabineno	0,7	1,4	1,0	0,7	1,5	1,7	0,8	1,3	1,0	0,7	0,2	0,4	0,4	
8	eucaliptol	0,3	0,4	0,3	0,1	0,4	0,4	0,2	0,3	0,3					
9	n.i.		0,2	0,2		0,2	0,2		0,1						
10	borneol	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,9	0,7	0,8	0,9	0,6	0,5	0,7	0,5	0,4
11	α -terpineol	0,2	0,3	0,3	0,1	0,3	0,3	0,1	0,3	0,3			0,3		
12	decanal ^a	0,3			0,9	0,3		1,2	0,6	0,3	1,7	1,6	0,3	1,7	1,7
13	n.i.		0,2	0,2			0,2			0,2					
14	n.i.					0,2	0,2			0,2			0,2		
15	n.i.	0,2	0,3	0,3		0,3	0,4		0,3	0,4			0,3		
16	n.i.	0,3	0,3	0,3		0,3	0,4		0,3	0,3			0,2		
17	2-undecanona	0,3	0,4	0,4		0,3	0,3		0,3	0,3			0,3		
18	eugenol			1,8		0,2	0,7		0,3	0,7			0,9		
19	n.i.		0,2	0,2			0,2		0,1						
20	α -copaeno		0,3	0,3		0,2	0,2	0,1	0,1	0,2			0,2		
21	n.i.	0,4	0,5	0,6	0,3	0,4	0,5		0,3	0,4			0,4		
22	β -elemeno	0,2	0,3	0,3		0,2	0,3		0,1	0,2					
23	n.i.		0,2	0,2			0,2								
24	β -cariofileno			0,3											
25	alloaromadendreno	0,4	0,5	0,5	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2	0,4			0,4		
26	β -cubebeno	0,2	0,3	0,3		0,3	0,3		0,2	0,3			0,3		
27	ar-curcumeno	6,1	7,6	7,9	4,2	6,2	6,9	4,4	5,4	6,3	3,7	2,8	6,5	3,0	1,7

Tabela 4.17. Continuação.

Pico	Composto	Tempo (min)													
		15			40			65			120			180	
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂
28	cadineno	1,0	1,2	1,2	0,6	1,0	1,1	0,6	0,9	1,0	0,5	0,5	1,1	0,5	0,3
29	n.i.		0,2	0,2						0,2					
30	α -zingibereno	33,2	40,6	41,7	22,7	33,4	37,2	23,6	28,8	34,8	19,6	14,9	36,0	15,2	9,7
31	γ -cadineno	1,4	1,7	1,7	1,0	1,5	1,6	1,0	1,3	1,5	0,8	0,6	1,6	0,6	0,2
32	β -bisabolenol	8,0	9,7	9,9	5,4	7,9	8,6	5,5	6,9	8,0	4,5	3,3	8,3	3,4	2,1
33	n.i.	6,0	7,2	7,4	4,2	6,0	6,6	4,2	5,3	6,3	3,5	2,5	6,5	2,5	1,6
34	n.i.	0,3	0,4	0,4	0,2	0,3	0,4	0,1	0,3	0,3			0,3		
35	β -sesquifelandreno	13,7	16,0	16,5	9,7	13,4	14,7	9,9	11,8	13,9	8,3	6,4	14,5	6,6	4,4
36	n.i.	0,3	0,4	0,4	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4			0,4		
37	n.i.	0,4	0,3		0,4	0,4	0,4	0,2	0,4	0,4		0,2	0,3	0,2	
38	elemol	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,3	0,4	0,4	0,1		0,4	0,1	
39	nerolidol	0,3	0,4	0,4	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,3			0,4		
40	aromadendreno,(+)-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3			0,4		
41	β -farneseno	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,4	0,2	0,2
42	benzofenona	0,6	0,5	0,4	0,5	0,6	0,5	0,3	0,5	0,6	0,4	0,5	0,5	0,2	0,3
43	widdrene	0,6	0,3		0,2	0,4	0,4		0,3	0,4			0,3		
44	zingerona ^{a,b,c}	0,4			1,4	0,5	0,3	2,3	1,1	0,5	3,1	2,8	0,6	3,0	3,1
45	n.i.	0,5	0,4	0,3	0,6	0,6	0,6	0,2	0,5	0,6			0,5		
46	n.i.	0,3			0,3	0,2			0,2						
47	n.i.	0,4	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3		0,2	0,3	0,1	0,2
48	n.i.	0,8	0,6	0,5	0,9	0,7	0,6	0,9	0,7	0,6	1,0	1,0	0,6	1,1	1,1
49	n.i.	0,7	0,2		1,4	0,9	0,5	1,3	1,1	0,8	1,4	1,8	0,9	1,4	2,0
50	n.i.				0,1			0,1	0,1		0,2	0,4		0,3	0,4
51	n.i.	0,3			0,6	0,3		0,5	0,4	0,2	0,6	0,7	0,3	1,0	0,9
52	n.i.	0,7			1,7	0,8	0,5	1,5	1,4	0,9	1,7	2,2	0,7	1,7	2,2
53	n.i.	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3			0,3		
54	n.i.	1,0			2,2	0,9	0,5	2,0	1,5	0,9	2,4	2,8	0,7	2,4	3,0
55	n.i.	0,7			1,7	0,7	0,3	1,6	1,1	0,6	1,8	2,1	0,6	1,9	2,3
56	n.i.	0,4	0,2		0,5	0,3	0,2	0,2	0,4	0,3		0,3	0,2	0,2	

Tabela 4.17. Continuação.

Pico	Composto	Tempo (min)													
		15			40			65			120			180	
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂
57	n.i.	0,4			0,5	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,2	0,4	0,5
58	6-shogaol ^c	4,5	1,3	0,8	8,5	4,4	2,7	8,1	6,0	3,9	9,1	10,5	3,3	9,7	12,1
59	n.i.	1,1	0,3		1,7	1,0	0,6	1,5	1,2	0,8	1,6	2,0	0,7	1,7	2,3
60	n.i.	1,3			3,7	1,1	0,4	4,3	2,2	0,9	6,1	7,0	1,3	7,1	8,6
61	n.i.				0,6			1,1	0,2		3,1	3,9		5,8	6,8
62	n.i.													0,3	
63	8-shogaol ^b	1,1	0,2		2,3	0,9	0,5	2,3	1,4	0,8	2,7	2,9	0,7	3,0	3,5
64	n.i.	0,7	0,2		0,8	0,5	0,3	0,6	0,5	0,4	0,5	0,6	0,3	0,5	0,7
65	n.i.	0,7			1,2	0,5	0,2	1,0	0,7	0,4	1,0	1,2	0,3	1,1	1,4
66	n.i.	0,9			2,6	0,6	0,1	3,2	1,4	0,5	5,0	5,4	0,8	6,1	6,8
67	10-shogaol ^a	2,4	0,3		5,6	1,8	0,8	5,6	3,0	1,5	7,1	7,3	1,5	8,0	8,5
68	n.i.	3,0	0,5		5,9	2,2	1,1	5,3	3,2	1,8	5,9	6,5	1,7	6,2	7,8
69	n.i.													0,7	
Gingeróis + Shogaóis		15,6	2,8	0,8	32,9	12,8	6,8	33,1	20,0	11,1	42,0	47,4	10,6	50,3	58,5
Total não identificados		23,8	15,7	14,0	34,5	22,6	18,9	32,9	27,7	22,0	37,7	45,7	21,7	44,5	52,2

^a – produto de degradação do 10-gingerol; ^b – produto de degradação do 8-gingerol; ^c – produto de degradação do 6-gingerol; n.i. – composto não identificado.

4.2.8. Estabilidade do Extrato

Uma das dificuldades da obtenção de extrato de gengibre por solventes orgânicos é manter a estabilidade dos gingeróis após a extração, que são facilmente degradados a shogaóis, diminuindo assim a funcionalidade do extrato. Portanto, foi avaliada a estabilidade dos gingeróis no extrato de gengibre obtido por SFE. As condições de extração utilizadas foram baseadas no trabalho de ZANCAN et al. (2002). Entre as análises as amostras ficaram armazenadas em freezer doméstico a 255 K (Metalfrio, HC-4, São Paulo, SP).

A amostra G1 (obtida em Mai/07) foi analisada em Mai/07 e Set/07. Devido à quantidade limitada de extrato, insuficiente para a realização das demais análises, a amostra G2 (obtida em Mai/07) foi analisada em Set/07, Mar/08 e Mar/09, sendo desta maneira possível dar prosseguimento ao estudo de estabilidade. As condições de processo utilizadas para ambas as extrações foram as mesmas, exceto que o extrato G1 foi obtido em célula de extração de 6,5 mL do equipamento SFE-II, enquanto o extrato G2 foi obtido em célula de extração de 290 mL da mesma unidade (conforme seção 3.6). Para a amostra G1 foi obtido 1,51 % (b.u.) de rendimento, enquanto para a amostra G2 o rendimento foi de 1,60 % (b.u.).

A Tabela 4.18 apresenta a composição química dos extratos de gengibre obtidos. O perfil de composição observado é semelhante aos perfis de composição de gengibre obtidos por RODRIGUES et al. (2002) e ZANCAN et al. (2002). O rendimento obtido para os extratos do lote g1 foi abaixo do obtido para os demais lotes de gengibre (seções 4.2.1, 4.2.3 e 4.2.5). Porém, nota-se que estes extratos apresentaram menor teor de compostos voláteis do que os obtidos dos lotes g2 (Tabela 4.14) e g3 (Tabela 4.16). Este efeito pode ser resultado de variabilidade de matéria-prima, no entanto, não se pode descartar a hipótese de perda de voláteis devido a processo de secagem agressivo.

Tabela 4.18. Composição química (% , área) dos extratos de gengibre obtidos em Mai/07 (amostras G1 e G2).

Pico	Composto	G1		G2		
		09/05/07 ^a	12/09/07 ^a	12/09/07 ^a	18/03/08 ^a	24/03/09 ^a
1	n.i.					0,34
2	decanal	2,78			1,18	0,53
3	n.i.			0,44		0,34
4	n.i.			0,40	0,35	0,28
5	eugenol	0,94	0,95			
6	n.i.			0,50	0,34	0,44
7	ar-curcumeno	5,93	8,31	8,46	8,35	9,07
8	α -zingibereno	13,61	17,14	25,97	23,67	25,01
9	n.i.	4,12	5,63	6,50	6,09	6,09
10	β -bisabolenol	6,51	8,77	11,09	10,47	11,32
11	β -sesquifelandreno	9,13	12,74	13,17	12,64	13,54
12	n.i.		0,48			
13	elemol	1,91	1,38	1,87	1,89	2,00
14	n.i.		0,58			
15	nerolidol		1,07			
16	n.i.			0,30	0,43	0,57
17	n.i.	0,75		0,50	0,65	0,84
18	n.i.			0,24		0,53
19	widdrene	0,81		0,26		0,55
20	zingerona	11,21	0,94	0,76	3,61	2,22
21	n.i.	1,91	2,34	1,01	0,99	1,53
22	n.i.	0,79	0,44	0,41	0,54	0,76
23	n.i.	2,69	4,00	1,80	1,86	1,95
24	n.i.	2,24	2,56	1,61	1,63	1,69
25	n.i.	1,36	1,43	0,82	0,94	1,03
26	n.i.	1,27	0,72	0,59	1,10	0,48
27	n.i.	1,82	2,09	1,06	1,06	1,08
28	n.i.		0,77	0,34	0,39	0,32
29	n.i.				0,45	0,65
30	n.i.	2,48	1,79	2,29	3,31	1,76
31	n.i.	1,69	2,12	3,39	1,15	1,10
32	n.i.	2,48				
33	n.i.	1,68	1,51	0,97	0,99	0,81
34	cis-6-shogaol ^b	21,10	22,25	14,91	15,93	13,17
35	n.i.	0,78		0,36		
Total não identificados		26,08	26,45	23,53	22,26	22,59

^a – data da análise; ^b – 6-gingerol + 6-shogaol; n.i. – composto não identificado.

Das análises realizadas para a amostra G1, com intervalo de 4 meses, observa-se que ao menos dois compostos se degradaram ou volatilizaram: o decanal e a zingerona. Como a porcentagem em área deles diminuiu substancialmente, seria de se esperar o aumento da porcentagem em área dos demais compostos. Isto não aconteceu para todos eles. Alguns compostos tiveram a sua porcentagem em área diminuída: elemol, widdrene e compostos não identificados dos picos 17, 22, 26, 30, 32, 33 e 35. Isto indica que estes compostos também podem ter sofrido algum grau de degradação ou volatilização. Como não é possível separar os gingeróis dos shogaóis pela análise por CG, nada se pode afirmar quanto à estabilidade dos gingeróis por esta metodologia de análise; apenas a mistura gingeróis + shogaóis pode ser avaliada. Pode-se observar que a porcentagem em área do composto cis-6-shogaol (6-gingerol + 6-shogaol) manteve-se aproximadamente constante, o que possibilita afirmar que a soma de gingeróis e shogaóis manteve-se estável.

A fim de verificar a presença de gingeróis no extrato, foi realizada uma análise da amostra G2 por CCD em Abr/2009 (Figura 4.28). Pode-se observar que os gingeróis ainda estão presentes em quantidades significativas.

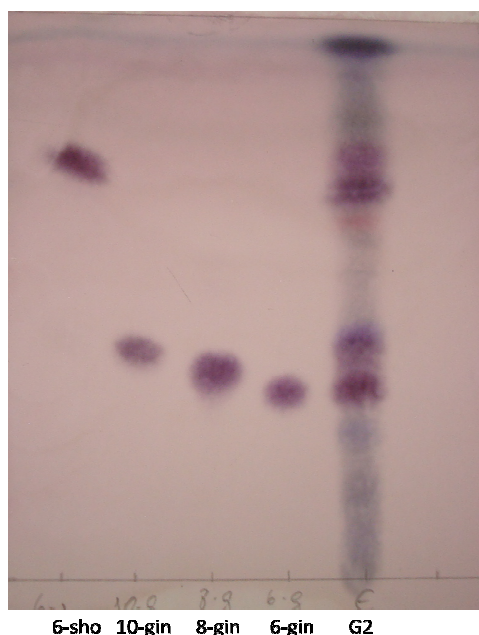


Figura 4.28. Placa de cromatografia em camada delgada da amostra G2 de gengibre e padrões: 6-shogaol (6-sho), 10-gingerol (10-gin), 8-gingerol (8-gin) e 6-gingerol (6-gin).

Entre as análises realizadas em Set/07 e Mar/08 (amostra G2), o perfil de composição química obtida por CG não apresentou alterações significativas. Da mesma forma, não houve alterações significativas de composição entre as análises realizadas em Mar/08 e Mar/09. Desta maneira, é possível afirmar que após as alterações de composição química observadas num período de até quatro meses de armazenamento após a extração, o extrato de gengibre manteve-se estável ao longo dos 18 meses posteriores de armazenamento. Após este período, foi observada por CCD a presença de gingeróis.

4.3. Resíduo de cana

A caracterização da matéria-prima e os dados dos experimentos realizados com o resíduo de cana estão apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19. Caracterização da matéria-prima e dados dos experimentos realizados com resíduo de cana.

	Cinética de extração Cin. 7	Aumento de escala Cin. 8
<i>Caracterização da matéria-prima (MP)</i>		
Umidade (%)	< 0,6	< 0,6
d_{mg} (m)	$7,69 \times 10^{-4}$	$7,69 \times 10^{-4}$
ρ_r (kg/m ³) ^a	1731 ± 71	1731 ± 71
<i>Dados dos experimentos</i>		
Unidade de extração	SFE-II	Piloto
Massa MP (g)	$87,7 \pm 0,7$	1339 ± 29
ρ_a (kg/m ³)	302 ± 2	260 ± 6
Porosidade	0,826	0,850
H_b/d_b	2,31	5,94
Temperatura (K)	333	333
Pressão (MPa)	35	35
Q_{CO_2} (kg/s)	$(1,20 \pm 0,04) \times 10^{-4}$	$(1,84 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
S/F	30 ± 2	$14,4 \pm 0,4$
Tempo (min)	360	180
t_{RES} (s)	1718	2055
v (m/s)	0,05	0,22
Re	73	306

^a - desvio padrão de 10 repetições; os demais valores referem-se a amplitudes de duplicatas; d_{mg} : diâmetro médio geométrico das partículas; ρ_r : densidade real das partículas; ρ_a : densidade aparente do leito; H_b/d_b : relação entre altura e diâmetro do leito; Q_{CO_2} : vazão de CO₂; S/F: razão solvente/matéria-prima (kg CO₂/kg matéria-prima); t_{RES} : tempo de residência do solvente; v : velocidade intersticial do solvente; Re: número de Reynolds.

4.3.1. Cinética de Extração

A Figura 4.29 apresenta a OEC do resíduo de cana a 333 K/35 MPa em função do tempo de extração (Cin. 7) que foi determinada a fim de ser usada como curva de referência para o aumento de escala. Em 360 min de extração foram recuperados 2,64 % (b.s.) de

extrato. SHINTAKU (2006) demonstrou que a origem da matéria-prima é fator determinante no rendimento de extração, obtendo rendimentos globais variando entre 3 e 6 %, dependendo da origem da amostra.

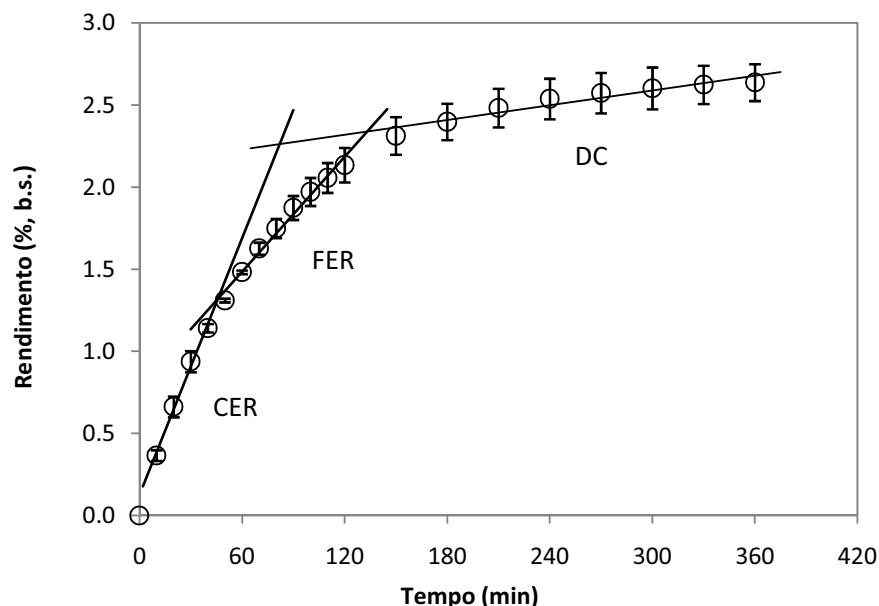


Figura 4.29. Curva de extração do resíduo de cana a 333 K/35 MPa (Cin. 7).

A OEC do resíduo de cana apresenta os três períodos de extração característicos do processo SFE (etapas CER, FER e DC), sendo, portanto, o ajuste de três retas o mais adequado para a determinação dos parâmetros cinéticos da extração. Os parâmetros ajustados para a Cin. 7 foram: t_{CER} (46 min), t_{FER} (133 min), M_{CER} ($3,80 \times 10^{-7}$ kg/s), Y_{CER} ($3,16 \times 10^{-3}$ kg extrato/kg CO_2) e R_{CER} (1,32 %), valores em acordo com os obtidos por SHINTAKU (2006). Os parâmetros M_{CER} e Y_{CER} foram uma ordem de grandeza inferior em relação aos extratos de cravo e gengibre. Desta maneira, o processo SFE para o resíduo de cana é mais lento do que para as demais matérias-primas, possivelmente por limitação de solubilidade do extrato no CO_2 , tanto que com S/F = 30 (360 min) ainda não foi possível esgotar o leite. No entanto, não existem dados de solubilidade disponíveis para a cera de cana em CO_2 .

Uma vez que apenas 50 % do extrato foi recuperado durante o período CER de extração, determinou-se o $t_{\text{CER}2}$ (82 min). Este período pode ser considerado um tempo de

ciclo mais apropriado como estimativa inicial, tendo sido recuperado nesse tempo em torno de 66 % do extrato (1,74 % de rendimento). Os tempos de ciclo apresentados referem-se a estimativas iniciais. Com o desenvolvimento do estudo eles devem ser otimizados a fim de determinar o tempo de ciclo que resulte em maior rendimento com baixo custo de manufatura.

4.3.2. Composição Química dos Extratos Obtidos no Experimento Cinético

A Figura 4.30 apresenta os três compostos que foram quantificados nos extratos de resíduo de cana, sendo octacosanol o principal deles. Este composto é um álcool graxo de cadeia longa, responsável pelas características hipocolesterolêmicas da cera de cana. Já o estigmasterol e o β -sitosterol são fitoesteróis. Outros compostos presentes na cera de cana incluem eicosanol, docosanol, tetracosanol, hexacosanol, heptacosanol e triacontanol (SHINTAKU, 2006).

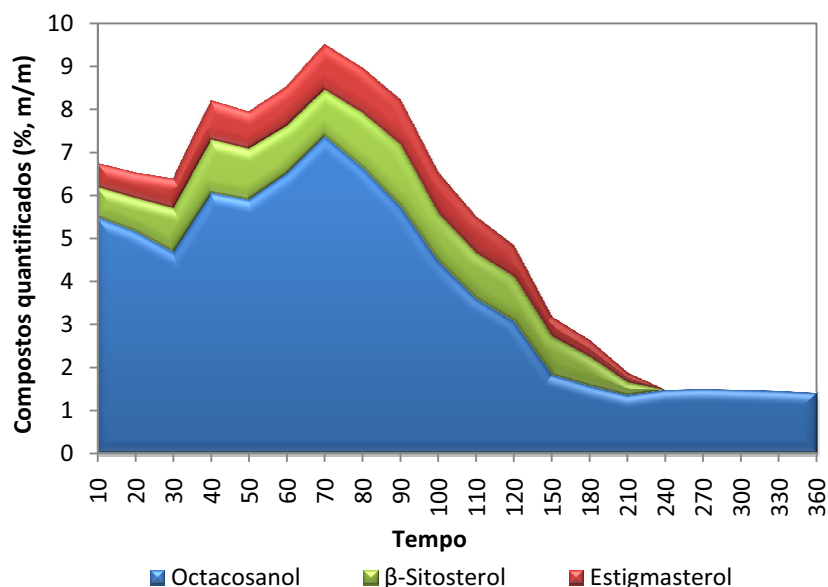


Figura 4.30. Quantificação de compostos presentes na cera de cana obtida ao longo da Cin. 7 a 333 K/35 MPa.

Pode-se observar na Figura 4.30 que o octacosanol apresenta maior concentração no extrato no início do processo; após 70 min de extração, sua concentração diminui

gradativamente até se estabilizar por volta dos 210 min. Sendo assim, do ponto de vista de qualidade do extrato, o processo SFE não necessita ser estendido além dos 120 min para obter a maior concentração de octacosanol. O mesmo se aplica aos fitoesteróis quantificados. VIEIRA (2003) obteve teor de octacosanol por volta de 12 % para cera de cana extraída com hexano, e por volta de 20 % após o processo de purificação, também com solventes orgânicos. Em seus experimentos, o rendimento total de extração após a purificação foi de 2 a 4 %.

A Figura 4.31 apresenta a curva cinética de extração do resíduo de cana e do octacosanol. Observando a curva de extração do octacosanol, fica claro que após os 120 min de extração é atingido um patamar praticamente estável, portanto, do ponto de vista de processo, não vale a pena prolongar o tempo de extração, uma vez que tanto a taxa de recuperação do extrato total quanto do octacosanol diminuem significativamente. O t_{CER2} determinado previamente (82 min) pode ser uma estimativa inicial de tempo de processo adequada, considerando tanto o rendimento quanto a qualidade do extrato, uma vez que mais de 80 % do octacosanol é recuperado dentro deste período.

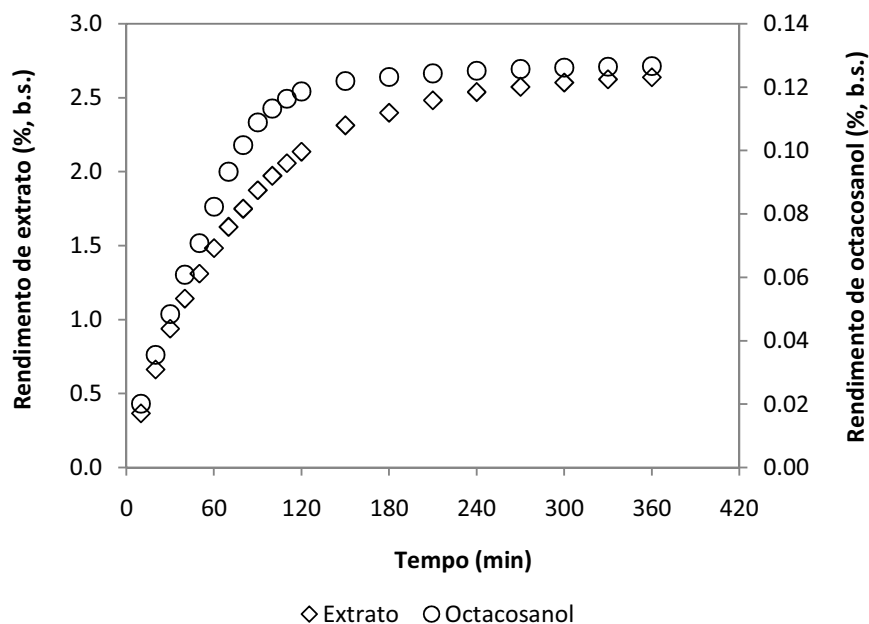


Figura 4.31. Rendimento de extrato e octacosanol (Cin. 7) em relação à matéria-prima.

4.3.3. Estudo do Aumento de Escala

As curvas de extração obtidas no estudo do aumento de escala do resíduo de cana estão apresentadas na Figura 4.32. Foi realizado aumento de escala de 15 vezes do equipamento de laboratório para o piloto. Também foi observada a co-extração de água, a qual foi depositada majoritariamente em S₃, não contaminando, desta maneira, o extrato.

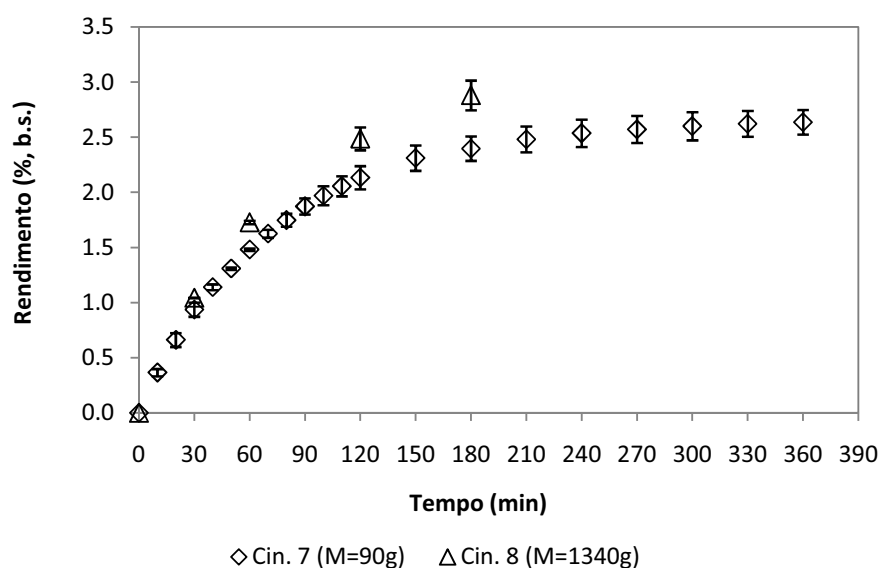


Figura 4.32. Curvas de extração de aumento de escala para o resíduo de cana a 333 K/35 MPa.

Mais uma vez, a densidade aparente do leito não foi mantida constante (300 kg/m³ para Cin. 7 e 260 kg/m³ para Cin. 8). No entanto, este fator não prejudicou a eficiência do critério de aumento de escala selecionado (Equação 2.8). A curva obtida no equipamento piloto (Cin. 8) apresentou formato similar à curva obtida na unidade SFE-II (Cin. 7). No entanto, a Cin. 8 apresentou rendimento 15 % superior à Cin. 7, da mesma maneira que havia ocorrido para as demais matérias-primas, e em contradição com dados reportados na literatura (DEL VALLE et al., 2004; KOTNIK et al., 2007).

Os mesmos fatores discutidos previamente para as demais matérias-primas podem ter influenciado no resultado do aumento de escala para o resíduo de cana: co-extração de água, maior velocidade intersticial do solvente causando arraste mecânico e maior

eficiência de recuperação dos separadores. Por outro lado, é interessante notar que ao se descontar o rendimento de S₃, composto majoritariamente por água, o rendimento em 180 min em escala piloto (2,46 %) é compatível com o rendimento em escala laboratorial para o mesmo tempo de extração (2,40 %).

O comportamento cinético da OEC obtida no equipamento piloto pode ser considerado semelhante ao da OEC obtida na unidade SFE-II, tanto para o cravo-da-índia quanto para o gengibre e o resíduo de cana. Desta maneira, há um indicativo que o critério de aumento de escala adotado no presente estudo é adequado para o processo SFE.

4.3.4. Estudo da Etapa de Separação

A Figura 4.33 apresenta os rendimentos para cada um dos separadores ao longo da Cin. 8. Os rendimentos em S₁, S₂ e S₃ foram 67 %, 18 % e 15 % do total, respectivamente.

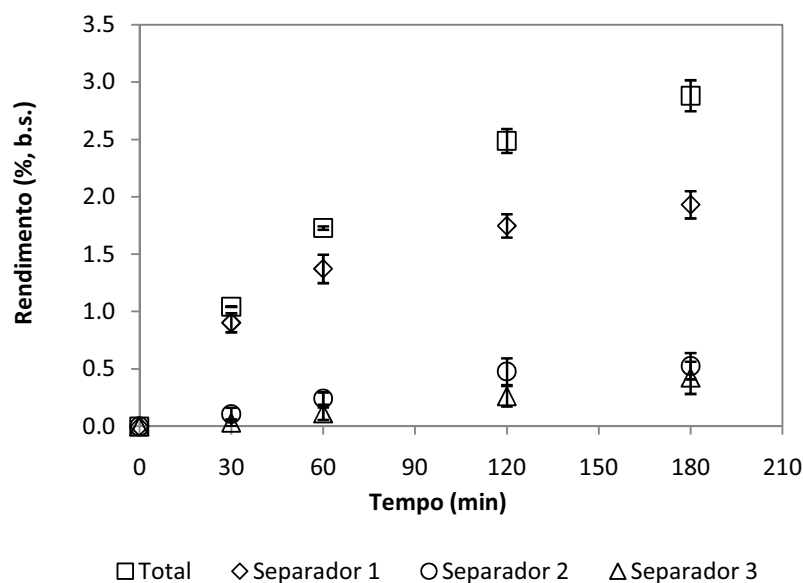


Figura 4.33. Rendimentos dos separadores obtidos no equipamento piloto a 333 K/35 MPa para o resíduo de cana (Cin. 8).

Diferentemente das demais matérias-primas estudadas, não há na literatura qualquer informação sobre solubilidade da cera de cana em CO₂ supercrítico. A única informação

disponível que poderia ser utilizada como um indicativo de solubilidade é o rendimento global (SHINTAKU, 2006). Este autor observou que a redução da temperatura levou à redução do rendimento global da cera de cana, levantando a hipótese de que tal fato se deve à maior fluidez alcançada pelo extrato sob elevadas temperaturas, uma vez que à temperatura ambiente, o extrato é um sólido, sendo, portanto, de difícil solubilização.

Na determinação das isotermas de rendimento global (SHINTAKU, 2006), os rendimentos para as condições de 333 K/35 MPa e 323 K/10 MPa foram aproximadamente 3 % e 0,3 %, respectivamente, uma redução de 90 % no rendimento global. Utilizando no extrator (333 K/35 MPa) e em S₁ (323 K/10 MPa) as mesmas condições operacionais estudadas no rendimento global, houve precipitação de 67 % do extrato em S₁. Novamente, pode-se observar que apesar da mistura de extrato e solvente em S₁ ter se comportado de acordo com o esperado em termos qualitativos, apresentando boa separação entre o extrato e o CO₂, em termos quantitativos, os resultados de rendimento global não podem ser utilizados para prever o comportamento da etapa de separação. Uma vez que dados de solubilidade para este extrato não estão disponíveis na literatura, existe a necessidade de mais estudo sobre este sistema.

Na Figura 4.34 pode-se observar o aspecto dos extratos recuperados nos separadores e ao longo da extração (Cin. 8). Em S₁ o extrato apresentou-se como um pó com coloração levemente amarelada. Já os extratos recuperados em S₂ apresentaram coloração mais branca e um aspecto mais pastoso. Em S₃ foi recuperado majoritariamente água com coloração amarelada. Segundo VIEIRA (2003), a cera de cana obtida por extração com solventes orgânicos apresenta coloração verde e marrom, o que pode dificultar sua aplicação em produtos. Portanto, do ponto de vista de aspecto físico do extrato, o produto SFE apresenta vantagem.

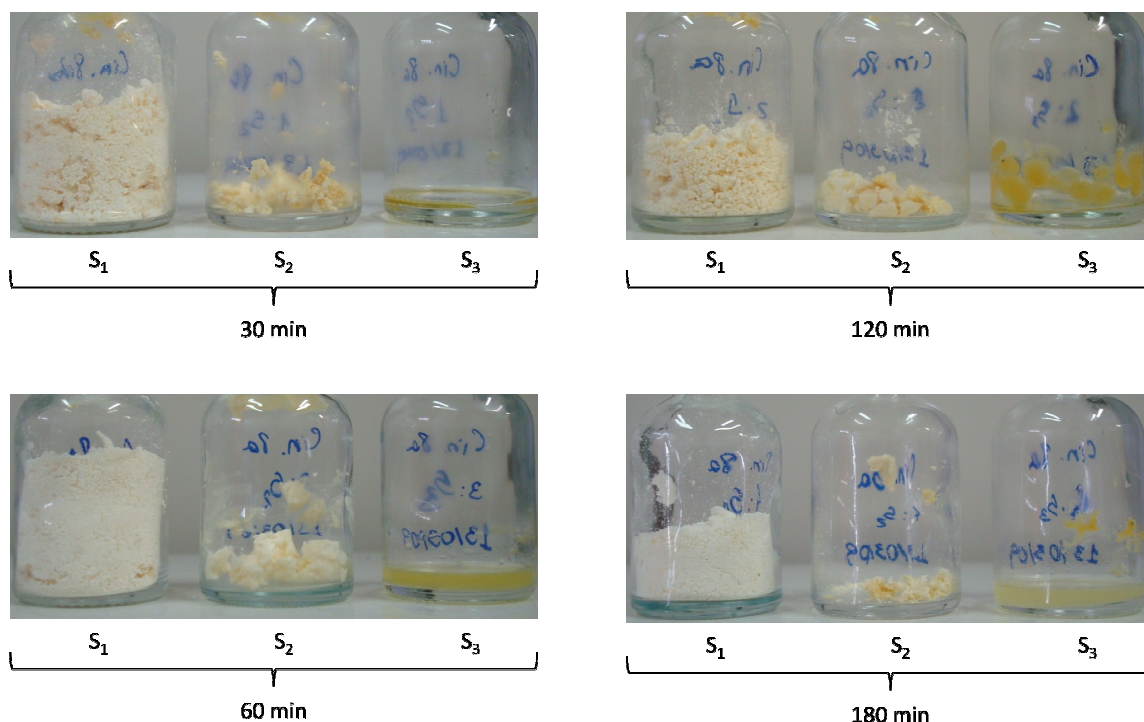


Figura 4.34. Extratos de resíduo de cana obtidos ao longo da Cin. 8.

4.3.5. Composição Química dos Extratos Obtidos nos Separadores

A Tabela 4.20 apresenta a composição química dos extratos de resíduo de cana obtidos na Cin. 8. Nota-se que a concentração de octacosanol e de fitoesteróis é maior em S_1 do que em S_2 até 120 min de processo, portanto a separação fracionada aplicada no estudo da etapa de separação foi bem sucedida; segundo os parâmetros cinéticos determinados, o tempo de ciclo industrial se encaixaria dentro de este tempo. Utilizando diferentes condições de temperatura e pressão nos separadores, foi possível obter dois produtos com diferentes concentrações dos compostos de interesse.

A água recuperada em S_3 apresentou aspecto turvo, o que indica a presença de compostos misturados, no entanto, não foi possível identificar por CG quais são eles. Os cromatogramas relativos às amostras obtidas em S_3 não apresentaram picos.

Tabela 4.20. Quantificação (% , massa) de compostos dos extratos de cana obtidos no equipamento piloto (Cin. 8).

Tempo (min)	Separador	Octacosanol	Estigmasterol	β -sitosterol	Total
30	S ₁	8,30	0,70	0,94	9,94
	S ₂	1,51	-	0,27	1,78
60	S ₁	4,78	0,74	1,04	6,55
	S ₂	1,55	0,29	0,27	2,11
120	S ₁	2,87	0,57	0,74	4,18
	S ₂	1,22	0,24	0,26	1,72
180	S ₁	2,48	0,45	0,54	3,46
	S ₂	2,48	0,40	0,48	3,36

4.3.6. Análise Econômica

Na Figura 4.35 e Tabela 4.21 estão apresentadas as estimativas de COM do resíduo de cana baseadas na Cin. 8. O custo da torta de filtro foi desprezado considerando que o processo SFE estaria agregado à usina (SHINTAKU, 2006). Para o cálculo de COM, apenas os extratos recuperados em S₁ e S₂ foram considerados como sendo produtos, uma vez que em S₃ foi recuperado majoritariamente água.

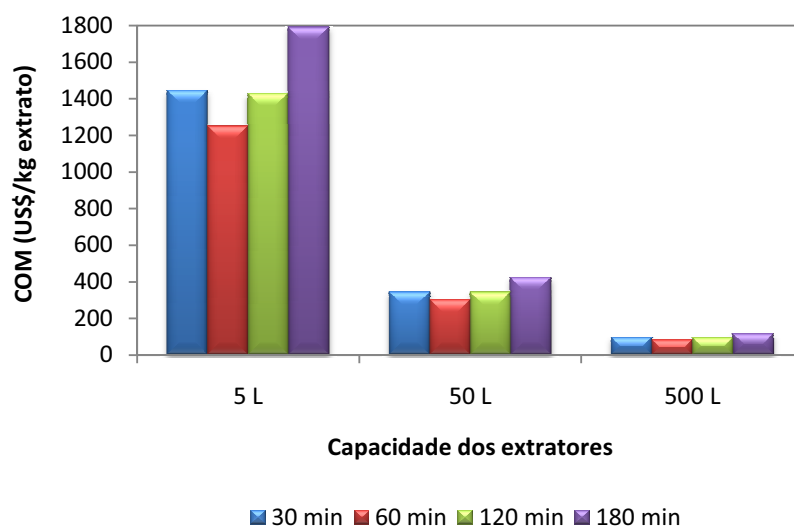


Figura 4.35. Estimativa de custo de manufatura (COM) para o resíduo de cana (Cin. 8).

Tabela 4.21. Análise econômica da produção de cera de cana por SFE baseado na Cin. 8.

Tempo (min)	Produtividade (kg/ano)				Custo de operação (US\$/ano)	COM (US\$/kg extrato)	CRM (%)	COL (%)	FCI (%)	CQC (%)	CUT (%)
	S ₁	S ₂	S ₃	Total							
5 L											
30	74	9	2	85	120.000,00	1445,78	0,46	60,56	29,17	9,08	0,73
60	81	15	7	103	120.000,00	1250,00	0,37	60,58	29,19	9,09	0,78
120	66	18	10	94	120.000,00	1428,57	0,28	60,61	29,19	9,09	0,82
180	53	14	12	79	120.000,00	1791,04	0,25	60,62	29,20	9,09	0,84
50 L											
30	741	91	25	857	287.000,00	344,95	1,93	50,75	36,66	7,61	3,06
60	806	145	67	1018	287.000,00	301,79	1,55	50,83	36,74	7,62	3,26
120	655	180	97	932	286.000,00	342,51	1,21	50,92	36,79	7,64	3,44
180	530	144	116	790	286.000,00	424,33	1,05	50,96	36,82	7,64	3,52
500 L											
30	7413	906	247	8566	798.000,00	95,92	6,93	27,39	50,57	4,11	11,00
60	8057	1452	665	10174	793.000,00	83,39	5,62	27,57	50,91	4,13	11,77
120	6552	1797	974	9323	788.000,00	94,38	4,40	27,74	51,21	4,16	12,49
180	5301	1443	1163	7907	786.000,00	116,55	3,84	27,82	51,35	4,17	12,82

COM: custo de manufatura; CRM: custo de matéria-prima; COL: custo de mão-de-obra; FCI: custo de investimento; CQC: custo com controle de qualidade; CUT: custo de utilidades.

SHINTAKU (2006) estimou o COM para resíduo de cana para uma planta com três extratores de 7740 L, que seriam necessários para processar toda a torta de filtro gerada por uma usina de açúcar e álcool. Para este tamanho de planta, o COM foi de US\$ 13,63/kg para estimativa classe 1 e US\$ 229,29/kg para estimativa classe 5. Portanto, a tendência é uma redução substancial no COM conforme se aumenta o nível de detalhamento do projeto.

O mínimo COM obtido no presente estudo, de classe 3, foi de US\$ 1250,00/kg para extrator de 5 L e US\$ 84,00/kg para extrator de 500 L. Portanto, com o aumento da escala de operação, o COM para resíduo de cana diminui substancialmente. Diferentemente do que ocorreu para o cravo-da-índia, plantas de operação com maior capacidade são necessárias para viabilizar o processamento de resíduo de cana. Isto se dá pelo maior custo operacional, o qual está relacionado ao menor rendimento de extrato e menor densidade de leite aparente, o que diminui a carga processada a cada batelada no caso do resíduo de cana. Segundo SHINTAKU, o rendimento de extrato pode chegar a 6 %, dependendo da origem da matéria-prima; no presente estudo, foi obtido rendimento de apenas 3 %.

Para avaliação do melhor tempo de ciclo para processamento de resíduo de cana, os dados de rendimento, composição química e análise econômica devem ser levados em consideração. A composição química dos extratos revelou-se adequada até os 120 min de processo (seções 4.3.2 e 4.3.5). Pela avaliação econômica, 60 min é o tempo de ciclo com menor COM; este tempo está próximo ao t_{CER} previamente determinado (46 min). Portanto, pode-se concluir que para SFE de resíduo de cana a 333 K/35 MPa, 60 min e S/F de 4,8 representam a melhor relação entre custo, rendimento e qualidade da cera obtida. Ainda, vale ressaltar que pelas diferentes composições químicas apresentadas pelos produtos nos diferentes separadores (seção 4.3.5), o preço de comercialização dos produtos pode variar.

4.4. Cidrão

A caracterização da matéria-prima e os dados dos experimentos realizados com o cidrão estão apresentados na Tabela 4.22.

Tabela 4.22. Caracterização da matéria-prima e dados dos experimentos realizados com cidrão.

	Baixa pressão Soxhlet	Cinética de extração Cin. 10	Aumento de escala CT 1
<i>Caracterização da matéria-prima (MP)</i>			
Umidade (%)	$5,3 \pm 0,7$	$5,3 \pm 0,7$	$5,3 \pm 0,7$
d_{mg} (m)	$6,72 \times 10^{-4}$	$6,72 \times 10^{-4}$	$6,72 \times 10^{-4}$
ρ_r (kg/m ³) ^a	1453 ± 28	1453 ± 28	1453 ± 28
<i>Dados dos experimentos</i>			
Unidade de extração	Soxhlet	SFE-II	Piloto
Massa MP (g)	$11,8 \pm 0,3$	122 ± 3	1760 ± 40
ρ_a (kg/m ³)	-	420 ± 10	410 ± 7
Porosidade	-	0,711	0,718
H_b/d_b	-	2,31	4,96
Temperatura (K)	352	333	333
Pressão (MPa)	0,1	35	35
Q_{CO_2} (kg/s)	-	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(1,47 \pm 0,08) \times 10^{-3}$
S/F	$10,2 \pm 0,2$	21 ± 2	$9,1 \pm 0,7$
Tempo (min)	240	420	180
t_{RES} (s)	-	1775	1813
v (m/s)	-	0,04	0,18
Re	-	53	214

^a - desvio padrão de 10 repetições; os demais valores referem-se a amplitudes de duplicatas; d_{mg} : diâmetro médio geométrico das partículas; ρ_r : densidade real das partículas; ρ_a : densidade aparente do leito; H_b/d_b : relação entre altura e diâmetro do leito; Q_{CO_2} : vazão de CO₂; S/F: razão solvente/matéria-prima (kg CO₂/kg matéria-prima); t_{RES} : tempo de residência do solvente; v : velocidade intersticial do solvente; Re: número de Reynolds.

4.4.1. Cinética de Extração

A Figura 4.36 apresenta a OEC do cidrão a 333 K/35 MPa em função do tempo de extração (Cin. 10), a qual foi determinada a fim de ser usada como curva de referência para o aumento de escala. Em 420 min de extração foram recuperados 1,89 % (b.s.) de extrato.

PEREIRA e MEIRELES (2007b) determinaram isotermas de rendimento global do cidrão a 308-318 K/10-35 MPa, obtendo rendimento máximo de 1,5 % a 318 K/35 MPa. Estas autoras observaram que para pressões acima de 25 MPa a pressão de vapor do soluto apresenta efeito significativo sobre o rendimento, sendo que este aumenta com a temperatura, a pressão constante. Portanto, o resultado encontrado no presente estudo está de acordo com o esperado, sendo que a 333 K/35 MPa, o rendimento encontrado foi superior (1,89 %) do que o rendimento observado por PEREIRA e MEIRELES (2007b) sob esta mesma pressão, porém a 318 K (1,5 %).

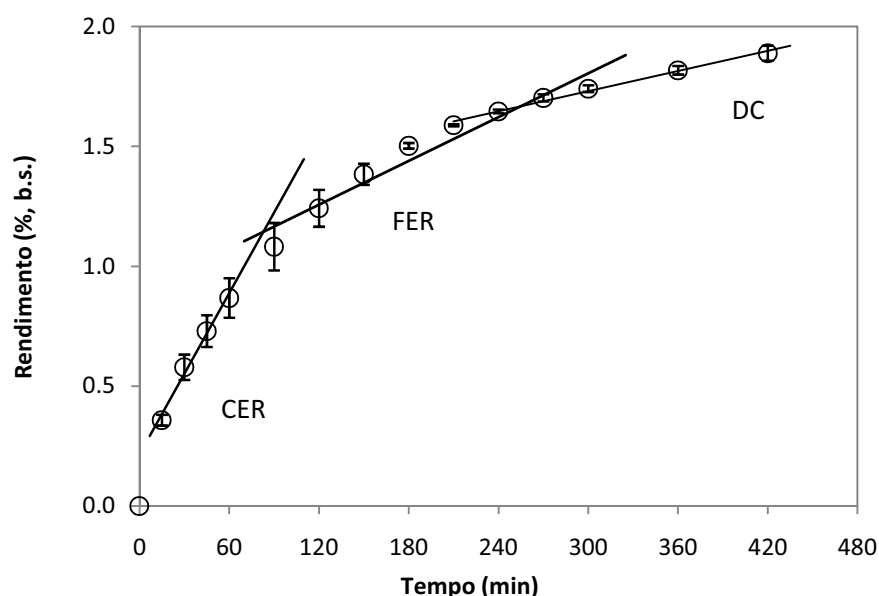


Figura 4.36. Ajuste de três retas da curva de extração de cidrão obtida a 333 K/35 MPa (Cin. 10).

Nota-se que a OEC do cidrão apresenta os três períodos de extração característicos do processo SFE (etapas CER, FER e DC). Os parâmetros ajustados foram: t_{CER} (70 min), t_{FER} (195 min), M_{CER} ($2,15 \times 10^{-7}$ kg/s), Y_{CER} ($2,10 \times 10^{-3}$ kg extrato/kg CO_2) e R_{CER} (1,00 %). Os valores de M_{CER} e Y_{CER} foram da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para a cera de cana, e menores do que os obtidos para o cravo e o gengibre, sendo, portanto, um processo mais lento do que estes últimos, provavelmente devido a limitações de solubilidade do extrato em CO_2 . Porém, como não existem dados de solubilidade de cidrão

disponíveis na literatura, nada se pode afirmar a este respeito. Deve-se buscar otimizar os parâmetros M_{CER} e Y_{CER} , uma vez que quanto maiores os seus valores, mais rápido será o processo, e com menor gasto de solvente.

Uma vez que apenas 53 % do extrato foi recuperado durante o período CER de extração, determinou-se o t_{CER2} (112 min). Este período pode ser considerado um tempo de ciclo mais apropriado como estimativa inicial, tendo sido recuperado neste tempo em torno de 63 % do extrato (1,20 % de rendimento). Os tempos de ciclo apresentados referem-se a estimativas iniciais. Com o desenvolvimento do estudo eles devem ser otimizados a fim de determinar o tempo de ciclo que resulte em maior rendimento com baixo custo de manufatura.

A extração por Soxhlet com etanol proporcionou rendimento de $(7,1 \pm 0,2)$ %, um valor quase quatro vezes maior do que o obtido por SFE. Isto se dá pela diferença de polaridade dos solventes; o etanol é capaz de extrair maior quantidade de compostos polares, o que aumenta o rendimento de extração. No entanto, vale ressaltar que a composição química dos extratos deve ser determinante na escolha de qual o melhor método de extração, uma vez que o método com maior rendimento pode ser menos seletivo, levando à obtenção de um extrato menos concentrado em seu composto alvo.

4.4.2. Estudo do Aumento de Escala

O rendimento obtido no experimento de coleta total do cidrão (CT 1) está apresentado junto com a OEC Cin. 10 na Figura 4.37. Foi realizado aumento de escala de 14 vezes do equipamento de laboratório para o piloto. Diferente das demais matérias-primas estudadas, para as quais foram determinadas cinéticas, para o cidrão foi determinado apenas um ponto de coleta total do extrato. Dois pontos estão representados no gráfico, uma vez que grande parte do extrato ficou aderida nas paredes dos separadores e tubulação entre os mesmos devido à sua alta viscosidade, não sendo possível coletar o extrato pelas válvulas de saída localizadas na parte inferior dos separadores, sendo, portanto, necessária a sua remoção mecânica seguida de lavagem com etanol. Os dois pontos apresentados na Figura 4.37 são relativos ao extrato coletado por remoção mecânica e à sua soma com o

extrato coletado pela lavagem com etanol. Nota-se que se não houvesse sido realizado este último procedimento, o resultado seria aparentemente um menor rendimento na escala piloto do que na escala de laboratório. Porém, com o procedimento experimental correto, pôde-se determinar o rendimento real da extração. Este foi de 1,8 %, valor 20 % superior ao obtido para o mesmo tempo de extração (180 min) na escala de laboratório (1,5 %). Este resultado confirma a eficiência do critério de aumento de escala adotado para prever o comportamento da extração em escala piloto a partir da escala de laboratório.

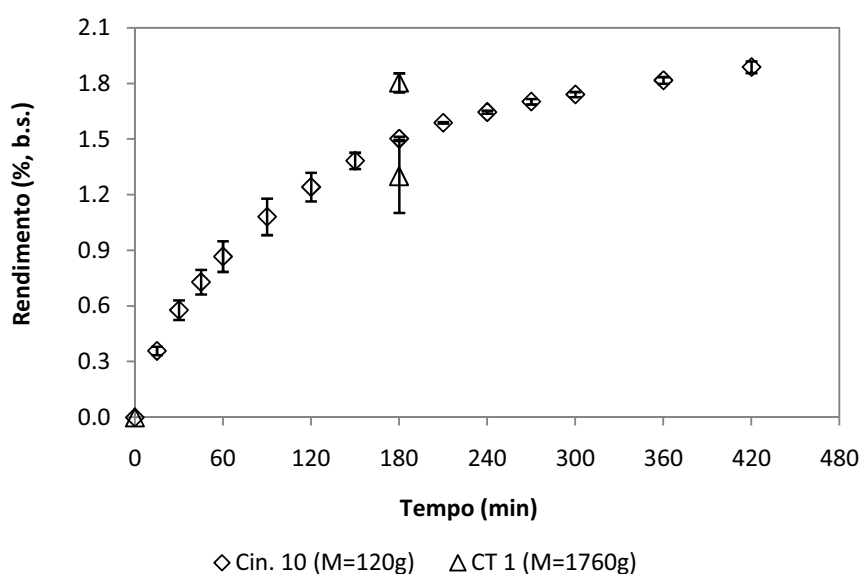


Figura 4.37. Aumento de escala para o cidrão a 333 K/35 MPa.

Também foi observada a co-extração de água, a qual foi precipitada em todos os separadores. Porém, esta foi separada dos extratos utilizando as válvulas de saída inferiores dos separadores. Em torno de 30 % da umidade inicial da matéria-prima foi removida no processo. Na Figura 4.37 está apresentado apenas o total de extrato coletado, sem a água.

4.4.3. Estudo da Etapa de separação

Os rendimentos em S_1 , S_2 e S_3 foram 65 %, 8 % e 27 % do total de extrato, respectivamente. Não há na literatura qualquer informação sobre solubilidade do extrato de cidrão em CO_2 supercrítico. A única informação disponível que poderia ser utilizada como um indicativo de solubilidade é o rendimento global (PEREIRA e MEIRELES, 2007b). Estes autores observaram que com o aumento da pressão, há aumento no rendimento global do extrato de cidrão, e que quanto maior a pressão, maior a quantidade de compostos pesados recuperados. Observando a Figura 4.38, pode-se notar que para a modificação das condições de 333 K/35 MPa (extrator) para 323 K/10 MPa (S_1), foi separado o extrato mais escuro e viscoso, contendo a maior quantidade de compostos pesados (seção 4.4.4). O fato de ter sido utilizada temperatura de 333 K na extração associada a alta pressão (35 MPa) pode ter influenciado a maior recuperação de compostos pesados. Já em S_2 , submetido a condições por volta do ponto crítico do CO_2 (303 K/7 MPa), foi obtido um extrato ainda viscoso, porém mais claro, com coloração marrom. Em S_3 (313 K/3 MPa) um extrato mais líquido foi obtido, de coloração amarela alaranjada.

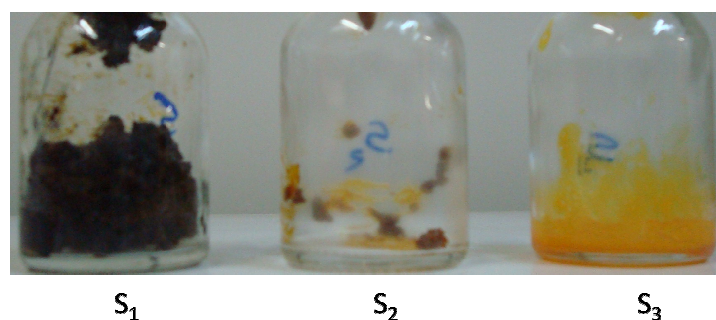


Figura 4.38. Extratos de cidrão obtidos nos separadores no experimento CT 1.

4.4.4. Composição Química dos Extratos

A Figura 4.39 apresenta as análises por CCD realizadas para os extratos de cidrão obtidos na extração por Soxhlet e ao longo da OEC Cin. 10. Na Figura 4.39a pode ser observado que os extratos obtidos por SFE apresentaram maior concentração de terpenos,

enquanto o extrato obtido por Soxhlet apresentou maior quantidade de compostos pesados e/ou polares, os quais ficaram retidos na base da placa. Já observando a Figura 4.39b e c, pode-se notar a possível presença de flavonóides, em concentração superior no extrato obtido por Soxhlet. Segundo WAGNER e BLADT (2001), bandas vermelhas são um indicativo da presença de flavonóides agliconas; estes compostos foram extraídos por ambos os métodos. Por outro lado, a banda azul/verde na base da placa, também indicativa da presença de flavonóides, está presente apenas no extrato obtido por Soxhlet. Desta maneira, pode-se afirmar que as composições químicas dos extratos obtidos por SFE e Soxhlet são diferentes. Nos extratos obtidos por SFE os flavonóides aumentam sua concentração com o tempo de extração.

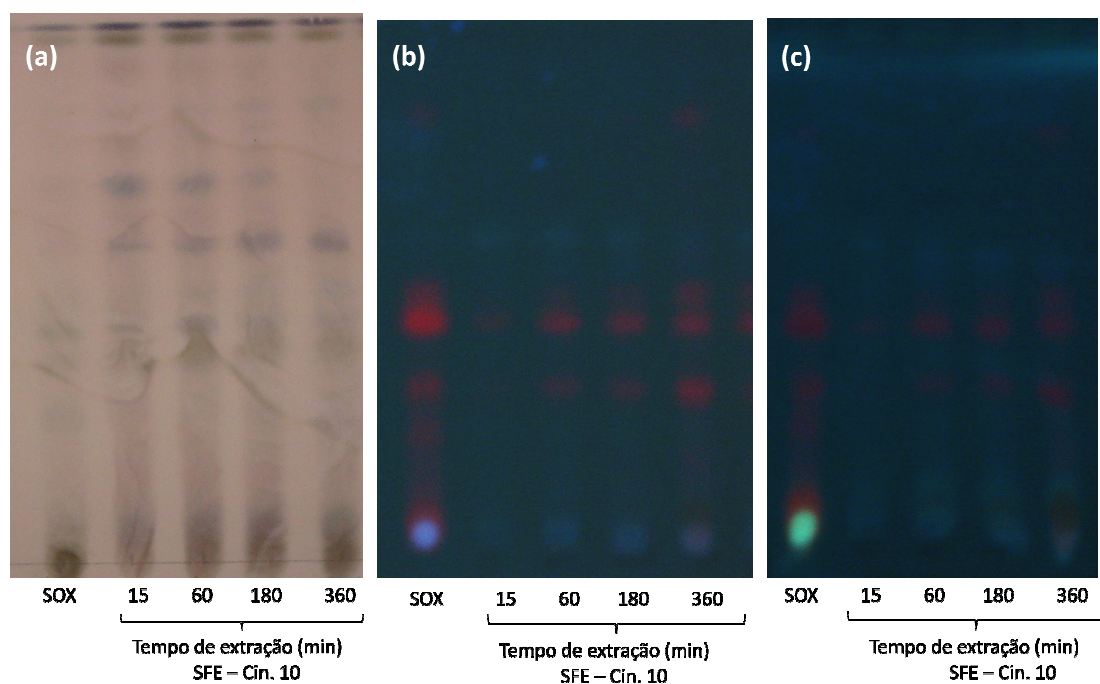


Figura 4.39. Placas de cromatografia em camada delgada dos extratos de cidrão obtidos por Soxhlet (SOX) e ao longo da Cin. 10, reveladas com anisaldeído (a), sob luz UV sem revelador (b) e com NP (c).

A Figura 4.40 apresenta a análise por CCD dos extratos de cidrão recuperados no equipamento piloto no experimento CT 1. A Figura 4.40a mostra a presença de compostos terpenos, em maior quantidade em S_2 e S_3 do que em S_1 . Já a Figura 4.40b e c mostra que a

quantidade de flavonóides obtida não foi alta, uma vez que poucas bandas apareceram sob a luz UV. Os poucos flavonóides extraídos ficaram concentrados em S₁. Quando se compara a Figura 4.40 à Figura 4.39, pode-se notar que uma vez que a maior quantidade de flavonóides é recuperada ao final do processo SFE, como o experimento no equipamento piloto teve metade da duração da Cin. 10, a concentração de flavonóides no extrato obtido no equipamento piloto foi baixa.

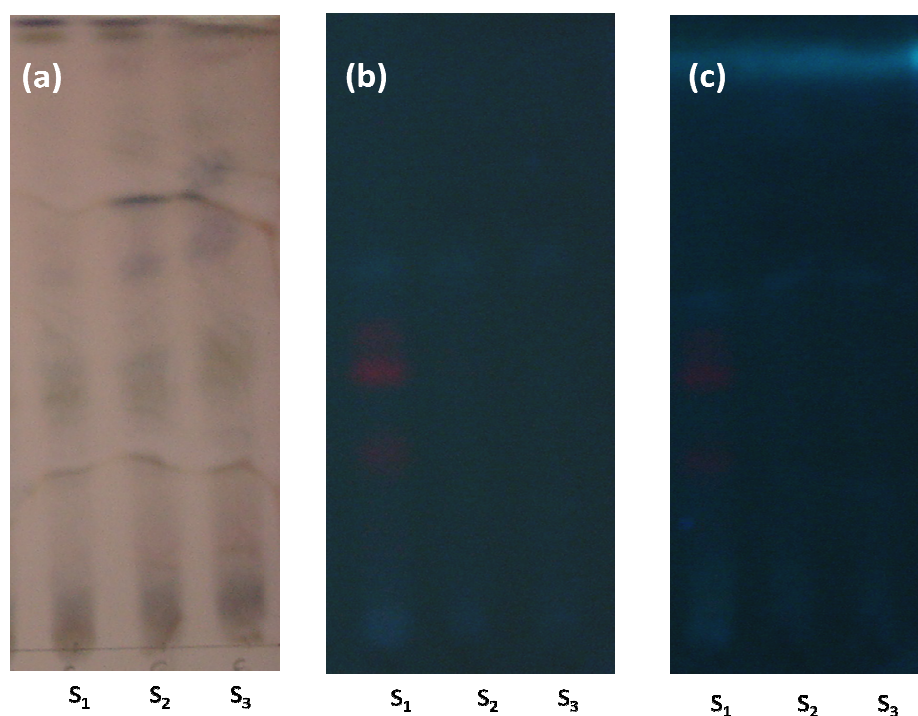


Figura 4.40. Placas de cromatografia em camada delgada dos extratos de cidrão obtidos no experimento CT 1, reveladas com anisaldeído (a), sob luz UV sem revelador (b) e com NP (c).

A Tabela 4.23 apresenta a composição química da fração volátil dos extratos de cidrão obtidos ao longo da Cin. 10, no experimento em escala piloto CT 1 e na extração por Soxhlet. Dos mais de 70 compostos detectados, apenas dez foram identificados pela análise de CG-EM, portanto, entre 25 e 55 % dos compostos do extrato não foram identificados. PEREIRA e MEIRELES (2007b) também tiveram dificuldades na identificação dos compostos mais pesados do extrato de cidrão.

Tabela 4.23. Composição química (% , área) dos extratos de cidrão obtidos ao longo da Cin. 10, no experimento CT 1 e na extração com Soxhlet.

Pico	Composto	Tempo de extração Cin. 10 (min)														Separadores			Soxhlet
		15	30	45	60	90	120	150	180	210	240	270	300	360	420	S ₁	S ₂	S ₃	
1	n.i.	0,5	0,4	0,4	0,5													0,6	
2	n.i.	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5											0,5	0,9	
3	n.i.	1,8	1,4	1,2	1,5	1,4	1,3	1,1	0,9	0,7							0,9	2,3	
4	n.i.	0,7	0,6	0,6	0,8	0,7	0,7	0,6									0,8	1,3	
5	E-citral	3,0	2,3	2,1	2,5	2,4	2,2	1,8	1,4	1,1	0,7	0,4					1,5	3,7	
6	n.i.			0,3	0,4	0,4	0,5											0,5	
7	n.i.		0,3	0,4	0,4	0,4											0,5	0,8	
8	ácido gerânico	2,3	2,8	3,2	3,7	4,0	4,6	4,7	4,8	4,6	4,2	4,1	3,6	3,1	2,7	1,8	3,4	5,8	4,5
9	n.i.	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,6									0,5	1,0	
10	n.i.	0,6	0,4															0,5	
11	n.i.																	0,5	
12	n.i.	0,5	0,4	0,5	0,6	0,6	0,5										0,3	0,7	
13	n.i.	1,2	0,9	0,7	0,7	0,6	0,3										0,4	0,9	
14	n.i.	0,3			0,3													0,4	
15	n.i.	0,4	0,5		0,5	0,5											0,5	0,7	
16	curcumeno	3,4	2,8	2,1	2,1	1,8	1,5	1,2	0,4	0,7							1,9	3,1	3,1
17	n.i.	0,6	0,5	0,4	0,5				0,4								0,3	0,5	
18	n.i.	0,8	0,7	0,6	0,6												0,7	0,8	
19	n.i.	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,3	0,3							0,4	0,7	
20	n.i.																0,3	0,6	
21	nerolidol	3,3	2,9	2,5	2,6	2,5	2,0	1,8	1,2	1,0	0,9	0,8	0,8	0,3	0,3	0,8	3,4	4,0	3,5
22	n.i.																0,3	0,4	
23	espatulenol	9,5	8,6	7,4	7,7	7,7	6,4	6,0	4,3	3,7	3,3	3,1	3,0	2,8	2,6	3,5	9,1	10,9	9,9
24	farneseno	2,8	2,4	2,0	2,1	2,0	1,6	1,5	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,7	0,3	0,1	2,5	3,3	2,7
25	n.i.	0,3																0,5	
26	n.i.	0,5	0,4	0,3													0,6	0,7	
27	n.i.	0,4	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	0,8	1,2	0,6	1,4	0,8	0,4	0,3	1,9
28	n.i.	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2	1,0	1,0	0,7							0,1	1,1	1,5	1,8

Tabela 4.23. Continuação.

Pico	Composto	Tempo de extração Cin. 10 (min)														Separadores			Soxhlet
		15	30	45	60	90	120	150	180	210	240	270	300	360	420	S ₁	S ₂	S ₃	
29	n.i.	0,9	0,8	0,7	0,7	0,7	0,4	0,3	0,2								0,9	1,0	
30	n.i.	0,3	0,3	0,3	0,3												0,3	0,4	
31	n.i.	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,3									0,8	1,1	
32	n.i.	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5											0,6	0,7	
33	n.i.	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5											0,4	0,6	
34	n.i.	0,3															0,3	0,5	
35	espatulenol (isômero)	3,3	3,5	3,3	3,5	3,7	3,9	4,0	3,9	3,7	3,5	3,4	3,4	3,2	3,0	3,9	3,0	3,8	4,5
36	n.i.	0,4	0,4	0,4	0,4												0,4	0,5	
37	n.i.	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,4	0,9	1,1	1,3	0,6
38	n.i.	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,4	0,9	0,8	0,9	
39	n.i.			0,4	0,4	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,1			0,4	
40	n.i.	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,6						0,5	0,5	0,7	
41	n.i.	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,6							0,6	0,6	0,8	
42	n.i.										0,6	0,6	0,8	0,8	1,0			0,5	4,2
43	n.i.	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	0,3	0,3			0,6	0,6		
44	n.i.	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,3						0,5	0,5	0,6	0,6
45	n.i.																		0,7
46	n.i.	4,0	4,8	5,3	5,5	5,7	6,2	6,4	6,9	7,2	7,5	7,8	7,6	7,6	8,0	5,8	3,7	3,7	6,9
47	n.i.																		0,5
48	n.i.																0,3	0,4	
49	n.i.	0,3																0,3	
50	fitol	6,8	7,0	8,0	9,3	11,4	16,5	20,6	24,8	27,1	30,0	30,9	31,6	32,0	29,7	8,0	9,8	12,5	9,4
51	n.i.	1,0	1,3	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,8	1,9	1,8	2,0	1,8	1,8	1,8	1,7	1,0	0,9	0,8
52	octadecatrienal	5,3	7,4	8,8	8,9	9,1	9,9	10,2	11,5	12,1	12,0	13,1	12,3	12,4	12,7	10,9	6,3	4,8	10,0
53	n.i.	0,3																0,6	
54	n.i.																	0,6	
55	n.i.									0,6	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0				
56	n.i.	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5			0,5	0,7	0,8	1,1	1,1	1,1	1,6	1,0	0,9	0,7	0,8
57	n.i.	0,4	0,3	0,3	0,3													0,3	
58	n.i.	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,6	0,6						0,9	0,6	0,8	0,5

Tabela 4.23. Continuação.

Pico	Composto	Tempo de extração Cin. 10 (min)														Separadores			Soxhlet
		15	30	45	60	90	120	150	180	210	240	270	300	360	420	S ₁	S ₂	S ₃	
59	n.i.	10,7	10,1	8,3	6,9	6,2	4,4	3,8	2,3	1,8	1,6	1,4	1,3	1,3	1,7	10,9	10,9	3,9	8,5
60	n.i.	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6									0,7	0,5	0,5	
61	n.i.	2,6	2,2	1,9	1,6	1,6	1,2	1,1	0,8	0,6	0,6					2,8	1,4	1,2	2,3
62	n.i.	1,4	1,4	1,2	0,9	0,9	0,4	0,4								1,5	1,6	0,4	
63	n.i.	0,4	0,4	0,4												0,6	0,4		
64	n.i.	3,3	3,8	3,4	2,5	2,1	1,5	1,4	0,5	0,3					0,4	3,8	4,2	0,8	2,6
65	n.i.	0,7									0,5		0,5	0,5					
66	n.i.	1,9	2,6	2,9	2,8	3,0	3,1	3,2	3,2	3,2	3,3	3,4	3,5	3,7	3,9	4,7	1,9	0,8	3,6
67	n.i.	0,5															0,4		
68	n.i.	1,2	1,1	0,9	0,8	0,7	0,4	0,3								1,5	1,0	0,4	0,5
69	n.i.		0,4	0,5	0,4		0,5	0,5	0,5	0,6						0,7	0,4		
70	n.i.	0,4	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,5	0,6		
71	hidrocarboneto n.i.	5,3	8,6	11,2	10,6	12,1	14,0	14,5	17,0	18,2	19,2	19,0	19,9	21,3	22,6	21,9	9,6	1,4	14,9
72	n.i.	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5								0,6	0,3		
73	n.i.	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		0,3							0,9	0,4		
74	n.i.		0,5	0,6	0,5	0,5	0,6	0,6	0,7	0,4	0,3	0,4				1,1	0,5		
75	n.i.	0,8	1,5	1,8	1,6	1,7	1,8	1,7	1,9	1,9	1,8	1,7	1,7	1,7	1,7	3,1	1,3		0,8
76	n.i.	0,7	0,2														0,5	0,4	
Total não identificados		55,0	51,7	49,4	47,1	43,2	37,5	33,9	29,8	27,1	25,4	24,5	24,7	24,2	26,1	49,1	49,5	46,7	37,7

n.i. – composto não identificado.

Os compostos presentes em maiores concentrações foram espatulenol, fítol, octadecatrienal e um hidrocarboneto não identificado. Esta composição está parcialmente de acordo com dados de literatura para o óleo volátil de cidrão obtido por hidrodestilação, o qual contém principalmente geranial, neral, limoneno, óxido de cariofileno, t-cariofileno e curcumeno (SARTORATTO et al., 2004), e para o extrato SFE, o qual contém principalmente óxido de cariofileno, compostos de alta massa molecular não identificados, nerolidol, α -curcumeno e neral (PEREIRA e MEIRELES, 2007b). A condição de extração mais agressiva utilizada no presente estudo (333 K/35 MPa) não havia sido utilizada antes para extração de cidrão, o que pode explicar as diferenças na composição do extratos, com maior quantidade de compostos pesados. Além disso, a matéria-prima utilizada no presente estudo foi de origem colombiana, enquanto a matéria-prima utilizada por PEREIRA e MEIRELES (2007b) foi de origem brasileira; isto também pode influenciar o perfil de composição dos extratos comparado a dados da literatura.

Os compostos mais leves são prioritariamente extraídos no início do processo de extração, enquanto a concentração dos compostos pesados vai aumentando com o tempo (Cin. 10). Já para o experimento em escala piloto (CT 1), a maior parte dos compostos leves foi recuperada em S₂ e S₃, enquanto os compostos pesados ficaram mais concentrados em S₁. O extrato obtido por Soxhlet apresentou composição química similar à de S₁. Estes resultados corroboram a indicação observada nas análises de CCD (Figura 4.39 e Figura 4.40). É importante lembrar, no entanto, que os resultados de CG em porcentagem de área consideram apenas os compostos voláteis, não representando a composição total do extrato. Isto pode ser claramente observado na Figura 4.39a, onde os extratos obtidos por Soxhlet apresentam baixa concentração de compostos voláteis. Portanto, deve-se ter cautela ao comparar extratos contendo compostos pesados não detectáveis por CG quando não há dados quantitativos disponíveis.

4.4.5. Análise Econômica

Para o cidrão, a análise econômica baseada no experimento CT 1 resultou em COM variando entre US\$ 3020,00/kg e US\$ 1500,00/kg para extrator de 5 L e 500 L,

respectivamente. O custo de matéria-prima foi o principal componente do COM (46 a 93 %). O preço do óleo volátil de cidrão obtido por arraste a vapor é US\$ 1610,00/kg (LIBERTY NATURAL, 2010). Portanto, o menor COM estimado está no limite da viabilidade, com tempo de retorno do investimento de 4,4 anos. Ressalta-se que para o cidrão apenas um ponto experimental foi determinado em escala piloto, e que baseado nos resultados do cravo (seção 4.1.8), pode-se otimizar o processamento de cidrão para melhorar a viabilidade econômica da SFE com ajuste da vazão e tempo de processo. Além disso, apenas uma cotação de preço de matéria-prima foi obtida, no mercado americano, a qual foi utilizada como estimativa inicial do preço da matéria-prima. No mercado brasileiro, é provável que se possa obter a matéria-prima por menor preço, melhorando portanto a viabilidade econômica do processo.

4.5. Semente de uva

A caracterização da matéria-prima e os dados dos experimentos realizados com a semente de uva estão apresentados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24. Caracterização da matéria-prima e dados dos experimentos realizados com semente de uva.

	Cinética de extração Cin. 12	Aumento de escala Cin. 13	CT 2
<i>Caracterização da matéria-prima (MP)</i>			
Umidade (%)	12 ± 1	12 ± 1	12 ± 1
d_{mg} (m)	$7,79 \times 10^{-4}$	$7,79 \times 10^{-4}$	$7,79 \times 10^{-4}$
ρ_r (kg/m ³) ^a	1408 ± 25	1408 ± 25	1408 ± 25
<i>Dados dos experimentos</i>			
Unidade de extração	SFE-II	Piloto	Piloto
Massa MP (g)	280 ± 5	4677 ± 69	4890 ± 3
ρ_a (kg/m ³)	966 ± 18	908 ± 13	949 ± 1
Porosidade	0,314	0,355	0,326
H_b/d_b	2,31	5,94	5,94
Temperatura (K)	333	333	333
Pressão (MPa)	35	35	35
Q_{CO_2} (kg/s)	$(1,28 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	$(2,14 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	$2,16 \times 10^{-3}$
S/F	12,6 ± 0,3	8,21 ± 0,01	8,23 ± 0,01
Tempo (min)	450	300	300
t_{RES} (s)	663	668	607
v (m/s)	0,06	0,25	0,26
Re	61	282	285

^a - desvio padrão de 10 repetições; os demais valores referem-se a amplitudes de duplicatas; d_{mg} : diâmetro médio geométrico das partículas; ρ_r : densidade real das partículas; ρ_a : densidade aparente do leito; H_b/d_b : relação entre altura e diâmetro do leito; Q_{CO_2} : vazão de CO₂; S/F: razão solvente/matéria-prima (kg CO₂/kg matéria-prima); t_{RES} : tempo de residência do solvente; v : velocidade intersticial do solvente; Re: número de Reynolds.

4.5.1. Cinética de Extração

A Figura 4.41 apresenta a OEC determinada para a semente de uva. Esta matéria-prima apresenta um comportamento diferente das demais. A etapa CER é longa (314 min), respondendo por quase 90 % do total de extrato. Já a etapa FER não pode ser observada,

sendo que a etapa DC segue a etapa CER, com um rápido decréscimo da taxa de extração. Nesta situação, a resistência interna à transferência de massa é mais importante que a resistência externa, e por isso o diâmetro de partícula apresenta grande influência sobre o rendimento do óleo de semente de uva por SFE (REVERCHON e MARRONE, 2001; FIORI, 2007). Com a diminuição no diâmetro das partículas há mais óleo extraível recobrando as mesmas; já o óleo em seu interior é pouco acessível ao solvente, e por isso o processo difusional acaba apresentando pouca influência sobre o rendimento da extração.

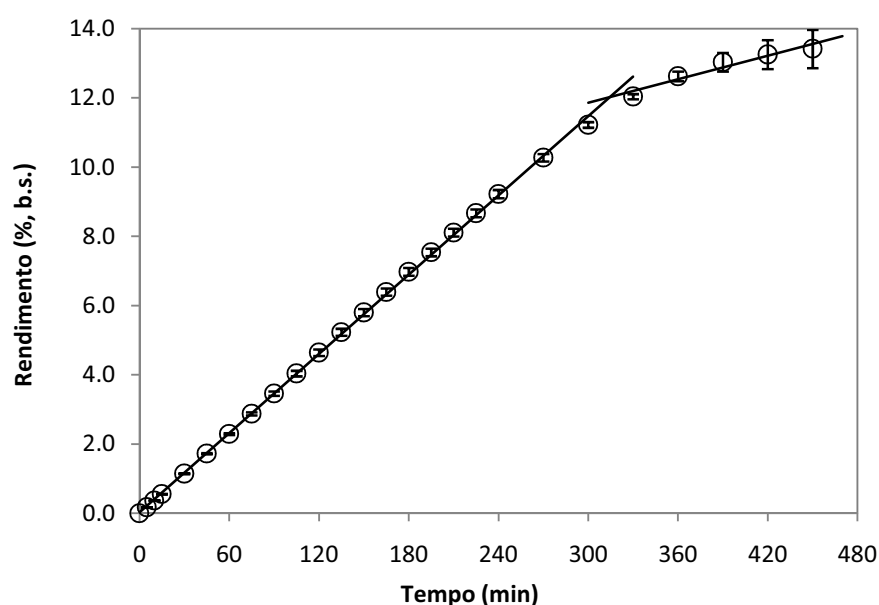


Figura 4.41. Ajuste de duas retas da curva de extração de semente de uva obtida a 313 K/35 MPa (Cin. 12).

Os parâmetros cinéticos ajustados para a Cin. 12 foram: t_{CER} (314 min), M_{CER} ($1,78 \times 10^{-6}$ kg/s), Y_{CER} ($1,42 \times 10^{-2}$ kg extrato/kg CO_2) e R_{CER} (12,02 %). É importante lembrar que o produto extraído desta matéria-prima é o óleo vegetal, sendo que esta é uma diferença da semente de uva quando comparada às demais matérias-primas estudadas, das quais se extrai óleo volátil e/ou oleoresina.

O rendimento em 450 min de extração foi de 13,42 % (b.s.). Este resultado está de acordo com dados da literatura, que reportam rendimentos de óleo de semente de uva por SFE de 2,0 % a 12,5 %, dependendo das condições de operação, e, especialmente, do

tamanho de partícula (SOVOVÁ et al., 1994; MOLERO GÓMEZ et al., 1996; REVERCHON e MARRONE, 2001; FIORI, 2007; FREITAS, 2007). Em 450 min de extração foi atingido S/F de aproximadamente 12,5; este valor foi o suficiente para esgotar o leito de extração, também de acordo com dados de literatura (FIORI, 2007).

4.5.2. Estudo do Aumento de Escala

A Figura 4.42 apresenta as OECs determinadas em escala de laboratório (Cin. 12) e piloto (Cin. 13), assim como o experimento de coleta total (CT 2) realizado no equipamento piloto. Para a semente de uva foi realizado aumento de escala de 17 vezes. Da mesma maneira que para as demais matérias-primas estudadas, a recuperação de extrato em escala piloto mostrou-se mais eficiente do que em escala de laboratório; para 300 min de extração o rendimento da Cin. 13 (11,90 %) foi 6 % superior ao da Cin. 12 (11,22 %). Assim como para as demais matérias-primas, foi observada a co-extração de água, a qual foi separada do extrato por diferença de densidade. Os resultados apresentados na Figura 4.42 são relativos apenas ao extrato, sem considerar a água. Assim, mais uma vez foi confirmada a eficiência do critério de aumento de escala adotado.

O experimento de coleta total foi realizado a fim de determinar a influência dos períodos estáticos intermediários nos experimentos realizado em escala piloto. Em escala de laboratório, o extrato é coletado de maneira contínua ao longo de todo o experimento, enquanto em escala piloto, a cada ponto da cinética o processo necessita ser interrompido e os separadores despressurizados a fim de coletar o mesmo. Este fato poderia estar influenciando o maior rendimento em escala piloto, uma vez que o período estático é utilizado em SFE a fim de aumentar o tempo de contato entre solvente e matéria-prima antes do início do processo de extração, conseqüentemente aumentando o rendimento no início do processo. Este é um ponto importante a se determinar, uma vez que em escala industrial os períodos estáticos intermediários não seriam utilizados, sendo apenas a coleta total realizada. Na Figura 4.42 pode-se observar que não houve diferença de rendimento entre o último ponto da Cin. 13 (11,90 %), e o experimento CT 2 (11,88 %), indicando assim que o procedimento de períodos estáticos intermediários entre os pontos de coleta do

extrato, utilizado para a determinação de curvas cinéticas em escala piloto, não influencia o rendimento.

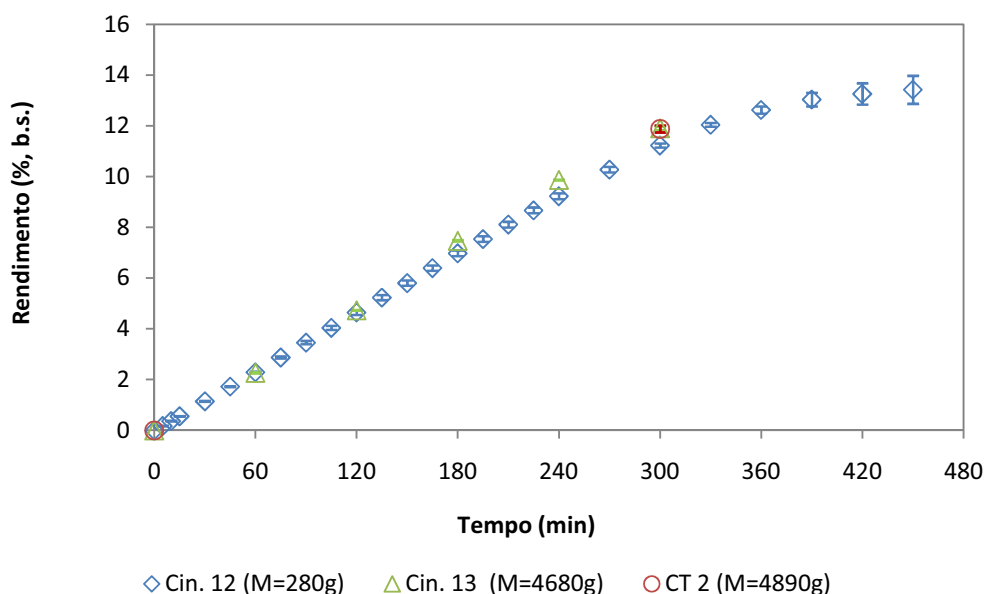


Figura 4.42. Aumento de escala para a semente de uva.

4.5.3. Estudo da Etapa de Separação

Na Figura 4.43 estão apresentados os rendimentos dos separadores individualmente ao longo da Cin. 13 e do experimento CT 2. A maior parte do extrato foi recuperada em S_1 (86 %), sendo o restante foi recuperado em S_2 . Não foi precipitado extrato em S_3 , o que indica que as condições operacionais utilizadas em S_2 (313 K/6 MPa) foram capazes de precipitar todo o extrato. É importante a determinação da mínima pressão a ser utilizada nos separadores para a precipitação do extrato, uma vez que quanto maior a pressão utilizada, menor é o custo com recompressão do solvente para reciclo no processo (TAKEUCHI et al., 2008). Portanto, uma pressão de 6 MPa pode ser interessante economicamente para uso no separador a nível industrial. No entanto, uma análise econômica deve ser desenvolvida, uma vez que embora haja menor custo com recompressão do solvente, a perda de CO_2 na corrente de extrato aumenta com a pressão.

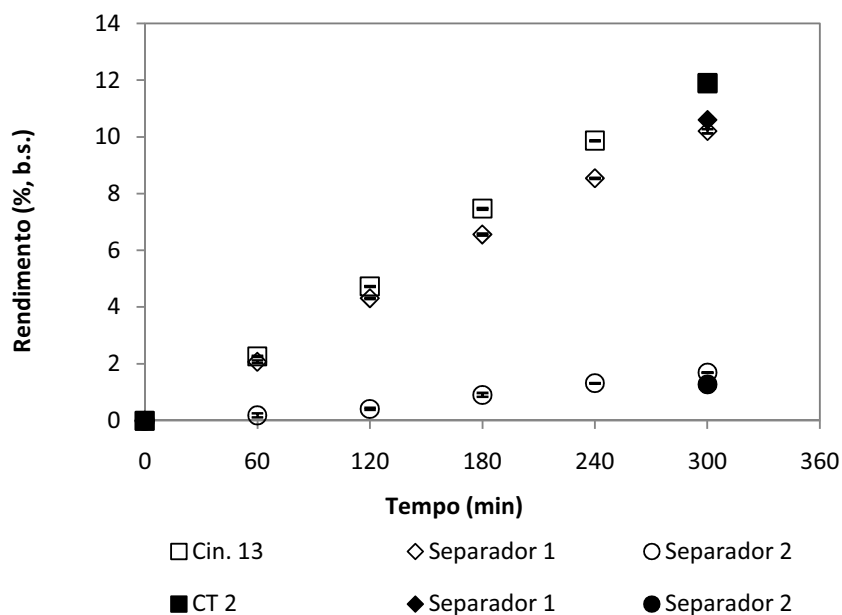


Figura 4.43. Rendimentos dos separadores obtidos a 313 K/35 MPa ao longo da Cin. 13 e CT 2 para a semente de uva.

Observando a Figura 4.43, mais uma vez pode-se notar que o experimento de coleta total foi compatível com a cinética em escala piloto, o que indica a eficiência da adaptação do processo para o estudo cinético em escala piloto.

Os extratos recuperados ao longo da Cin. 13 estão apresentados na Figura 4.44. Em S_1 o extrato é líquido, e passa de uma coloração amarela esverdeada para uma coloração verde escura. Já o extrato recuperado em S_2 apresenta coloração esbranquiçada e consistência mais pastosa. O óleo de semente de uva obtido pelo processo convencional de extração e comercializado no mercado, após todo o processo de refino, apresenta coloração verde clara translúcida.

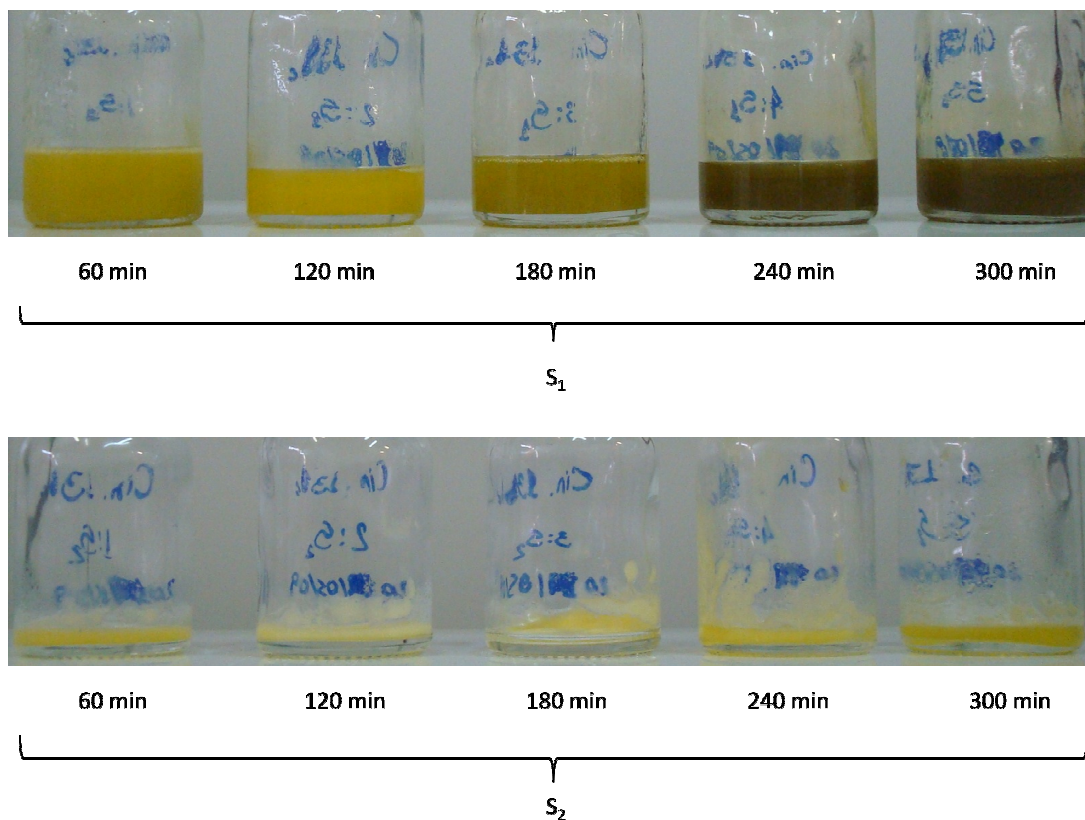


Figura 4.44. Extratos de semente de uva obtidos ao longo da Cin. 13.

4.5.4. Composição Química dos Extratos Obtidos nos Separadores

A composição química do óleo de semente de uva foi determinada para frações selecionadas do início e final da extração da Cin. 13 (60 min/ S_1 , 60 min/ S_2 , 300 min/ S_1 , 300 min/ S_2), e também para o extrato total (CT 2). A Tabela 4.25 apresenta a composição do óleo de semente de uva comparado às especificações de identidade do Codex Alimentarius (CODEX STAN 210, 2009).

No início da extração por volta de 95 % dos ácidos graxos recuperados encontravam-se na forma de triglicerídeos. Com o decorrer do tempo, aumentou a concentração de ácidos graxos livres e monoacilgliceróis, os quais foram coletados majoritariamente em S_1 .

Tabela 4.25. Composição química do óleo de semente de uva obtido a 313 K/35 MPa.

	Cin. 13				CT 2	Codex Alimentarius
	S ₁ 60 min	S ₂ 60 min	S ₁ 300 min	S ₂ 300 min		
<i>Distribuição dos ácidos graxos (%)</i>						
Triacilgliceróis	94,48	97,09	67,59	94,11		
Diacilgliceróis	3,42	1,89	4,55	3,06		
Monoacilgliceróis + ácidos graxos livres	2,10	1,02	27,86	2,83		
<i>Composição em ácidos graxos (% m/m)</i>						
Caprílico (C8:0)			0,23	0,03		ND
Cáprico (C10:0)	0,03		0,71	0,03		ND
Láurico (C12:0)	0,04		0,74	0,04	0,03	ND
Mirístico (C14:0)	0,14	0,08	0,69	0,12	0,11	< 0,30
Pentadecanóico (C15:0)	0,03		0,10	0,04		
Palmitico (C16:0)	8,57	7,50	13,32	8,56	8,14	5,5–11,00
Palmitoléico (C16:1)	0,19	0,13	0,57	0,18	0,16	< 1,2
Margárico (C17:0)	0,07	0,07	0,11	0,07	0,07	< 0,2
Margaroléico (C17:1)	0,02	0,02		0,03	0,03	< 0,1
Estearico (C18:0)	3,81	4,45	4,21	4,07	4,05	3,0–6,5
Oléico (C18:1)	14,75	15,63	13,55	15,28	15,12	12,0–28,0
Linoléico (C18:2)	71,23	70,95	63,25	70,39	71,20	58,0–78,0
Linolênico (C18:3)	0,62	0,52	1,67	0,58	0,57	< 1,0
Araquídico (C20:0)	0,20	0,28	0,26	0,23	0,22	< 1,0
Gadoléico (C20:1)	0,15	0,22	0,15	0,16	0,17	< 0,3
Behênico(C22:0)	0,09	0,08	0,26	0,11	0,08	< 0,5
Lignocérico (C24:0)	0,06	0,07	0,18	0,08	0,05	< 0,4
<i>Tocoferóis e tocotrienóis (total) (mg/kg)</i>						
α- tocoferol					39	16-38
γ- tocoferol					15	< 73
α- tocotrienol					34	18–107
γ- tocotrienol					78	115–205
<i>Composição de esteróis (%)</i>						
Colesterol					0,22	< 0,5
Brassicasterol					ND	< 0,2
Campesterol					9,29	7,5-14,0
Estigmasterol					12,06	7,5-12,0
β- sitosterol					61,01	64,0-70,0
δ-5-avenasterol					0,54	1,0-3,5
δ-7-estigmasterol					1,63	0,5-3,5
δ-7-avenasterol					0,53	0,5-1,5
Outros					8,35	< 5,1
Total esteróis (mg/kg)					4043	2000 -7000
Índice de peróxido (meq O ₂ /kg)					5,00	< 10,0
t-resveratrol (mg/L)					0,625	

ND – não detectável, definido como < 0,05 %.

O óleo bruto de semente de uva obtido por SFE (amostra CT 2) foi constituído principalmente pelos ácidos graxos insaturados linoléico (C18:2) e oléico (C18:1), com 71,2 e 15,1 % do total de ácidos graxos, respectivamente, além dos ácidos graxos saturados palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0), com 8,4 e 4,1 % do total de ácidos graxos, respectivamente. A composição química do óleo obtido no presente estudo está dentro das especificações do Codex Alimentarius.

A concentração de t-resveratrol no óleo obtido por SFE foi de 0,625 mg/L, um valor próximo da faixa reportada por SOUTO et al. (2001), de 0,82 a 5,75 mg/L, para vinhos tintos de diversas variedades de uva da região Sul do Brasil. Estes autores também citam concentrações de resveratrol em vinho tinto no mundo todo encontrados na literatura variando entre 0,13 e 1,21 mg/L. Estes resultados são evidência de que uma quantidade considerável de resveratrol permanece nas sementes de uva após o processo de fermentação do vinho, o qual pode ser recuperado por SFE.

4.5.5. Análise Econômica

Dois cenários econômicos encontrados no mercado foram avaliados para a SFE de óleo de semente de uva baseada na Cin. 13: custo de matéria-prima zero (Tabela 4.26), e custo de matéria-prima úmida de US\$ 2,70/ton (Tabela 4.27 e Figura 4.45). As linhas pontilhadas na Figura 4.45 representam o preço de comercialização do extrato obtido por prensagem a frio, pesquisado no mercado nacional e internacional. O preço do extrato obtido por LPSE é US\$ 4,85/kg (LIBERTY NATURAL, 2010), porém o produto mais próximo ao óleo extraído por SFE é o óleo extraído por prensagem, portanto o preço deste foi considerado como parâmetro de comparação. O tempo de retorno foi calculado baseado no menor preço de produto encontrado no mercado (US\$ 40,00/kg).

Por se tratar de um resíduo industrial de baixo valor, o preço da semente de uva apresentou pouca influência sobre o COM, com diferença máxima de aproximadamente US\$ 2,00/kg de produto do processo utilizando matéria-prima doada (Tabela 4.26) para o processo utilizando matéria-prima comprada (Tabela 4.27).

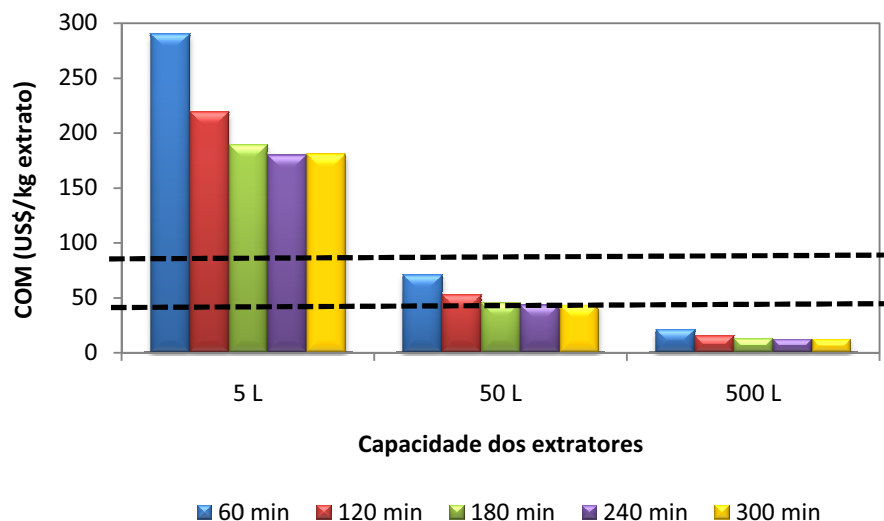


Figura 4.45. Estimativa de custo de manufatura (COM) para a semente de uva (Cin. 13) com custo de matéria-prima de US\$ 2,70/ton; as linhas pontilhadas na representam o preço de comercialização do extrato obtido por prensagem a frio, pesquisado no mercado nacional e internacional.

O processo para SFE de óleo de semente de uva começa a ser economicamente viável a partir da planta operando com extratores de 50 L, dependendo do preço de venda do produto. Para comercialização do produto a US\$ 40,00/kg, apenas a planta de 500 L é viável, com valor mínimo de COM de US\$ 12,00/kg, e tempo de retorno de 1,5 ano. A necessidade de processar grande quantidade de matéria-prima para viabilizar o processo é devido ao baixo valor agregado do produto quando comparado a óleos voláteis e oleoresinas, por exemplo. Uma opção para diminuir o COM seria estudar maiores vazões de CO₂, o que pode diminuir o tempo de processo para o mesmo rendimento, como foi observado na seção 4.1.8 para o cravo.

Reunindo dados de rendimento e a análise econômica, pode-se concluir que para SFE de semente de uva a 313 K/35 MPa, 240 min e S/F de 6,6 representam a melhor relação entre custo e rendimento de óleo. Ainda, vale ressaltar que pelas colorações diferenciadas apresentadas pelos produtos nos diferentes separadores (seção 4.1.6), o preço de comercialização dos produtos pode variar.

Tabela 4.26. Análise econômica da produção óleo de semente de uva por SFE baseado na Cin. 13 e custo de matéria-prima zero.

Tempo (min)	Produtividade (kg/ano)				Custo de operação (US\$/ano)	COM (US\$/kg extrato)	CRM (%)	COL (%)	FCI (%)	CQC (%)	CUT (%)	Retorno (anos)
	S ₁	S ₂	S ₃	Total								
5 L												
60	382	35	-	417	121.000,00	290,17	0,98	60,32	29,06	9,05	0,59	-
120	503	49	-	552	120.000,00	217,39	0,67	60,47	29,12	9,07	0,67	-
180	562	78	-	640	120.000,00	187,50	0,53	60,53	29,15	9,08	0,70	-
240	577	90	-	667	120.000,00	179,91	0,42	60,57	29,20	9,09	0,73	-
300	569	95	-	664	120.000,00	180,72	0,40	60,57	29,20	9,09	0,74	-
50 L												
60	3815	349	-	4164	292.000,00	70,12	4,06	49,93	36,09	7,49	2,43	-
120	5032	490	-	5522	289.000,00	52,34	2,80	50,43	36,43	7,56	2,78	-
180	5616	779	-	6395	288.000,00	45,04	2,23	50,64	36,59	7,60	2,94	46,93
240	5773	899	-	6672	287.000,00	43,02	1,77	50,82	36,75	7,62	3,04	21,88
300	5690	947	-	6637	286.000,00	43,09	1,68	50,83	36,76	7,62	3,10	23,18
500 L												
60	38153	3485	-	41638	844.000,00	20,27	14,02	25,88	47,80	3,88	8,41	2,92
120	50319	4904	-	55223	816.000,00	14,78	9,90	26,78	49,45	4,02	9,85	1,92
180	56160	7789	-	63949	804.000,00	12,57	7,98	27,19	50,20	4,08	10,54	1,58
240	57731	8995	-	66726	793.000,00	11,88	2,57	27,56	50,92	4,13	11,00	1,49
300	56903	9472	-	66375	792.000,00	11,93	6,09	27,58	50,97	4,14	11,22	1,50

COM: custo de manufatura; CRM: custo de matéria-prima; COL: custo de mão-de-obra; FCI: custo de investimento; CQC: custo com controle de qualidade; CUT: custo de utilidades.

Tabela 4.27. Análise econômica da produção óleo de semente de uva por SFE baseado na Cin. 13 e custo de matéria-prima de US\$ 2,70/ton.

Tempo (min)	Produtividade (kg/ano)				Custo de operação (US\$/ano)	COM (US\$/kg extrato)	CRM (%)	COL (%)	FCI (%)	CQC (%)	CUT (%)	Retorno (anos)
	S ₁	S ₂	S ₃	Total								
5 L												
60	382	35	-	417	121.000,00	290,17	1,28	60,14	28,98	9,02	0,59	-
120	503	49	-	552	121.000,00	219,20	0,86	60,35	29,07	9,05	0,67	-
180	562	78	-	640	121.000,00	189,06	0,67	60,45	29,11	9,07	0,70	-
240	577	90	-	667	120.000,00	179,91	0,53	60,50	29,16	9,08	0,72	-
300	569	95	-	664	120.000,00	180,72	0,49	60,52	29,18	9,08	0,74	-
50 L												
60	3815	349	-	4164	295.000,00	70,85	5,23	49,32	35,65	7,40	2,40	
120	5032	490	-	5522	291.000,00	52,70	3,57	50,03	36,14	7,50	2,76	
180	5616	779	-	6395	289.000,00	45,19	2,80	50,35	36,37	7,55	2,93	55,62
240	5773	899	-	6672	288.000,00	43,17	2,22	50,59	36,58	7,59	3,03	23,22
300	5690	947	-	6637	287.000,00	43,24	2,06	50,64	36,62	7,60	3,09	24,41
500 L												
60	38153	3485	-	41638	880.000,00	21,13	17,54	24,82	45,85	3,72	8,06	3,03
120	50319	4904	-	55223	839.000,00	15,19	12,36	26,05	48,10	3,91	9,58	1,95
180	56160	7789	-	63949	821.000,00	12,84	9,87	26,64	49,17	4,00	10,33	1,59
240	57731	8995	-	66726	806.000,00	12,08	7,92	27,10	50,08	4,07	10,82	1,50
300	56903	9472	-	66375	803.000,00	12,10	7,37	27,20	50,28	4,08	11,06	1,51

COM: custo de manufatura; CRM: custo de matéria-prima; COL: custo de mão-de-obra; FCI: custo de investimento; CQC: custo com controle de qualidade; CUT: custo de utilidades.

5. CONCLUSÕES

A condição de extração do cravo que apresentou melhor relação entre rendimento global, cinética de extração e composição química foi 313 K/15 MPa. Para o gengibre, a partir de informações de rendimento global e composição química, a condição de 313 K/30 MPa foi selecionada.

Na avaliação da estabilidade do extrato de gengibre, este mostrou alterações na sua composição química durante os quatro primeiros meses de armazenamento a 255 K, porém manteve-se estável ao longo dos 18 meses posteriores de armazenamento. A mistura de gingeróis + shogaóis permaneceu estável ao longo de todo o tempo de armazenamento a 255 K, tendo sido detectada a presença de gingeróis após os 22 meses de armazenamento.

O estudo da etapa de separação mostrou-se relevante dentro do processo SFE, uma vez que diferentes produtos puderam ser obtidos pela manipulação das condições operacionais dos separadores. No entanto, o estudo desta etapa é dificultado para algumas matérias-primas pela limitada informação de solubilidade disponível na literatura, como é o caso da cera de cana e cidrão. Os dados de rendimento global são muito úteis na otimização da etapa de extração do processo SFE, porém para o estudo da etapa de separação, dados de equilíbrio de fases são mais úteis.

O critério simples de aumento de escala utilizado (manutenção da proporção entre massa de solvente e massa de matéria-prima constante) mostrou-se eficiente para as cinco matérias-primas estudadas: cravo-da-índia (botão floral), gengibre (rizoma), resíduo de cana-de-açúcar (torta de filtro), cidrão (folha) e semente de uva. Foram obtidas curvas de extração de formato similar e rendimento ligeiramente superior para aumento de escala de 14-17 vezes para diferentes tipos de matéria-prima. Assim, pode-se prever o comportamento em escala piloto a partir de dados de laboratório, sendo que os dados de laboratório podem ser utilizados com segurança para estimativas de custos de manufatura, uma vez que a tendência do processo é melhorar o rendimento com o aumento da escala de operação.

O critério simples adotado mostrou-se mais robusto e eficiente do que os complexos modelos propostos na literatura, e pode ser facilmente aplicado para o desenvolvimento de

processos SFE. Parece haver mais algum parâmetro influenciando o processo, possivelmente a velocidade intersticial do solvente, de modo que o rendimento aumente com o aumento da escala de operação.

O cálculo do custo de manufatura dos extratos demonstrou que é economicamente viável estabelecer uma unidade SFE no Brasil para processamento de matérias-primas brasileiras e adaptadas ao cultivo nacional para extratores industriais com volume de 50 a 500 L, dependendo da matéria-prima a ser processada. Reunindo dados técnicos e econômicos, para SFE de cravo-da-índia a 313 K/15 MPa, 52 min e S/F de 3,6 apresentam a melhor relação entre custo, rendimento e qualidade do produto. Para o resíduo de cana, os parâmetros otimizados foram 60 min e S/F de 4,8 a 333 K/35 MPa. Para SFE de semente de uva a 313 K/35 MPa, 240 min e S/F de 6,6 foram os parâmetros selecionados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy**. Carol Stream, EUA: Allure Publishing Corporation, 2001, 468 p.
- AGGARWAL, B. B., SHISHODIA, S. Molecular targets of dietary agents for prevention and therapy of cancer. **Biochemical Pharmacology**, v. 71, 2006, p. 1397-1421.
- ALI, B. H., BLUNDEN, G., TANIRA, M. O., NEMMAR, A. Some phytochemical, pharmacological and toxicological properties of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe): a review of recent research. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, 2008, p. 409-420.
- AL-JABARI, M. Kinetic models of supercritical fluid extraction. **Journal of Separation Science**, v. 25, 2002, p. 477-489.
- AL-MARZOUQI, A. H., JOBE, B., DOWAIDAR, A., MAESTRELLI, F., MURA, P. Evaluation of supercritical fluid technology as preparative technique of benzocaine-cyclodextrin complexes – Comparison with conventional methods. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 24, 2007, p. 566-574.
- ALONSO, E., CANTERO, F. J., GARCÍA, J., COCERO, M. J. Scale-up process of supercritical extraction with adsorption of solute onto active carbon. Application to soil remediation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 24, 2002, p. 123-135.
- ALQAREER, A., ALYAHYA, A., ANDERSSON, L. The effect of clove and benzocaine versus placebo as topical anesthetics. **Journal of Dentistry**, v. 34, 2006, p. 747-750.
- AOCS – American Oil Chemists' Society. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**, 3a. ed. Champaign, EUA: AOCS Press, v. 1-2, 1988.
- AOCS – American Oil Chemists' Society. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**. Section I. 4a. ed. Champaign, EUA: AOCS Press, v. 2, 1997, p. 54-83.
- AOCS – American Oil Chemists' Society. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**, 3a. ed. Champaign, EUA: AOCS Press, v. 1, 2003.
- ARUOMA, O. I., SPENCER, J. P. E., WARREN, D., JENNER, P., BULTER, J., HALLIWELL, B. Characterization of food antioxidants, illustrated using commercial garlic and ginger preparations. **Food Chemistry**, v. 60, n. 2, 1997, p. 149-156.
- ASAE – American Society of Agricultural Engineers. **Method of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving**. In: American Society of Agricultural Engineers Standards, S319.3, 1998, p. 447-550.
- BADALYAN, A. G., WILKINSON, G. T., CHUN, B. Extraction of Australian ginger root with carbon dioxide and ethanol entrainer. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 13, 1998, p. 319-324.

- BALACHANDRAN, S., KENTISH, S. E., MAWSON, R. The effects of both preparation method and season on the supercritical extraction of ginger. **Separation and Purification Technology**, v. 48, 2006, p. 94-105.
- BASSALO, J. M. F. Nascimento da Física. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 1, 1998, p.56-74.
- BERNA, A., TÁRREGA, A., BLASCO, M., SUBIRATS, S. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel; effect of the height of the bed. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 18, 2000, p. 227-237.
- BHATTARAI, S., TRAN, V. H., DUKE, C. C. The stability of gingerol and shogaol in aqueous solutions. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 90, n. 10, 2001, p. 1658-1664.
- BRAGA, M. E. M. Obtenção de compostos bioativos de *Curcuma longa* L. e *Lippia alba* M. por tecnologia supercrítica: rendimento global, cinética de extração, composição química e aproveitamento do resíduo amiláceo. **Tese** (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2005, 198 p.
- BRAGA, M. E. M., MORESCHI, S. R. M., MEIRELES, M. A. A. Effects of supercritical fluid extraction on *Curcuma longa* L. and *Zingier officinale* R. starches. **Carbohydrate polymers**, v. 63, 2006, p. 340-346.
- BRAVI, M., BUBBICO, R., MANNA, F., VERDONE, N. Process optimization in sunflower oil extraction by supercritical CO₂. **Chemical Engineering Science**, v. 57, 2002, p. 2753-2764.
- BRAVI, M., SPINOGLIO, F., VERDONE, N., ADAMI, M., ALIBONI, A., D'ANDREA, A., DE SANTIS, A., FERRI, D. Improving the extraction of α -tocopherol-enriched oil from grape seeds by supercritical CO₂. Optimisation of the extraction conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 78, 2007, p. 488-493.
- BRUNNER, G. **Gas extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. 1ª ed. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994, 387p.
- BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, v. 67, 2005, p. 21-33.
- CAI, L., WU, C. D. Compounds from *Syzygium aromaticum* possessing growth inhibitory activity against oral pathogens. **Journal of Natural Products**, v. 59, n. 10, 1996, p. 987-990.
- CAO, X., ITO, Y. Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent separation of free fatty acids by high-speed counter-current chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1021, 2003, p. 117-124.
- CARNAT, A., CARNAT, A. P., FRAISSE, D., LAMAISON, J. L. The aromatic and polyphenolic composition of lemon verbena tea. **Fitoterapia** 70, 1999, p. 44-49.

- CARVALHO JR., R. N., MOURA, L. S., ROSA, P. T. V., MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition and antioxidant activity. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, 2005, p. 197-204.
- CASTAÑO, G., ARRUZAZABALA, M. L., FERNÁNDEZ, L., MAS, R., CARBAJAL, D., MOLINA, V., ILLNAIT, J., MENDOZA, S., GÁMEZ, R., MESA, M., FERNÁNDEZ, J. Effects of combination treatment with policosanol and omega-3 fatty acids on platelet aggregation: a randomized, double-blind clinical study. **Current Therapeutic Research**, v. 67, n. 3, 2006, p. 174-192.
- CATCHOPOLE, O. J. Comunicação pessoal. Abr, 2010.
- CATCHOPOLE, O. J., GREY, J.B., PERRY, N. B., BURGESS, E. J., REDMOND, W. A., PORTER, N. G. Extraction of chili, black pepper, and ginger with near-critical CO₂, propane, and dimethyl ether: analysis of the extracts by quantitative nuclear magnetic resonance. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, 2003, p. 4853-4860.
- CHAIEB, K., HAJLAOUI, H., ZMANTAR, T., KAHLA-NAKBI, A. B., ROUABHIA, M., MAHDOUANI, K., BAKHROUF, A. The chemical composition and biological activity of clove essential oil, *Eugenia caryophyllata* (*Syzygium aromaticum* L. Myrtaceae): a short review. **Phytotherapy Research**, v. 21, 2007, p. 501-506.
- CHENG, K., KUO, S., TANG, M., CHEN, Y. Vapor-liquid equilibria at elevated pressures of binary mixtures of carbon dioxide with methyl salicylate, eugenol, and diethyl phthalate. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 18, 2000, p. 87-99.
- CHRUBASIK, S., PITTLER, M. H., ROUFOGALIS, B. D. Zingiberis rizhoma: a comprehensive review on the ginger effect and efficacy profiles. **Phytomedicine**, v. 12, 2005, p. 684-701.
- CODEX STAN 210. **Codex Standard for Named Vegetable Oils**. Codex-Stan 210-1999, 2009, p. 1-13.
- COELHO, J.A.P., PEREIRA, A.P., MENDES, R.L., PALAVRA, A.M.F. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of *Foeniculum vulgare* Volatile Oil, **Flavour and Fragrance Journal**, v. 18, n. 4, 2003, p. 316-319.
- COWAN, M. M. Plant products as antimicrobial agents. **Clinical Microbiology Reviews** 12 (4), 1999, p. 564-582.
- DALMOLIN, I., MAZUTTI, M. A., BATISTA, E. A. C., MEIRELES, M. A. A., OLIVEIRA, J. V. Chemical characterization and phase behavior of grape seed oil in compressed carbon dioxide and ethanol as co-solvent. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, 2010, p. 797-801.
- DE LUCAS, A., GARCÍA, A., ALVAREZ, A., GRACIA, I. Supercritical extraction of long-chain n-alcohols from sugar cane crude wax. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 41, 2007, p. 267-271.

- DEL VALLE, J. M., AGUILERA, J. M. Review: High pressure CO₂ extraction. Fundamentals and applications in the food industry. **Food Science and Technology Internatonal**, v. 5, 1999, p. 1-24.
- DEL VALLE, J. M., DE LA FUENTE, J. C. Supercritical CO₂ extraction of oilseeds: review of kinetic and equilibrium models. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 46, 2005, p. 131-160.
- DEL VALLE, J. M., DE LA FUENTE, J. C., CARDARELLI, D. A. Contributions to supercritical extraction of vegetables substrates in Latin America. **Journal of Food Engineering**, v. 67, 2005, p. 35-57.
- DEL VALLE, J. M., JIMÉNEZ, M., DE LA FUENTE, J. C. Extraction kinetics of pre-pelletized Jalapeño peppers with supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 25, 2003, p. 33-44.
- DEL VALLE, J. M.; RIVERA, O.; MATTEA, M.; RUETSCH, L.; DAGHERO, J.; FLORES, A. Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics. **Journal of Supercritical Fluids** 31, 2004, p. 159-174.
- DELLA PORTA, G., TADDEO, R., D'URSO, E., REVERCHON, E. Isolation of clove bud and star anise essential oil by supercritical CO₂ extraction. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 31, 1998, p. 454-460.
- DIAZ, M. S., BRIGNOLE, E. A. Modeling and optimization of supercritical fluid processes. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, 2009, p. 611-618.
- DÍAZ-REINOSO, B., MOURE, A., DOMINGUÉZ, H., PARAJOÁ, J. C. Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, 2006, p. 2441-2469.
- DUARTE, M. C. T., FIGUEIRA, G. M., SARTORATTO, A., REHDER, V. L. G., DELARMELINA, C. Anti-*Candida* activity of Brazilian medicinal plants. **Journal of Ethnopharmacology** 97, 2005, p. 305-311.
- DUŠAN, F., MARIÁN, S., KATARÍNA, D., DOBROSLAVA, B. Essential oils – their antimicrobial activity against *Escherichia coli* and effect on intestinal cell viability. **Toxicology in Vitro**, v. 20, 2006, p. 1435-1445.
- EL-ALIM, S. S. L. A., LUGASI, A., Hóvári, J., Dworschák, E. Culinary herbs inhibit lipid oxidation in raw and cooked minced meat patties during storage. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 79, 1999, p. 277-285.
- FABIO, A., CERMELLI, C., FABIO, G., NICOLETTI, P., QUAGLIO, P. Screening of the antibacterial effects of a variety of essential oils on microorganisms responsible for respiratory infections. **Phytotherapy Research**, v. 21, 2007, p. 374-377.
- FIORI, L. Grape seed oil extraction kinetic and solubility data: critical approach and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, 2007, p. 43-54.

- FIORI, L., BASSO, D., COSTA, P. Seed oil supercritical extraction: particle size distribution of the milled seeds and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, 2008, p. 174-181.
- FLICKR. Disponível: www.flickr.com. Acessado em Maio, 2010.
- FRANÇA, L. F., MEIRELES, M. A. A. Extraction of oil from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO₂. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, 1997, p. 384-388.
- FREITAS, L. S. Desenvolvimento de procedimentos de extração do óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos. **Tese** (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2007, 205 p.
- FULLANA, M., TRABELSI, F., RECASENS, F. Use of neural net computing for statistical and kinetic modelling and simulation of supercritical fluid extractors. **Chemical Engineering Science**, v. 55, 2000, p. 79-95.
- GENG, Y., LIU, J., LV, R., YUAN, J., LIN, Y., WANG, X. An efficient method for extraction, separation and purification of eugenol from *Eugenia caryophyllata* by supercritical fluid extraction and high-speed counter-current chromatography. **Separation and Purification Technology**, n. 57, 2007, p. 237-241.
- GHAYUR, M. N., GILANI, A. H. Species differences in the prokinetic effects of ginger. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 57, 2006, p. 65-73.
- GHELARDINI, C., GALEOTTI, N., DI CESARE MANNELLI, L., MAZZANTI, G., BARTOLINI, A. Local anaesthetic activity of β -caryophyllene. **Il Farmaco**, v. 56, 2001, p. 387-389.
- GOODARZANIA, I., EIKANI, M. H. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Essential Oils: Modeling and Simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 53, 1998, p. 1387-1395.
- GOUNI-BERTHOLD, I., BERTHOLD, H. K. Policosanol: clinical pharmacology and therapeutic significance of a new lipid-lowering agent. **American Heart Journal**, v. 143, n. 2, 2002, p. 356-365.
- GUAN, W., LI, S., YAN, R., TANG, S., QUAN, C. Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods. **Food Chemistry**, v. 101, 2007, p. 1558-1564.
- GÜLÇİN, İ., GÜNGÖR, S., BEYDEMİR, S., ELMAS, M., KÜFREYİOĞLU, Ö. I. Comparison of antioxidant activity of clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb) buds and lavender (*Lavandula stoechas* L.). **Food Chemistry**, v. 87, 2004, p. 393-400.
- HAN, X., CHENG, L., ZHANG, R., BI, J. Extraction of safflower seed oil by supercritical CO₂. **Journal of Food Engineering**, v. 92, 2009, p. 370-376.
- HARGROVE, J. L., GREENSPAN, P., HARTLE, D. K. Nutritional significance and metabolism of very long chain fatty alcohols and acids from dietary waxes. **Experimental Biology and Medicine**, v. 229, 2004, p. 215-226.

- HARTMAN, L., LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, 1973, p. 475.
- HE, H., CORKE, H., CAI, J. Supercritical carbon dioxide extraction of oil and squalene from *Amaranthus* grain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, 2003, p. 7921-7925.
- HE, X. G., BERNART, M. W., LIAN, L-Z., LIN, L-Z. High-performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometric analysis of pungent constituents of ginger. **Journal of Chromatography A**, v. 796, 1998, p. 327-334.
- HILGERT, N. I. Plants used in home medicine in the Zenta River basin, Northwest Argentina. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 76, 2001, p. 11-34.
- HISERODT, R. D., FRANZBLAU, S. G., ROSEN, R. E. isolation of 6-, 8- and 10-gingerol from ginger rhizome by HPLC and preliminary evaluation of inhibition of *Mycobacterium avium* and *Mycobacterium tuberculosis*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, 1998, p. 2504-2508.
- HUANG, Y., HO, S.-H., LEE, H.-C., YAP, Y.-L. Insecticidal properties of eugenol, isoeugenol and methyleugenol and their effects on nutrition of *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 38, 2002, p. 403-412.
- INOUE, S., UCHIDA, K., NISHIYAMA, Y., HASUMI, Y., YAMAGUCHI, H., ABE, S. Combined effect of heat, essential oils and salt on the fungicidal activity against *Trichophyton mentagrophytes* in foot bath. **Japanese Journal of Medical Mycology**, v. 48, 2007, p. 27-36.
- JACOBS, M. B. **The Chemical Analysis of Food and Products**. In: Robert Krieger (Ed.), 3a. ed. New York, EUA: Publishing Co., 1973, p. 22-23.
- JAYAPRAKASHA, G. K., SINGH, R. P., SAKARIAH, K. K. Antioxidant activity of grape seed (*Vitis vinifera*) extracts on peroxidation models in vitro. **Food Chemistry**, v. 73, 2001, p. 285-290.
- JOLAD, S. D., LANTZ, R. C., CHEN, G. J., BATES, R. B., TIMMERMMANN, B. N. Commercially processed dry ginger (*Zingiber officinale*): composition and effects on LPS-stimulated PGE₂ production. **Phytochemistry**, v. 66, 2005, p. 1614-1635.
- JOLAD, S. D., LANTZ, R. C., SOLYOM, A. M., CHEN, G. J., BATES, R. B., TIMMERMMANN, B. N. Fresh organically grown ginger (*Zingiber officinale*): composition and effects on LPS-induced PGE₂ production. **Phytochemistry**, v. 65, 2004, p. 1937-1954.
- KIKUZAKI, H., NAKATANI, N. Antioxidant effects of some ginger constituents. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 6, 1993, p. 1407-1410.
- KIRIAMITI, H. K., RASCOL, E., MARTY, A., CONDORET, J. S. Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, 2001, p. 711-718.

- KOBAYASHI, M., SHOJI, N., OHIZUMI, T. Gingerol, a novel cardiotonic agent, activates the Ca^{2+} -pumping ATPase in skeletal and cardiac sarcoplasmic reticulum. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes**, v. 903, n. 1, 1987, p. 96-102.
- KOTNIK, P., ŠKERGET, M., KNEZ, Ž. Supercritical fluid extraction of chamomile flower heads: comparison with conventional extraction, kinetics and scale-up. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, 2007, p. 192-198.
- LAGUNA GRANJA, A., MAGRANER HERNANDEZ, J., CARBAJAL QUINTANA, D., ARRUZAZABALA, VALMANA, L., MAS FERREIRO, R., GARCIA MESA, M. Mixture of higher primary aliphatic alcohols, its obtention from sugar cane wax and its pharmaceutical uses. **Patente US 5663156**, 1994.
- LEAL, P. F. Estudo comparativo entre os custos de manufatura e as propriedades funcionais de óleos voláteis obtidos por extração supercrítica e destilação por arraste a vapor. **Tese (Doutorado)**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2008, 275 p.
- LEAL, P. F., BRAGA, M. E. M., SATO, D. N., CARVALHO, J. E., MARQUES, M. O. M., MEIRELES, M. A. A. Functional properties of speice extracts obtained via supercritical fluid extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, 2003, p. 2520-2525.
- LEAL, P. F., MAIA, N. B., CARMELLO, Q. A. C., CATHARINO, R. R., EBERLIN, M. N., MEIRELES, M. A. A. Sweet basil (*Ocimum basilicum*) extracts obtained by supercritical fluid extraction (SFE): global yields, chemical compositions, antioxidant activity, and estimation of the cost of manufacturing. **Food and Bioprocess Technology**, v. 1, 2008, p. 326-338.
- LEAL, P. F., QUEIROGA, C. L., RODRIGUES, M. V. N., MONTANARI JR, I., MEIRELES, M. A. A. Global yields, chemical compositions, and antioxidant activities of extracts from *Achyrocline alata* and *Achyrocline satureioides*. **Pharmacognosy Magazine**, v. 2, 2006a, p. 153-159.
- LEAL, P. F., TAKEUCHI, T. M., MEIRELES, M. A. A. Comparison of two anethole sources (*Foeniculum vulgare* and *Croton zethntneri* Pax Et Hoffm) in terms of supercritical extraction: economical evaluation. **In: I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids**, 2007, Foz do Iguaçu, Brasil.
- LEAL, P. F., TAKEUCHI, T. M., ORESTES, T., ROSA, P.T. V., MEIRELES, M. A. A. Simulation of falsh tank operation conditions to improve anethole obtaining from two different soufces by supercritical technology. **In: VII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design**, 2006b, Morélia, México, p. 866-878.
- LEE, K., SHIBAMOTO, T. Antioxidant property of aroma extract isolated from clove buds [*Syzygium aromaticum* (L.) Merr. Et Perry]. **Food Chemistry**, v. 74, 2001, p. 443-448.

- LEE, S.-J., HAN, J.-I., LEE, G.-S., PARK, M.-J., CHOI, I.-G., NA, K.-J., JEUNG, E.-B. Antifungal effect of eugenol and nerolidol against *Microsporum gypseum* in a Guinea pig model. **Biological & Pharmaceutical Bulletin**, v. 30, n. 1, 2007, p. 184-188.
- LI, D., SYPERT, G. W., GOW, R. T. Compositions and methods comprising Zingiber species. **Patente WO 2008/010183**, 2008.
- LIBERTY NATURAL. Disponível: www.libertynatural.com. Acessado em Junho, 2010.
- LOWTHER, S., SBORDONE, J. Food product containing policosanols. **Patente CA 2544227**, 2007.
- MADSEN, H. L., BERTELSEN, G. Spices as antioxidants. **Trends in Food Science & Technology**, v. 6, 1995, p. 271-277.
- MARÍN, S., VELLUTI, A., RAMOS, A. J., SANCHIS, V. Effect of essential oils on zearalenone and deoxynivalenol production by *Fusarium graminearum* in non-sterilized maize grain. **Food Microbiology**, v. 21, 2004, p. 313-318.
- MARR, R., GAMSE, T. Use of supercritical fluids for different processes including new developments – a review. **Chemical Engineering and Processing**, v. 39, 2000, p. 19-28.
- MARTÍN, A., COCERO, M. J. Micronization processes with supercritical fluids: Fundamentals and mechanisms. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, 2008, p. 339-350.
- MARTÍNEZ, J. Extração de Óleos Voláteis e Outros Compostos com CO₂ Supercrítico: Desenvolvimento de uma Metodologia de Aumento de Escala a Partir da Modelagem Matemática do Processo e Avaliação dos Extratos Obtidos. **Tese (Doutorado)**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2005, 172 p.
- MARTÍNEZ, J., MONTEIRO, A. R., ROSA, P. T. V., MARQUES, M. O. M., MEIRELES, M. A. A. Multicomponent Model to Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 42, 2003, p. 1057-1063.
- MARTÍNEZ, J., ROSA, P. T. V., MEIRELES, M. A. A. Extraction of clove and vetiver oils with supercritical carbon dioxide: modeling and simulation. **The Open Chemical Engineering Journal**, v. 1, 2007, p. 1-7.
- MÁS, R., RIVAS, P., IZQUIERDO, J. E., HERNÁNDEZ, R., FERNÁNDEZ, L., FERNÁNDEZ, J., ORTA, S. D., ILLNAIT, J., RICARDO, Y. Pharmacoepidemiologic study of policosanols. **Current Therapeutic Research**, v. 60, n. 8, 1999, p. 458-467.
- MASUDA, Y., KIKUZAKI, H., HISAMOTO, M., NAKATANI, N. Antioxidant properties of gingerol related compounds from ginger. **Biofactors**, v. 21, 2004, p. 293-296.
- MATAN, N., RIMKEREE, H., MAWSON, A. J., CHOMPREEA, P.; HARUTHAITHANASAN, V., PARKER, M. Antimicrobial activity of cinnamon and

- clove oils under modified atmosphere conditions. **International Journal Food Microbiology**, v. 107, 2006, p. 180-185.
- MATILHA, A., CARDOZO-FILHO, L.; WOLFF, F. Simulação do processo de desterpenação supercrítica do óleo essencial de laranja. **Acta Scientiarum**, v.23, n.6, p. 2001, 1433-1437.
- MCHUGH, M. A., KRUKONIS, V. J. **Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice**, 2^a ed., Butterworth-Heinneman, 1994.
- MEIRELES, M. A. A. **Extraction of Bioactive Compounds from Latin American Plants**. In: J. Martinez (Org.). Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds. Boca Raton: CRC Press – Taylor & Francis Group, 2008, p. 243-274.
- MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction from solid: process design data (2001-2003). **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 7, 2003, p. 321-330.
- MENDES, M. F., PESSOA, F. L. P., ULLER, A. M. C. An Economic Evaluation Based on An Experimental Study of the Vitamin E Concentration Present in Deodorizer Distillate of Soybean Oil Using Supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 23, 2002, p. 257-265.
- MENON, K. V., GARG, S. R. Inhibitory effect of clove oil on *Listeria monocytogenes* in meat and cheese. **Food Microbiology**, v. 18, n. 6, 2001, p. 647-650.
- MEZZOMO, N., MARTÍNEZ, J. FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: kinetics, mathematical modeling and scale-up. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, 2009, p. 10-16.
- MOHAMED, R. S. Extração e Fracionamento de Produtos de Ocorrência Natural com Fluidos Supercríticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 4, 1997, p.344-353.
- MOLERO GÓMEZ, A.; PEREYRA LÓPEZ, C.; MARTÍNEZ DE LA OSSA, E. Recovery of grape seed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction. **Chemical Engineering Journal** 61, 1996, p. 227-231.
- MONTEIRO, A. R. Extração do óleo essencial/oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com CO₂ supercrítico: uma avaliação do pré-tratamento e das variáveis de processo. **Tese** (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 1999, 176 p.
- MORESCHI, S. R. M., PETENATE, A. J., MEIRELES, M. A. A. Hydrolysis of ginger bagasse starch in subcritical water and carbon dioxide. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, 2004, p. 1753-1758.
- MOURA, L. S., CARVALHO JR., STEFANINI, M. B., MING, L C., MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction from fennel (*Foeniculum vulgare*): global yield, composition and kinetic data. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, 2005, p. 212-219.

- NAVARRO-DÍAZ, H. J. CARVALHO, G. C., LEAL, P. F., PRADO, J. M., MEIRELES, M. A. A. Obtaining of extracts from *Origanum vulgare* and *Cordia verbenacea* via supercritical technology and steam distillation: process and economical Study. **In: 9th International Symposium on Supercritical Fluids**, 2009, Arcachon, França.
- NAVEENA, B. M., MUTHUKUMAR, M., SEM, A. R., BABJI, Y., MURTHY, T. R. K. Improvement of shelf-life of buffalo meat using lactic acid, clove oil and vitamin C during retail display. **Meat Science**, v. 74, 2006, p. 409-415.
- NGUYEN, P., MITTAL, G. S. Inactivation of naturally occurring microorganisms in tomato juice using pulsed electric field (PEF) with and without antimicrobials. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, 2007, p. 360-365.
- NOA, M., MAS, R. Protective effect of policosanol on atherosclerotic plaque on aortas in monkeys. **Archives of Medical Research**, v. 36, 2005, p. 441-447.
- NÓBREGA, L. P., MONTEIRO, A. R., MEIRELES, M. A. A., MARQUES, M. O. M. Comparison of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin obtained with ethanol and isopropanol with that obtained with pressurized CO₂. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 4, 1997, p. 408-412.
- NOSTRO, A., CELLINI, L., DI BARTOLOMEO, S., CANNATELLI, M. A., DI CAMPLI, E., PROCOPIO, F., GRANDE, R., MARZIO, L., ALONZO, V. Effects of combining extracts (from propolis or *Zingiber officinale*) with clarithromycin on *Helicobacter pylori*. **Phytotherapy Research**, v. 20, 2006, p. 187-190.
- OHNO, T., KITA, M., YAMAOKA, Y., IMAMURA, S., YAMAMOTO, T., MITSUFUJI, S., KODAMA, T., KAHIMA, K., IMANISHI, J. Antimicrobial activity of essential oils against *Helicobacter pylori*. **Helicobacter** 8 (3), 2003, p. 207-215.
- OHTA, Y., OHASHI, K., MATSURA, T., TOKUNAGA, K., KITAGAWA, A., YAMADA, K. Octacosanol attenuates disrupted hepatic reactive oxygen species metabolism associated with acute liver injury progression in rats intoxicated with carbon tetrachloride. **Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition**, v. 42, 2008, p. 118-125.
- OJEWOLE, J. A. O. Analgesic, anti-inflammatory and hypoglycaemic effects of ethanol extract of *Zingiber officinale* (Roscoe) rhizomes (Zingiberaceae) in mice and rats. **Phytotherapy Research**, v. 20, 2006, p. 764-772.
- OMIDBEYGI, M.; BARZEGAR, M.; HAMIDI, Z., NAGHDIBADI. Antifungal activity of thyme, summer savory and clove essential oils against *Aspergillus flavus* in liquid medium and tomato paste. **Food Control**, v. 18, 2007, p. 1518-1523.
- PALMA, M., TAYLOR, L. T., VARELA, R. M., CUTLER, S. J., CUTLER, H. G. Fractional extraction of compounds from grape seeds by supercritical fluid extraction and analysis for antimicrobial and agrochemical activities. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, 1999, p. 5044-5048.
- PALMER, M. V., TING, S. S. T. Applications for supercritical fluid technology in food processing. **Food Chemistry**, v. 52, Great Britain, 1995, p. 345-352.

- PASQUEL, A., MEIRELES, M. A. A., MARQUES, M. O. M., PETENATE, A. J. Extraction of stevia glycosides with CO₂ + water, CO₂ + ethanol, and CO₂ + water + ethanol. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 17, 2000, p. 271-282.
- PASSOS, C. P., SILVA, R. M., DA SILVA, F. A., COIMBRA, M. A., SILVA, C. M. Enhancement of supercritical fluid extraction of grape seed oil by using enzymatically pre-treated seed. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 48, 2009, p. 225-229.
- PAWAR, V. C., THAKER, V. S. *In vitro* efficacy of 75 essential oils against *Aspergillus niger*. *Mycoses*, v. 49, 2006, p. 316-323.
- PEREIRA, C. G. Obtenção de extratos de leiteira de dois irmãos (*Tabernaemontana catharinensis* A.D.C.), cidrão (*Aloysia triphylla* L'Hérit. Britton) e manga (*Mangifera indica* L.) por extração supercrítica: estudo dos parâmetros de processo, caracterização e atividade antioxidante dos extratos. *Tese (Doutorado)*, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2005, 225 p.
- PEREIRA, C. G., MARQUES, M. O. M., BARRETO, A. S., SIANI, A. C., FERNANDES, E. C., MEIRELES, M. A. A. Extraction of indole alkaloids from *Tabernaemontana catharinensis* using supercritical CO₂+ethanol: an evaluation of the process variables and the raw material origin. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 30, 2004, p. 51-61.
- PEREIRA, C. G., MEIRELES, M. A. A. Economic analysis of rosemary, fennel and anise essential oils obtained by supercritical fluid extraction. *Flavour and Fragrance Journal*, v. 22, 2007a, p. 407-413.
- PEREIRA, C. G., ROSA, P. V. T., MEIRELES, M. A. A. Extraction and isolation of indole alkaloids from *Tabernaemontana catharinensis* A.DC: Technical and economical analysis. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 40, 2007, p. 232-238.
- PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Evaluation of global yield, composition, antioxidant activity and cost of manufacturing of extracts from lemon verbena (*Aloysia triphylla* [L'Hérit.] Britton) and mango (*Mangifera indica* L.) leaves. *Journal of Food Process Engineering*, v. 30, 2007b, p. 150-173.
- PERRETTI, G., MINIATI, E., MONTANARI, L., FANTOZZI, P. Improving the value of rice by-products by SFE. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 26, 2003, p. 63-71.
- PERRUT, M. Industrial applications of supercritical fluids: development status and scale-up issues. In: **I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids**, 2007, Foz do Iguaçu, Brasil.
- PERRUT, M. Supercritical fluid application: industrial development and economic issues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, 2000, p.4531-4535.
- PERRUT, M., CLAVIER, J. -Y. Supercritical fluid formulation: process choice and scale-up. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, 2003, p. 6375-6383.
- PHILLIPSON, J. D. Phytochemistry and medicinal plants. *Phytochemistry*, v. 56, 2001, p. 237-243.

- PONS, P., ILLNAIT, J., MÁS, R., RODRÍGUEZ, M., ALEMÁN, C., FERNÁNDEZ, J. C., FERNÁNDEZ, L., MARTIN, M. A comparative study of policosanol versus probucol in patients with hypercholesterolemia. **Current Therapeutic Research**, v. 58, n. 1, 1997, p. 26-35.
- 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 Fluids**, v. 21, 2001, p. 245–256.
- PRABUSEENIVASAN, S., JAYAKUMAR, M., IGNACIMUTHU, S. *In vitro* antibacterial activity of some plant essential oils. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v. 6, 2006, p. 39-46.
- PRADO, I. M. Uso de simulador no estudo de aumento de escala e viabilidade econômica do processo de extração supercrítica de produtos naturais. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2009, 117 p.
- PRADO, I. M., ALBUQUERQUE, C. L. C., CAVALCANTI, R. N., MEIRELES, M. A. A. Use of commercial process simulator to estimate the cost of manufacturing (COM) of carotenoids obtained via supercritical technology from palm and buriti trees. **In: 9th International Symposium on Supercritical Fluids**, 2009a, Arcachon, França.
- PRADO, J. M., ASSIS, A. R., MARÓSTICA-JÚNIOR, M. R., MEIRELES, M. A. A. Manufacturing cost of supercritical-extracted oils and carotenoids from Amazonian plants. **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, p. 348-369, 2010.
- PRADO, J. M., LEAL, P. F., MEIRELES, M. A. A. Comparison of manufacturing cost of thyme extract obtained by supercritical fluid extraction and steam distillation. **In: 9th International Symposium on Supercritical Fluids**, 2009b, Arcachon, França.
- PRASAIN, J. K., PENG, N., DAI, Y., MOORE, R., ARABSHASHI, A., WILSON, L., BARNES, S., WYSS, J. M., KIM, H., WATTS, R. L. Liquid chromatography tandem mass spectroscopy identification of proanthocyanidins in rat plasma after oral administration of grape seed extract. **Phytomedicine**, v. 16, 2009, p. 233-243.
- QUISPE-CONDORI, S. Avaliação de metodologias experimentais para a determinação do coeficiente de difusão efetivo na extração de óleos essenciais com fluidos supercríticos. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2002, 140 p.
- QUISPE-CONDORI, S. Determinação de parâmetros de processo nas diferentes etapas da extração supercrítica de produtos naturais: *Artemisia annua*, *Cordia verbenacea*, *Ocimum selloi* e *Foeniculum vulgare*. **Tese** (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2005, 239 p.
- QUISPE-CONDORI, S., FOGLIO, M. A., ROSA, P.T. V., MEIRELES, M. A. A. Obtaining β -caryophyllene from *Cordia verbenacea* de Candolle by supercritical fluid extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 46, 2008, p. 27-32.

- RAGHAVENRA, H., DIWAKR, B. T., LOKESH, B. R., NAIDU, K. A. Eugenol – The active principle from cloves inhibits 5-lipoxygenase activity and leukotriene-C4 in human PMNL cells. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, v. 74, 2006, p. 23-27.
- RANASINGHE, L., JAYAWARDENA, B., ABEYWICKRAMA, K. Fungicidal activity of essential oils of *Ciannamomum zeylanicum* (L.) and *Syzygium aromaticum* (L.) Merr et L. M. Perry against crown rot and anthracnose pathogens isolated from banana. **Letters in Applied Microbiology**, v. 35, 2002, p. 208-211.
- REVERCHON, E., DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, 2006, p. 146-166.
- REVERCHON, E., MARRONE, C. Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 19, 2001, p. 161-175.
- REVERCHON, E., MARRONE, C. Supercritical extraction of clove bud essential oil: isolation and mathematical modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 52, 1997, p. 3421-3428.
- RODRIGUES, V. M., ROSA, P. T. V., MARQUES, M. O. M., PETENATE, A. J., MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction of essential oil from aniseed (*Pimpinella anisum* L.) using CO₂: solubility, kinetics, and composition data. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, 2003, p. 1518-1523.
- RODRIGUES, V. M., SOUSA, E. M. B. D., MONTEIRO, A. R., CHIAVONE-FILHO, O., MARQUES, M. O. M., MEIRELES, M. A. A. Determination of the solubility of extracts from vegetable raw material in pressurized CO₂: a pseudo-ternary mixture formed by cellulose structure + solute + solvent. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 22, 2002, p. 21-36.
- ROSA, P. T. V., MEIRELES, M. A. A. **Fundamentals of Supercritical Extraction from Solid Matrices**. In: M. A. A. Meireles (Ed.). Extracting Bioactive Compounds for Food Products. Boca Raton: CRC Press, 2009, p. 272-288.
- ROSA, P. T. V., MEIRELES, M. A. M. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 67, 2005, p. 235-240.
- ROUF, S. A., DOUGLAS, P. L., MOO-YOUNG, M., SCHARER, J. M. Computer simulation for large scale bioprocess design. **Biochemical Engineering Journal**, v. 8, n. 3, 2001, p. 229-234.
- ROWLINSON, J. S. The work of Thomas Andrews and James Thomson on the liquefaction of gases. **Notes and Records of the Royal Society**, v. 57, n. 2, 2003, p. 143-159.
- ROY, B. C., GOTO, M., HIROSE, T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experiments and modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, 1996, p. 607-612.

- ROZÁRIO, C. H. R. Processo simplificado de obtenção de policosanol a partir de cera de cana-de-açúcar. **Patente BR PI0702137-2**, 2008.
- ROZZI, N. L., SINGH, R. K. Supercritical fluids and the food industry. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 1, 2002, p. 33-44.
- ROZZI, N. L., SINGH, R. K., VIERLING, R. A., WATKINS, B. A. Supercritical fluid extraction of lycopene from tomato processing byproducts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, 2002, p. 2638-2643.
- SABIO, E., LOZANO, M., MONTERO DE ESPINOSA, V., MENDES, R. L., PEREIRA, ^a P., PALAVRA, A. F., COELHO, J. A. Lycopene and β -carotene extraction from tomato processing waste using supercritical CO₂. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, 2003, p. 6641-6646.
- SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3^a ed. New York, EUA: John Wiley & Sons, 1999. 772 p.
- SANTORO, G. F., CARDOSO, M. G., GUIMARÃES, L. G. L., MENDONÇA, L. Z., SOARES, M. J. *Trypanosoma cruzi*: activity of essential oils from *Achillea millefolium* L., *Syzygium aromaticum* L. and *Ocimum basilicum* L. on epimastigotes and trypomastigotes. **Experimental Parasitology**, v. 116, 2007, p. 283-290.
- SARRADE, S., GUIZARD, C., RIOS, G. M. New applications of supercritical fluids and supercritical fluids processes in separation. **Separation and Purification Technology**, v. 32, 2003, p. 57-63.
- SARTORATTO, A., MACHADO, A. L. M., DELARMELINA, C., FIGUEIRA, G. M., DUARTE, M. C. T., REHDER, V. L. G. Composition and antimicrobial activity of essential oils from aromatic plants used in Brazil. **Brazilian Journal of Microbiology** 35, 2004, p. 275-280.
- SHINTAKU, A. Obtenção de extrato proveniente do aproveitamento de resíduo da indústria sucroalcooleira, utilizando CO₂ supercrítico: parâmetros de processo e estimativa do custo de manufatura. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2006, 358 p.
- SHINTAKU, A., MEIRELES, M. A. A. Processo de extração de componentes ativos da cera contida na torta de filtro resultante do processamento da cana de açúcar empregando processo de extração supercrítica. **Patente BR PI0701341-8**, 2008.
- SILVA, D. C. M. N. Extração supercrítica de plantas aromáticas e medicinais (lavanda brasileira (*Aloysia gratissima*), quebra pedra (*Phyllanthus amarus*) e ginseng brasileiro (*Pfaffia paniculata*): dados experimentais, composição e avaliação da atividade biológica. **Tese** (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2008, 213 p.
- SILVA, R. Crescimento e teor do óleo essencial de *Aloysia triphylla* (L'Hérit) Britton (Verbenaceae), em função da adubação orgânica, sazonalidade, horário de colheita e processamento pós-colheita. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005, 66 p.

- SINGH, A., SINGH, R. K., BHUNIA, A. K., SINGH, N. Efficacy of plants essential oils as antimicrobial agents against *Listeria monocytogenes* in hotdogs. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v. 36, 2003, p. 787-794.
- SMITH-PALMER, A., STEWART, J., FYFE, L. The potential application of plant essential oils as natural food preservatives in soft cheese. **Food Microbiology**, v. 18, 2001, p. 463-470.
- SOUSA, E. M. B. D., CHIAVONE-FILHO, O., MORENO, M. T., SILVA D. N., MARQUES, M. O. M., MEIRELES, M. A. A. Experimental results for the extraction of essential oil from *Lippia sidoides* Cham. using pressurized carbon dioxide. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 2, 2002, p. 229-241.
- SOUSA, E. M. B. D., MARTÍNEZ, J., CHIAVONE-FILHO, O., ROSA, P. T. V., DOMINGOS, T., MEIRELES, M. A. A. Extraction of volatile oil from *Croton zehntneri* Pax et Hoff with pressurized CO₂: solubility, composition and kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 69, 2005, p. 325-333.
- SOUTO, A. H. A., CARNEIRO, M. C., SEFERIN, M., SENNA, M. J. H., CONZ, A., GOBBI, K. Determination of trans-resveratrol concentrations in Brazilian red wines by HPLC. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 14, 2001, p. 441-445.
- SOUZA, A. T., CORAZZA, M. L., CARDOZO-FILHO, L., GUIRARDELLO, R., MEIRELES, M. A. A. Phase equilibrium measurements for the system clove (*Eugenia caryophyllus*) oil + CO₂. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 49, 2004, p. 352-356.
- SOVOVÁ, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂: I. Modeling of Extraction Curves. **Chemical Engineering Science**, v. 3, n. 49, 1994, p. 409-414.
- SOVOVÁ, H., KUČERA, J., JEŽ, J. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – II. Extraction of grape oil. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, 1994, p. 415-420.
- SOVOVÁ, H., SAJFRTOVA, M., BÁRTLOVÁ, M., OPLETAL, L. Near-critical extraction of pigments and oleoresin from stinging nettle leaves. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 30, 2004, p. 213-224.
- SOVOVÁ, H., ZAREVÚCKA, M., VACEK, M., STRÁNSKÝ, K. Solubility of two vegetable oils in supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 20, 2001, p. 15-28.
- SPIILIMBERGO, N., ELVASSORE, N., BERTUCCO, A. Microbial inactivation by high-pressure. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 22, 2002, p. 55-63.
- SUFFREDINI, I. B., SADER, H. S., GONÇALVES, A. G., REIS, A. O., GALES, A. C., VARELLA, A. D., YOUNES, R. N. Screening of antibacterial extracts from plants native to the Brazilian Amazon Rain Forest and Atlantic Forest. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 37, 2004, p. 379-384.

- TAKEUCHI, T. M. Extração supercrítica de macela, cravo-da-índia e vetiver: aspectos tecnológicos e econômicos. **Tese (Doutorado)**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2009, 417 p.
- TAKEUCHI, T. M., LEAL, P. F., FAVARETO, R., CARDOZO-FILHO, L., CORAZZA, M. L., ROSA, P. T. V., MEIRELES, M. A. A. Study of the phase equilibrium formed inside the flash tank used at the separation step of a supercritical fluid extraction unit. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, 2008, p. 447-459.
- TAKEUCHI, T. M., MEIRELES, M. A. A. Study of bed geometry influence on the kinetics of supercritical fluid extraction of *Achyrocline satureioides*. In: **I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids**, 2007, Foz do Iguaçu, Brasil.
- TAKEUCHI, T. M., PEREIRA, C. G., BRAGA, M. E. M., MARÓSTICA JÚNIOR, M. R., LEAL, P. F., MEIRELES, M. A. A. Low-pressure solvent extraction (solid-liquid extraction, microwave-assisted, and ultrasound assisted) from condimentary plants. In: MEIRELES, M. A. A. (Org.). *Extracting bioactive compounds for food products: theory and application*, 1ª ed., 2009, p. 138-218.
- TAVEIRA MAGALHÃES, M., KOKETSU, M., GONÇALVES, S. L., CORNEJO, F. E. P., MARQUES, L. M. R. Gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) brasileiro: aspectos gerais, óleo essencial e oleoresina. Parte 2 – secagem, óleo essencial e oleoresina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 2, 1997b, p. 132-136.
- TAVEIRA MAGALHÃES, M., KOKETSU, M., GONÇALVES, S. L., DUARTE, F. R., GODOY, R. L. O., LOPES, D. Gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) brasileiro: aspectos gerais, óleo essencial e oleoresina. Parte 1 – aspectos gerais, óleo essencial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 1, 1997a, p. 64-69.
- TAYLOR, J. C., RAPPORT, L., LOCKWOOD, G. B. Octacosanol in human health. **Nutrition**, v. 19, 2003, p. 192-195.
- TEMELLI, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, 2009, p. 583-590.
- THIPPESWAMY, G., SHEELA, M. L., SALIMATH, B. Octacosanol isolated from *Tinospora cordifolia* downregulates VEGF gene expression by inhibiting nuclear translocation of NF- κ B and its DNA binding activity. **European Journal of Pharmacology**, v. 588, 2008, p. 141-150.
- THOMSON, M., AL-QATTAN, K. K., AL-SAWAN, S. M., ALNAQEEB, M. A., KHAN, I., ALI, M. The use of ginger (*Zingiber officinale* Rosc.) as a potential anti-inflammatory and antithrombotic agent. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, v. 67, n. 6, 2002, p. 475-478.
- TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, synthesis and design of chemical processes**. 2ª ed. New Jersey, EUA: Prentice Hall, 2003, 977 p.
- UEKI, S., MIYOSHI, M., SHIDO, O., HASEGAWA, J., WATANABE, T. Systemic administration of [6]-gingerol, a pungent constituent of ginger, induces hypothermia in

- rats via an inhibitory effect on metabolic rate. **European Journal of Pharmacology**, v. 584, 2008, p. 87-92.
- UNICA - União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Disponível: www.unica.com.br. Acessado em Junho, 2010.
- VALENTÃO, P., FERNANDES, E., CARVALHO, F., ANDRADE, P. B., SEABRA, R. M., BASTOS, M. L. Studies on the antioxidant activity of *Lippia citriodora* infusion: scavenging effect on the superoxide radical, hydroxyl radical and hypochlorous acid. **Biological & Pharmaceutical Bulletin** 25 (10), 2002, p. 1324-1327.
- VASCONCELLOS, C. M. C. Extração supercrítica dos óleos voláteis de *Achyrocline satureioides* (Macela) e *Vetiveria zizanioides* (Vetiver): determinação da cinética de extração e estimativa de custos de manufatura. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2007, 101 p.
- VEGGI, P. C. Obtenção de extratos vegetais por diferentes métodos de extração: estudo experimental e simulação dos processos. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2009, 143 p.
- VEGGI, P. C., PRADO, I. M., VAZ, N., PRADO, J. M., MEIRELES, M. A. A. Manufacturing cost of extracts from jackfruit (*Astocarpus heterophyllus*) leaves obtained via supercritical technology and solvent extraction. In: **9th International Symposium on Supercritical Fluids**, 2009, Arcachon, França.
- VELASCO, R. J., VILLADA, H. S., CARRERA, J. E. Aplicaciones de los fluidos supercríticos en la agroindustria. **Información Tecnológica**, v. 18, n. 1, 2007, p. 53-65.
- VELLUTI, A., SANCHIS, V., RAMOS, A. J., EGIDO, J., MARÍN, S. Inhibitory effect of cinnamon, clove, lemongrass, oregano and palmarose essential oils on growth of fumonisin B₁ production by *Fusarium proliferatum* in maize grain. **International Journal of Food Microbiology**, v. 89, 2003, p. 145-154.
- VELLUTI, A., SANCHIS, V., RAMOS, A. J., TURON, C., MARÍN, S. Impact of essential oils on growth rate, zearalenone and deoxynivalenol production by *Fusarium graminearum* under different temperature and water activity conditions in maize grain. **Journal of Applied Microbiology**, v. 96, 2004, p. 716-724.
- VIEIRA, T. M. F. S. Obtenção de cera de cana de açúcar a partir de subproduto da indústria sucro-alcooleira: extração, purificação e caracterização. **Tese** (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2003, 139 p.
- WAGNER, H., BLADT, S. **Plant drug analysis: a thin layer chromatography atlas**. 2^a ed. Berlim, Alemanha: Springer, 2001, 384 p.
- WIKIPEDIA. Disponível: www.wikipedia.org. Acessado em Maio, 2010.
- WU J., YANG, J. S. Effects of g-irradiation on the volatile compounds of ginger rhizome (*Zingiber officinale* Roscoe). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, 1994, p. 2574-2577.

- YANG, Y.-C., LEE, S.-H., LEE, W.-J., CHOI, D.-H., AHN, Y.-J. Ovicidal and adulticidal effects of *Eugenia caryophyllata* bud and leaf oil compounds on *Pediculus capitis*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, 2003, p. 4884-4888.
- YILMAZ, Y., TOLEDO, R. T. Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, 2006, p. 41-48.
- YODA, S. K., MARQUES, M. O. M., PETENATE, A. J., MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction from *Stevia rebaudiana* Bertoni using CO₂ and CO₂+water: extraction kinetics and identification of extracted components. **Journal of Food Engineering**, v. 57, 2003, p. 125-134.
- YONEI, Y., OHINATA, H., YOSHIDA, R., SHIMIZU, Y., YOKOHAMA, C. Extraction of ginger flavor with liquid or supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 8, 1995, p. 156-161.
- YOO, C-B., HAN, K-T., CHO, K-S., HA, J., PARK, H-J., NAM, J-H., KIL, U-H., LEE, K-T. Eugenol isolated from the essential oil of *Eugenia caryophyllata* induces a reactive oxygen species-mediated apoptosis in HL-60 human promyelocytic leukemia cells. **Cancer Letters**, v. 225, 2005, p. 41-52.
- ZAMORANO-PONCE, E., FERNÁNDEZ, J., VARGAS, G., RIVERA, P., CARBALLO, M. A. Protective activity of cedron (*Aloysia triphylla*) infusion over genetic damage induced by cisplatin evaluated by the comet assay technique. **Toxicology Letters** 152, 2004, p. 85-90.
- ZANCAN, K. C. Obtenção de extrato de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com dióxido de carbono supercrítico e co-solventes: um estudo da atividade biológica dos extratos. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2001, 107 p.
- ZANCAN, K. C., MARQUES, M. O. M., PETENATE, A. J., MEIRELES, M. A. A. Extraction of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin with CO₂ and co-solvents: a study of the antioxidant action of the extracts. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 24, 2002, p. 57-76.
- ZAPATA-NOREÑA, C., MEIRELES, M. A. A. The effective diffusivity of clove (*Eugenia caryophyllus*) essential oil in pressurized CO₂. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 4, 1997, p. 393-398.
- ZETZL, C., BRUNNER, G., MEIRELES, M. A. A. Standardized SFE unit for university education and research. **In: V Brazilian Meeting on Supercritical Fluids**, 2004, Florianópolis, Brasil.
- ZHENG, G.-Q., KENNEY, P. M., LAM, L. K. T. Sesquiterpenes from clove (*Eugenia caryophyllata*) as potential anticarcinogenic agents. **Journal of Natural Products**, v. 55, n. 7, 1992, p. 999-1003.
- ZOSEL, K. Process for recovering caffeine. **Patente US 3806019**, 1974.

7. APÊNDICES

7.1. Resultados Experimentais

7.1.1. *Rendimento Global*

Tabela 7.1. Dados dos experimentos de rendimento global do cravo-da-índia.

Condições		Massa MP		Rendimento				
T (K)	P (MPa)	(b.u., g)	(b.s., g)	Frasco (g)	Porapak (g)	Limpeza (g)	Total (b.u., %)	Total (b.s., %)
313	8	3,97	3,71	0,4986	0,1122	0,0048	15,51	16,58
		3,98	3,72	0,4921	0,0912	0,0036	14,75	15,77
						Média	15,13	16,17
313	10	4,00	3,74	0,4916	0,1163	0,0057	15,34	16,40
		3,98	3,72	0,5440	0,0537	0,0105	15,28	16,34
						Média	15,31	16,37
313	15	3,95	3,69	0,5911	0,0585	0,0080	16,65	17,80
		3,98	3,72	0,5952	0,0589	0,0079	16,63	17,79
						Média	16,64	17,79
313	20	3,98	3,72	0,6002	0,0557	0,0092	16,71	17,87
		3,97	3,71	0,6056	0,0408	0,0102	16,54	17,69
						Média	16,63	17,78
313	25	3,97	3,71	0,5956	0,0584	0,0102	16,73	17,89
		3,99	3,73	0,6279	0,0422	0,0098	17,04	18,22
						Média	16,89	18,06
323	8	3,99	3,73	0,1509	0,0376	0,0014	4,76	5,09
		4,00	3,74	0,1503	0,0391	0,0044	4,85	5,18
						Média	4,80	5,13
323	10	3,99	3,73	0,3608	0,1625	0,0120	13,42	14,35
		3,99	3,73	0,4556	0,0822	0,0034	13,56	14,50
						Média	13,49	14,42
323	15	3,99	3,73	0,5937	0,0630	0,0084	16,67	17,82
		3,96	3,70	0,6295	0,0366	0,0089	17,05	18,23
						Média	16,86	18,03
323	20	3,95	3,69	0,5527	0,1031	0,0076	16,79	17,96
		3,97	3,71	0,6203	0,0590	0,0130	17,44	18,65
						Média	17,12	18,30
323	25	3,97	3,71	0,5379	0,0645	0,0135	15,51	16,59
		4,01	3,75	0,5561	0,0450	0,0177	15,43	16,50
						Média	15,47	16,54

S/F (kg CO₂/kg matéria-prima) = 48

Tabela 7.2. Dados dos experimentos de rendimento global do gengibre.

Condições		Massa MP		Rendimento				
T (K)	P (MPa)	(b.u., g)	(b.s., g)	Frasco (g)	Porapak (g)	Limpeza (g)	Total (b.u., %)	Total (b.s., %)
313	20	10,0831	9,3853	0,1943	0,0091	0,0003	2,02	2,17
		10,0587	9,3626	0,1905	0,0103	0,0007	2,00	2,15
						Média	2,01	2,16
313	25	10,0563	9,3604	0,1954	0,0111	0,0198	2,25	2,42
		10,0546	9,3588	0,2155	0,0090	0,0091	2,32	2,50
						Média	2,29	2,46
313	30	10,0536	9,3579	0,1745	0,0187	0,0212	2,13	2,29
		10,0514	9,3558	0,1975	0,0117	0,0082	2,16	2,32
						Média	2,15	2,31
323	20	10,0514	9,3558	0,2017	0,0113	0,0126	2,24	2,41
		10,0591	9,3630	0,1989	0,0148	0,0201	2,32	2,39
						Média	2,28	2,40
323	25	10,0568	9,3609	0,2298	0,0120	0,0182	2,59	2,78
		10,0579	9,3619	0,2239	0,0176	0,0168	2,57	2,76
						Média	2,58	2,77
323	30	10,0515	9,3559	0,2274	0,0111	0,0195	2,57	2,76
		10,0558	9,3599	0,2444	0,0090	0,0095	2,61	2,81
						Média	2,59	2,78

S/F (kg CO₂/kg matéria-prima) = 50

7.1.2. Cinéticas de Extração

Tabela 7.3. Dados do experimento Cin. 1a, T = 313 K, P = 15 MPa, M = 50,10 g (b.u.),
 $Q_{CO_2} = 7,6 \times 10^{-5}$ kg/s.

Tempo (min)	S/F (b.s.)	Massa de extrato no FC (g)	Rendimento no FC (%, b.s.)	Massa de extrato na CA (g)	Rendimento na CA (%, b.s.)	Rendimento total em FC + CA (%, b.s.)
0	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,00
5	0,50	1,6621	3,55	0,0244	0,05	3,60
10	0,96	3,2865	7,01	0,0377	0,08	7,09
15	1,46	4,561	9,73	0,0536	0,11	9,85
20	1,96	5,4276	11,58	0,0737	0,16	11,74
30	2,96	6,4245	13,71	0,1051	0,22	13,94
40	3,89	6,9624	14,86	0,1471	0,31	15,17
50	4,82	7,2914	15,56	0,1762	0,38	15,94
60	5,78	7,5111	16,03	0,1980	0,42	16,45
80	7,75	7,7341	16,51	0,2181	0,47	16,97
100	9,64	7,8921	16,84	0,2335	0,50	17,34
120	11,67	7,9913	17,06	0,2465	0,53	17,58

CA: coluna de adsorção; FC: frasco de coleta

Tabela 7.4. Dados do experimento Cin. 1b, T = 313 K, P = 15 MPa, M = 49,71 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 8,09 \times 10^{-5}$ kg/s.

Tempo (min)	S/F (b.s.)	Massa de extrato no FC (g)	Rendimento no FC (% b.s.)
0	0,00	0,0000	0,00
5	0,53	2,0814	4,48
10	1,03	3,7877	8,15
15	1,53	4,9914	10,74
20	2,03	5,8512	12,59
30	3,06	6,9626	14,98
40	4,10	7,514	16,16
50	5,09	7,7884	16,75
60	6,09	7,967	17,14
80	8,26	8,1473	17,53
100	10,40	8,2372	17,72
120	12,43	8,2883	17,83

CA: coluna de adsorção; FC: frasco de coleta

Tabela 7.5. Dados do experimento Cin. 2, T = 323 K, P = 20 MPa, Cin. 2a [M = 50,02 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 8,0 \times 10^{-5}$ kg/s] e Cin. 2b [M = 50,31 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 7,46 \times 10^{-5}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F 2a (b.s.)	Massa de extrato 2a (g)	Rendimento 2a (% b.s.)	S/F 2b (b.s.)	Massa de extrato 2b (g)	Rendimento 2b (% b.s.)
0	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,0000	0,00
5	0,50	1,3065	2,79	0,54	1,5477	3,29
10	1,00	3,1942	6,83	1,07	3,3617	7,14
15	1,54	4,5624	9,75	1,61	4,7319	10,06
20	2,04	5,4978	11,75	2,07	5,6653	12,04
30	3,04	6,7379	14,40	2,93	6,7223	14,29
40	4,00	7,4184	15,86	3,33	7,02	14,92
50	5,04	7,8526	16,79	4,11	7,6515	16,26
60	6,07	8,1183	17,35	5,11	7,9467	16,89
80	8,18	8,3808	17,92	7,15	8,2752	17,59
100	10,21	8,5246	18,22	9,19	8,417	17,89
120	12,32	8,6618	18,52	11,48	8,4984	18,06

Tabela 7.6. Dados do experimento Cin. 3, T = 313 K, P = 15 MPa, Cin. 3a [M = 229,54 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 9,43 \times 10^{-5}$ kg/s] e Cin. 3b [M = 222,35 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 9,76 \times 10^{-5}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F 3a (b.s.)	Massa de extrato 3a (g)	Rendimento 3a (%, b.s.)	S/F 3b (b.s.)	Massa de extrato 3b (g)	Rendimento 3b (%, b.s.)
0	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,0000	0,00
5	0,13	2,3414	1,12	0,14	1,9025	0,94
10	0,25	6,3757	3,04	0,29	5,4733	2,69
15	0,38	9,3456	4,45	0,42	7,8094	3,84
20	0,51	11,1393	5,31	0,56	9,4093	4,63
25	0,64	12,8222	6,11	0,69	10,6052	5,22
30	0,77	14,2843	6,81	0,83	11,6402	5,73
40	1,02	16,5803	7,90	1,10	13,5128	6,65
50	1,27	18,4644	8,80	1,37	15,2872	7,52
60	1,53	20,1872	9,62	1,63	16,8539	8,29
70	1,79	21,7045	10,34	1,88	18,2005	8,95
80	2,04	22,9816	10,95	2,15	19,4399	9,56
90	2,30	24,0748	11,47	2,40	20,404	10,04
100	2,55	25,0219	11,92	2,67	21,3741	10,51
110	2,80	25,8279	12,31	2,95	22,2592	10,95
120	3,04	26,5573	12,65	3,22	23,0107	11,32
140	3,55	27,7943	13,24	3,75	24,2292	11,92
160	4,05	28,7257	13,69	4,30	25,3418	12,47
180	4,52	29,4452	14,03	4,85	26,2561	12,92
200	5,01	29,9196	14,26	5,37	26,9204	13,24
220	5,48	30,2766	14,43	5,89	27,5072	13,53
240	5,96	30,5766	14,57	6,40	28,0187	13,78
270	6,70	30,9203	14,73	7,17	28,6032	14,07
300	7,44	31,2086	14,87	7,91	29,0704	14,30
330	8,11	31,4366	14,98	8,69	29,5189	14,52
360	8,87	31,6735	15,09	9,48	29,8769	14,70

Tabela 7.7. Dados do experimento Cin. 5, $T = 313\text{ K}$, $P = 30\text{ MPa}$, Cin. 5a [$M = 149,97\text{ g (b.u.)}$, $Q_{CO_2} = 1,00 \times 10^{-4}\text{ kg/s}$] e Cin. 5b [$M = 149,96\text{ g (b.u.)}$, $Q_{CO_2} = 1,03 \times 10^{-4}\text{ kg/s}$].

Tempo (min)	S/F 5a (b.u.)	Massa de extrato 5a (g)	Rendimento 5a (%, b.s.)	S/F 5b (b.u.)	Massa de extrato 5b (g)	Rendimento 5b (%, b.s.)
0	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,0000	0,00
5	0,19	1,0115	0,74	0,18	1,1187	0,81
10	0,38	1,8677	1,36	0,36	1,9609	1,43
15	0,57	2,4626	1,79	0,56	2,5563	1,86
20	0,77	2,8842	2,10	0,75	2,9562	2,15
30	1,17	3,3935	2,47	1,15	3,4458	2,50
40	1,58	3,6681	2,67	1,56	3,7387	2,72
50	1,97	3,8333	2,79	1,98	3,9339	2,86
60	2,38	3,9565	2,88	2,39	4,0746	2,96
80	3,20	4,1378	3,01	3,20	4,284	3,11
100	3,98	4,2782	3,11	4,03	4,4618	3,24
120	4,75	4,3995	3,20	4,86	4,5897	3,34
150	5,97	4,5452	3,30	6,10	4,7429	3,45
180	7,14	4,6647	3,39	7,33	4,8591	3,53
210	8,39	4,7598	3,46	8,56	4,954	3,60
240	9,64	4,8394	3,52	9,82	5,0343	3,66
270	10,81	4,9048	3,57	11,08	5,1027	3,71
300	12,02	4,9661	3,61	12,35	5,1595	3,75
360	14,44	5,0575	3,68	14,87	5,2492	3,82

Tabela 7.8. Dados do experimento Cin. 7, T = 333 K, P = 35 MPa, Cin. 7a [M = 88,27 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,17 \times 10^{-4}$ kg/s] e Cin. 7b [M = 87,03 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,24 \times 10^{-4}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F 7a (b.s.)	Massa de extrato 7a (g)	Rendimento 7a (%, b.s.)	S/F 7b (b.s.)	Massa de extrato 7b (g)	Rendimento 7b (%, b.s.)
0	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,0000	0,00
10	0,77	0,2940	0,33	0,87	0,347	0,40
20	1,53	0,5291	0,60	1,79	0,6317	0,73
30	2,30	0,7708	0,87	2,74	0,8725	1,00
40	3,06	0,9848	1,12	3,66	1,0158	1,17
50	3,82	1,1467	1,30	4,57	1,15	1,32
60	4,57	1,3184	1,49	5,47	1,2804	1,47
70	5,39	1,4677	1,66	6,30	1,3841	1,59
80	6,13	1,5963	1,81	7,13	1,4707	1,69
90	6,92	1,7186	1,95	8,01	1,5677	1,80
100	7,72	1,8159	2,06	8,88	1,64173	1,89
110	8,54	1,8960	2,15	9,69	1,71133	1,97
120	9,36	1,9771	2,24	10,54	1,7660	2,03
150	11,75	2,1433	2,43	13,16	1,91283	2,20
180	14,23	2,2148	2,51	15,70	1,99093	2,29
210	16,64	2,2953	2,60	18,23	2,05813	2,36
240	19,08	2,3495	2,66	20,73	2,10133	2,41
270	21,49	2,3805	2,70	23,23	2,1321	2,45
300	23,92	2,4100	2,73	25,74	2,1537	2,47
330	26,25	2,4193	2,74	28,17	2,1824	2,51
360	28,64	2,4270	2,75	30,75	2,1980	2,53

Tabela 7.9. Dados do experimento Cin. 10, T = 333 K, P = 35 MPa, Cin. 10a [M = 119,27 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 9,20 \times 10^{-5}$ kg/s] e Cin. 10b [M = 124,61 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 11,28 \times 10^{-5}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F 10a (b.u.)	Massa de extrato 10a (g)	Rendimento 10a (%, b.s.)	S/F 10b (b.u.)	Massa de extrato 10b (g)	Rendimento 10b (%, b.s.)
0	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,0000	0,00
15	0,81	0,3793	0,34	0,76	0,4494	0,38
30	1,54	0,5939	0,53	1,54	0,7453	0,63
45	2,20	0,7492	0,66	2,31	0,9395	0,80
60	2,83	0,8868	0,79	3,15	1,1216	0,95
90	4,10	1,1104	0,98	4,81	1,3933	1,18
120	5,25	1,3162	1,17	6,29	1,5569	1,32
150	6,46	1,5132	1,34	7,79	1,6846	1,43
180	7,78	1,6839	1,49	9,38	1,7872	1,51
210	9,41	1,7993	1,59	11,07	1,8695	1,58
240	10,79	1,8683	1,65	12,73	1,9334	1,64
270	12,40	1,9399	1,72	14,43	1,9916	1,69
300	13,81	1,9823	1,76	16,00	2,0382	1,73
360	16,78	2,0733	1,84	19,50	2,1238	1,80
420	19,45	2,1688	1,92	22,82	2,1918	0,38

Tabela 7.10. Dados do experimento Cin. 12, T = 313 K, P = 35 MPa, Cin. 12a [M = 274,89 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,26 \times 10^{-4}$ kg/s] e Cin. 12b [M = 285,04 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,31 \times 10^{-4}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F 12a (b.u.)	Massa de extrato 12a (g)	Rendimento 12a (%, b.s.)	S/F 12b (b.u.)	Massa de extrato 12b (g)	Rendimento 12b (%, b.s.)
0	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,0000	0,00
5	0,18	0,4133	0,17	0,15	0,444	0,18
10	0,32	0,9003	0,37	0,29	0,9144	0,36
15	0,46	1,367	0,57	0,43	1,3721	0,55
30	0,87	2,7425	1,13	0,85	2,8989	1,16
45	1,29	4,1276	1,71	1,26	4,3705	1,74
60	1,69	5,4779	2,26	1,67	5,8169	2,32
75	2,09	6,84	2,83	2,08	7,3212	2,92
90	2,49	8,2079	3,39	2,51	8,8343	3,52
105	2,89	9,5735	3,96	2,93	10,3319	4,12
120	3,32	11,0045	4,55	3,36	11,8755	4,73
135	3,75	12,41	5,13	3,79	13,3788	5,33
150	4,16	13,7895	5,70	4,20	14,8138	5,91
165	4,58	15,2172	6,29	4,62	16,2922	6,50
180	5,00	16,6047	6,86	5,05	17,7859	7,09
195	5,41	17,9714	7,43	5,46	19,1856	7,65
210	5,82	19,3445	8,00	5,89	20,6229	8,22
225	6,23	20,6933	8,55	6,34	22,0297	8,78
240	6,64	22,0312	9,11	6,79	23,4341	9,34
270	7,46	24,5928	10,17	7,69	26,0391	10,38
300	8,30	26,9547	11,14	8,59	28,3543	11,30
330	9,12	28,9449	11,97	9,41	30,387	12,11
360	9,94	30,2023	12,49	10,28	32,0236	12,77
390	10,74	30,8828	12,77	11,16	33,3723	13,30
420	11,52	31,051	12,84	12,00	34,304	13,68
450	12,32	31,1243	12,87	12,86	35,0484	13,97

7.1.3. Escala Piloto

Tabela 7.11. Dados do experimento Cin. 4, T = 313 K, P = 15 MPa, Cin. 4a [M = 3434 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,45 \times 10^{-3}$ kg/s] e Cin. 4b [M = 3434 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,45 \times 10^{-3}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F (b.s.)	Rendimento acumulado (% <i>, b.s.</i>)			Rendimento total (% <i>, b.s.</i>)
		S ₁	S ₂	S ₃	
Cin. 4a					
40	0,13	1,11	5,04	3,52	0,02
70	0,25	1,95	5,89	5,15	0,04
100	0,38	2,78	6,42	6,29	0,06
130	0,51	3,60	6,69	6,95	0,08
Cin. 4b					
40	1,11	5,27	3,81	0,01	9,09
70	1,94	6,54	5,75	0,02	12,32
100	2,76	7,11	6,92	0,04	14,08
130	3,58	7,39	7,65	0,07	15,10

Tabela 7.12. Dados do experimento Cin. 6, T = 313 K, P = 30 MPa, Cin. 6a [M = 2515 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,7 \times 10^{-3}$ kg/s] e Cin. 6b [M = 2515 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,7 \times 10^{-3}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F (b.u.)	Rendimento acumulado (% <i>, b.s.</i>)			Rendimento total (% <i>, b.s.</i>)
		S ₁	S ₂	S ₃	
Cin. 6a					
15	0,59	1,30	0,43	0,04	1,77
40	1,57	2,13	0,62	0,18	2,94
65	2,58	2,25	0,84	0,24	3,34
120	4,79	2,37	0,96	0,36	3,70
180	7,23	2,40	1,07	0,48	3,95
Cin. 6b					
15	0,61	1,28	0,46	0,08	1,83
40	1,63	2,06	0,69	0,18	2,93
65	2,61	2,17	0,78	0,23	3,18
120	4,81	2,23	0,84	0,30	3,37
180	7,25	2,27	1,06	0,42	3,75

Tabela 7.13. Dados do experimento Cin. 8, T = 333 K, P = 35 MPa, Cin. 8a [M = 1368 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,88 \times 10^{-3}$ kg/s] e Cin. 8b [M = 1310 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,80 \times 10^{-3}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F (b.s.)	Rendimento acumulado (% <i>, b.s.</i>)			Rendimento total (% <i>, b.s.</i>)
		S ₁	S ₂	S ₃	
Cin. 8a					
30	2,53	0,82	0,16	0,06	1,05
60	4,91	1,25	0,30	0,17	1,71
120	9,86	1,65	0,59	0,35	2,59
180	14,81	1,81	0,64	0,56	3,02
Cin. 8b					
30	2,35	0,99	0,05	0,00	1,04
60	4,72	1,50	0,19	0,06	1,74
120	9,39	1,85	0,36	0,17	2,38
180	14,03	2,05	0,41	0,28	2,75

Tabela 7.14. Dados do experimento Cin. 13, T = 313 K, P = 35 MPa, Cin. 13a [M = 4608 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 2,12 \times 10^{-3}$ kg/s] e Cin. 13b [M = 4746 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 2,17 \times 10^{-3}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F (b.u.)	Rendimento acumulado (% b.s.)			Rendimento total (% b.s.)
		S ₁	S ₂	S ₃	
Cin. 13a					
60	1,65	2,13	0,12		2,24
120	3,29	4,34	0,38		4,72
180	4,94	6,52	0,98		7,50
240	6,57	8,52	1,33		9,85
300	8,22	10,28	1,69		11,97
Cin. 13b					
60	1,65	2,03	0,26		2,29
120	3,30	4,29	0,46		4,75
180	4,93	6,60	0,84		7,44
240	6,56	8,56	1,32		9,88
300	8,20	10,12	1,71		11,83

Tabela 7.15. Dados do experimento Cin. 14, T = 313 K, P = 15 MPa, Cin. 14a [M = 2809 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,2 \times 10^{-3}$ kg/s] e Cin. 14b [M = 2809 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,2 \times 10^{-3}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F (b.s.)	Rendimento acumulado (% <i>, b.s.</i>)			Rendimento total (% <i>, b.s.</i>)
		S ₁	S ₂	S ₃	
Cin. 14a					
40	1,12	1,40	4,40	0,00	5,79
70	1,96	2,68	6,43	0,01	9,11
100	2,80	3,78	7,82	0,01	11,60
130	3,63	4,51	8,85	0,01	13,37
Cin. 14b					
40	1,13	1,95	5,14	0,00	7,09
70	1,96	3,17	6,93	0,00	10,11
100	2,81	3,95	8,06	0,01	12,01
130	3,67	4,49	8,83	0,03	13,36

Tabela 7.16. Dados do experimento Cin. 15, T = 313 K, P = 15 MPa, Cin. 15a [M = 2805 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 3,0 \times 10^{-3}$ kg/s] e Cin. 15b [M = 2800 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 3,0 \times 10^{-3}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F (b.s.)	Rendimento acumulado (% <i>, b.s.</i>)			Rendimento total (% <i>, b.s.</i>)
		S ₁	S ₂	S ₃	
Cin. 15a					
16	1,12	1,45	5,41	0,12	6,97
28	1,96	2,52	7,75	0,21	10,48
40	2,81	3,13	9,02	0,27	12,42
52	3,64	3,57	9,92	0,29	13,78
Cin. 15b					
16	1,13	1,68	5,87	0,13	7,68
28	1,95	2,94	8,29	0,22	11,45
40	2,80	3,70	9,73	0,27	13,70
52	3,60	4,02	10,31	0,27	14,59

Tabela 7.17. Dados do experimento CT 1, T = 333 K, P = 35 MPa, CT 1a [M = 1800 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,38 \times 10^{-3}$ kg/s] e CT 1b [M = 1719 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 1,55 \times 10^{-3}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F (b.u.)	Rendimento (% b.s.)			Rendimento total (% b.s.)
		S ₁	S ₂	S ₃	
CT 1a					
180	8,37	1,17	0,17	0,41	1,75
Cin. 8b					
180	9,73	1,17	0,11	0,57	1,86

Tabela 7.18. Dados do experimento CT 2, T = 313 K, P = 35 MPa, CT 2a [M = 4887 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 2,17 \times 10^{-3}$ kg/s] e CT 2b [M = 4892 g (b.u.), $Q_{CO_2} = 2,17 \times 10^{-3}$ kg/s].

Tempo (min)	S/F (b.u.)	Rendimento (% b.s.)			Rendimento total (% b.s.)
		S ₁	S ₂	S ₃	
CT 2a					
300	8,24	10,70	1,31		12,02
Cin. 2b					
300	8,22	10,50	1,24		11,74

7.2. Ajustes das Curvas de Extração

Exemplo (Cin. 1) de rotina de programação utilizada no SAS System 8.02 para ajuste de três retas.

Ajuste linear

```
options ls=80 ps=50;
Title 'cravo a 40°C e 150 bar, curva 1';
data OEC1;
input tmin mext;
AL1 = max(tmin-10,0);
AL2 = max(tmin-60,0);
Cards;
5      1.6621
10     3.2865
15     4.561
20     5.4276
30     6.4245
40     6.9624
50     7.2914
60     7.5111
80     7.7341
100    7.8921
120    7.9913
Proc Reg;
Model mext = tmin AL1 AL2;
Output out = a p=mexthat r=Mres;
Proc print;
Axis1 order = (0 to 8.0 by 1.0);
Proc gplot; Plot Mres*mexthat;
Proc gplot;
Symbol1 value = diamond color = black; Symbol2 value = star color =
black;
Plot1 mext*tmin/legend overlay vaxis = axis1; Plot2 mexthat*tmin/legend
overlay vaxis = axis1;
Run;
```

Ajuste não linear

```
options ls=120 ps=70;
Title 'cravo a 40°C e 150 bar, curva 1';
data OEC1;
input tmin mext;
AL1 = max(tmin-10,0);
AL2 = max(tmin-60,0);
Cards;
5      1.6621
10     3.2865
15     4.561
20     5.4276
30     6.4245
40     6.9624
50     7.2914
60     7.5111
80     7.7341
100    7.8921
120    7.9913
Proc Nlin;
parms
b0 = -0.89517
b1 = 0.51145
b2 = -0.43559
b3 = -0.07794
knot1 = 10
knot2 = 60;
AL1 = max(tmin-knot1,0);
AL2 = max(tmin-knot2,0);
Model mext = b0 + b1*tmin + b2*AL1 + b3*AL2;
Output out = a p=mexthat r=Mres;
Axis order = (0 to 8.0 by 1.0);
Proc gplot;
Plot Mres*mexthat;
Proc gplot;
```

```
Symbol1 value = diamond color = black;  
Symbol2 value = star color = black;  
Plot1 mext*tmin/legend overlay vaxis = axis1;  
Plot2 mexthat*tmin/legend overlay vaxis = axis1;  
Run;
```

7.3. Análises por CG

7.3.1. Curvas padrão

Da Figura 7.1 à Figura 7.7 estão apresentadas as curvas padrão que foram determinadas para quantificação dos compostos nos extratos de cravo e resíduo de cana.

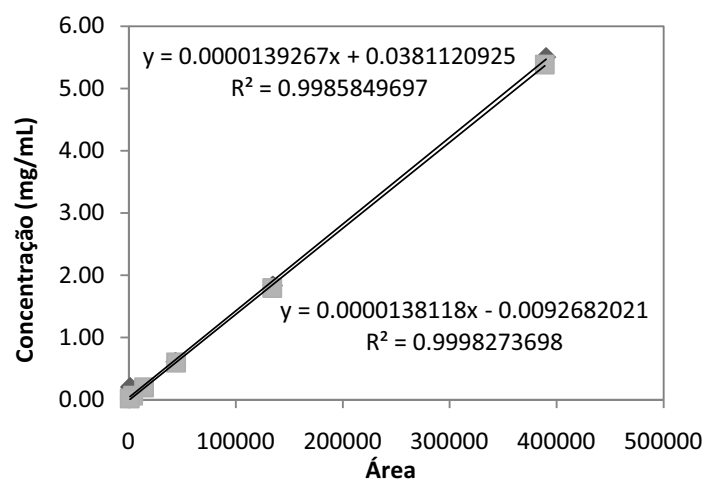


Figura 7.1. Curva padrão do eugenol.

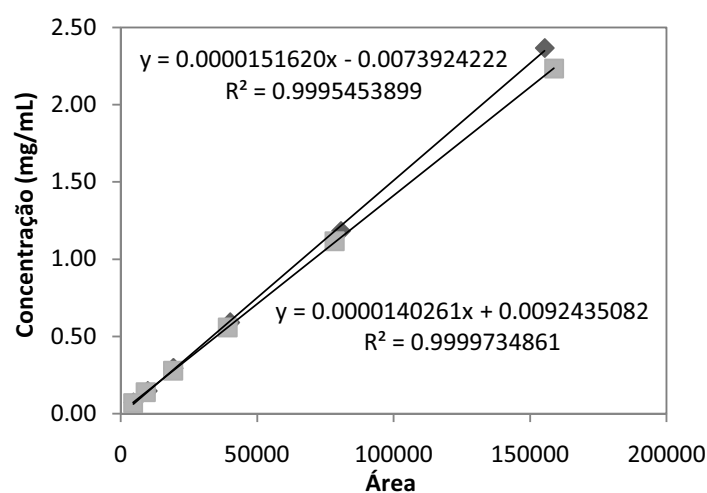


Figura 7.2. Curva padrão do acetato de eugenila.

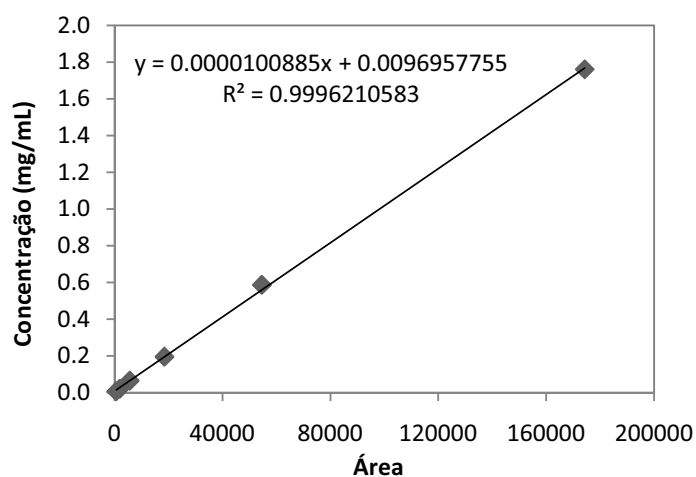


Figura 7.3. Curva padrão do β -cariofileno.

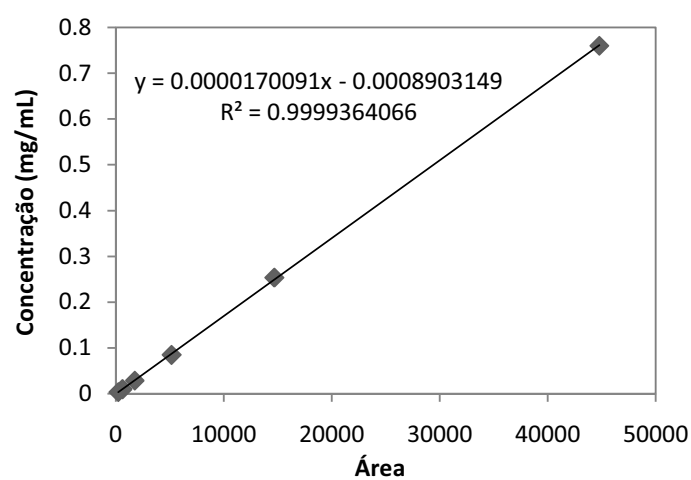


Figura 7.4. Curva padrão do α -humuleno.

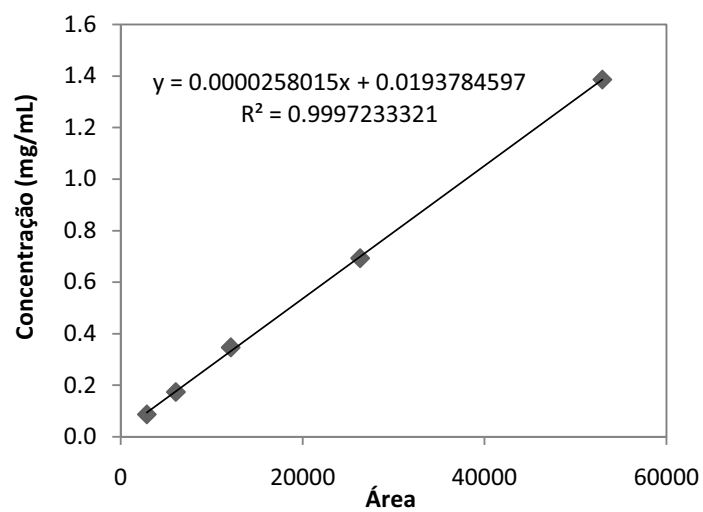


Figura 7.5. Curva padrão do octacosanol.

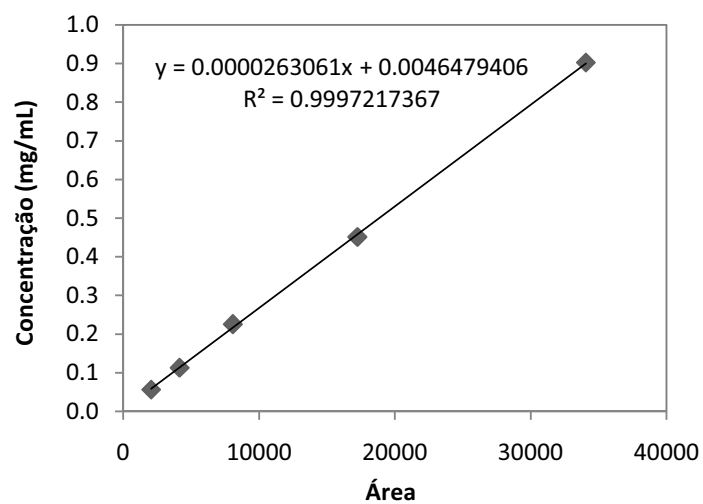


Figura 7.6. Curva padrão do estigmasterol.

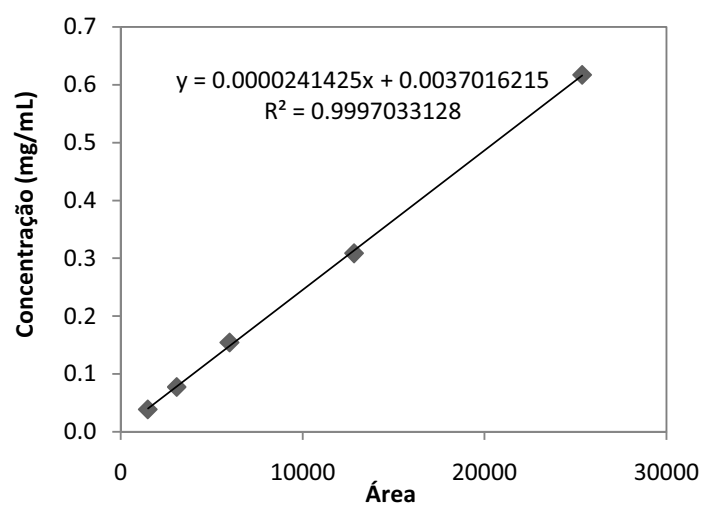


Figura 7.7. Curva padrão do β-sitosterol.

7.3.2. Cromatogramas

Da Figura 7.8 à Figura 7.11 estão apresentados cromatogramas típicos obtidos para extratos de cada matéria-prima.

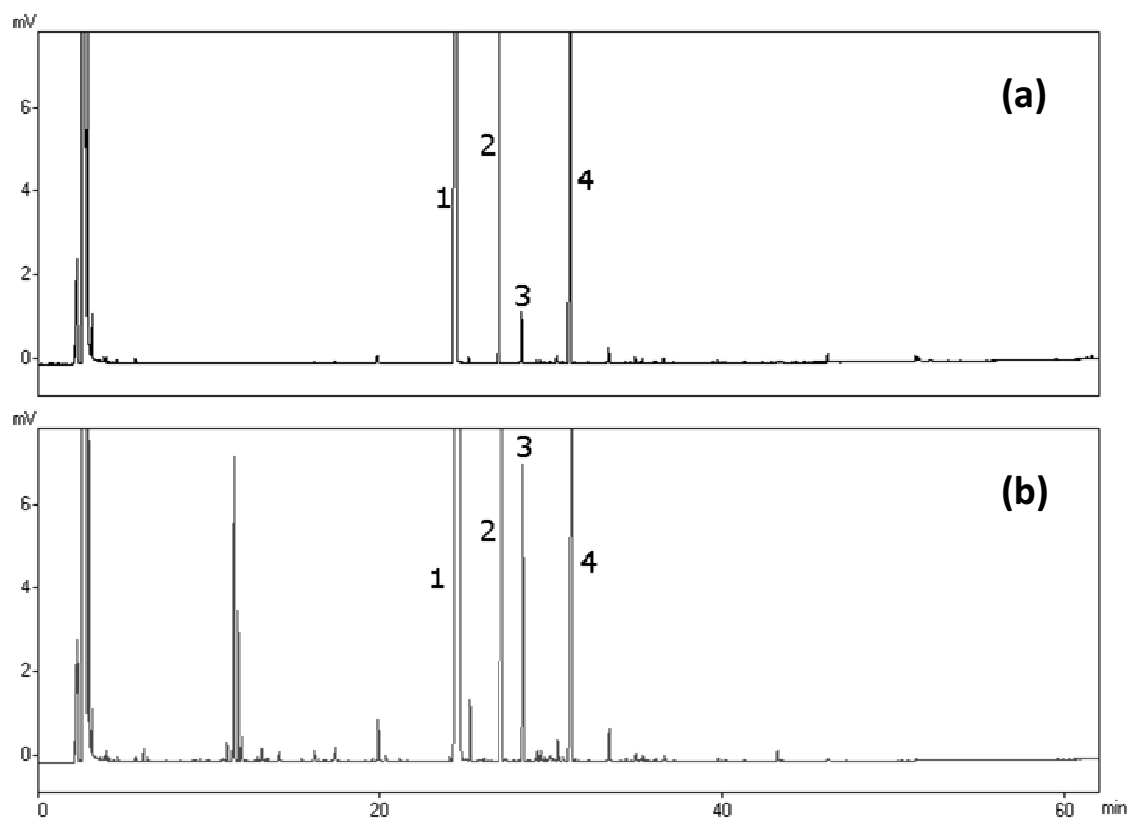


Figura 7.8. Cromatogramas obtidos na análise por CG dos extratos de cravo recuperados no frasco de coleta (a) e na coluna de adsorção (b) em experimento de rendimento global a 313 K/15 MPa na unidade SFE-II: eugenol (1), β -cariofileno (2), α -humuleno (3) e acetato de eugenila (4).

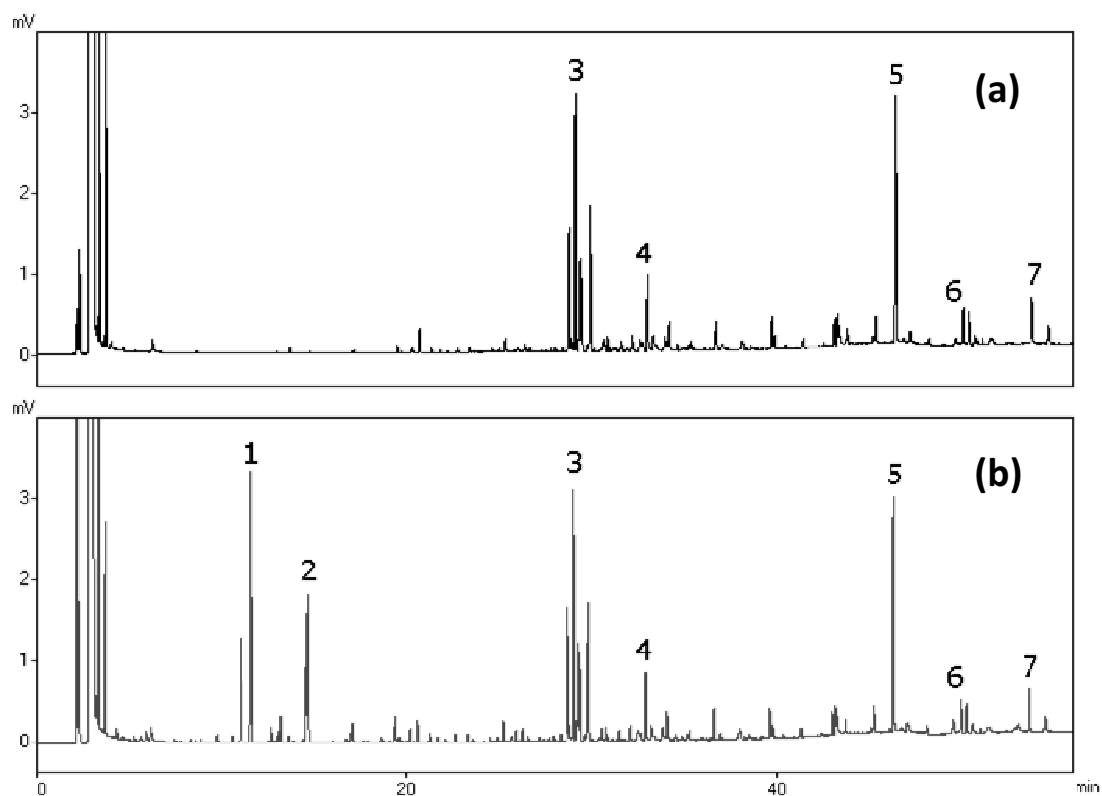


Figura 7.9. Cromatogramas obtidos na análise por CG dos extratos de gengibre recuperados no frasco de coleta (a) e na coluna de adsorção (b) em experimento de rendimento global a 313 K/30 MPa: canfeno (1), β -felandreno (2), α -zingibereno (3), zingerona (4), 6-shogaol (5), 8-shogaol (6), 10-shogaol (7).

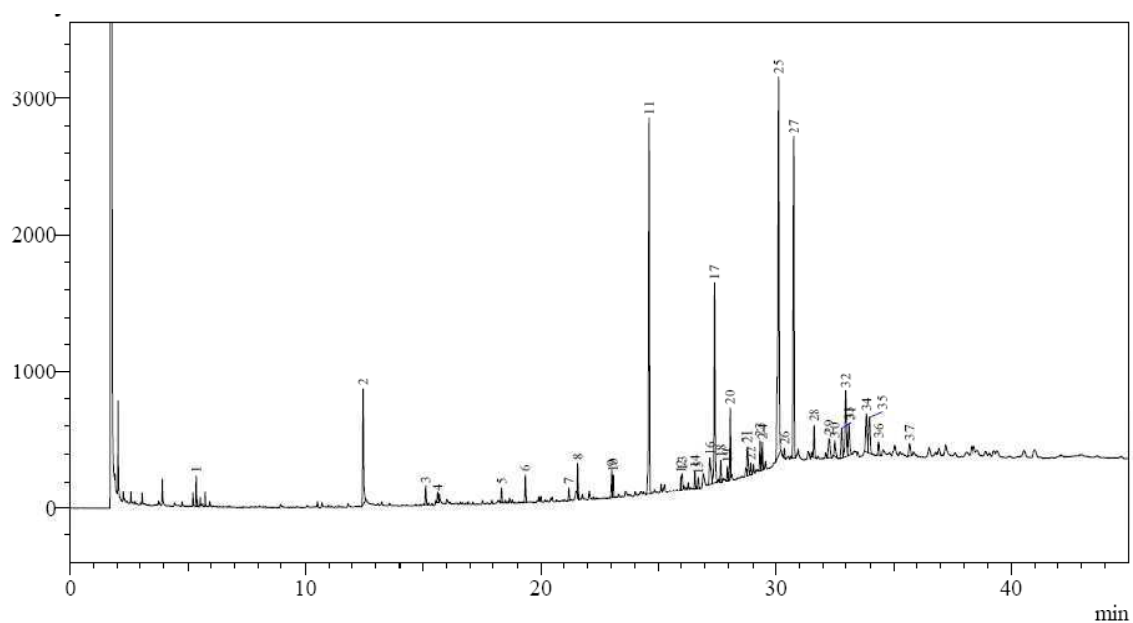


Figura 7.10. Cromatograma obtido na análise por CG de extrato de resíduo de cana recuperado aos 10 min da Cin. 7a a 333 K/35 MPa: octacosanol (25), estigmasterol (32), β -sitosterol (35).

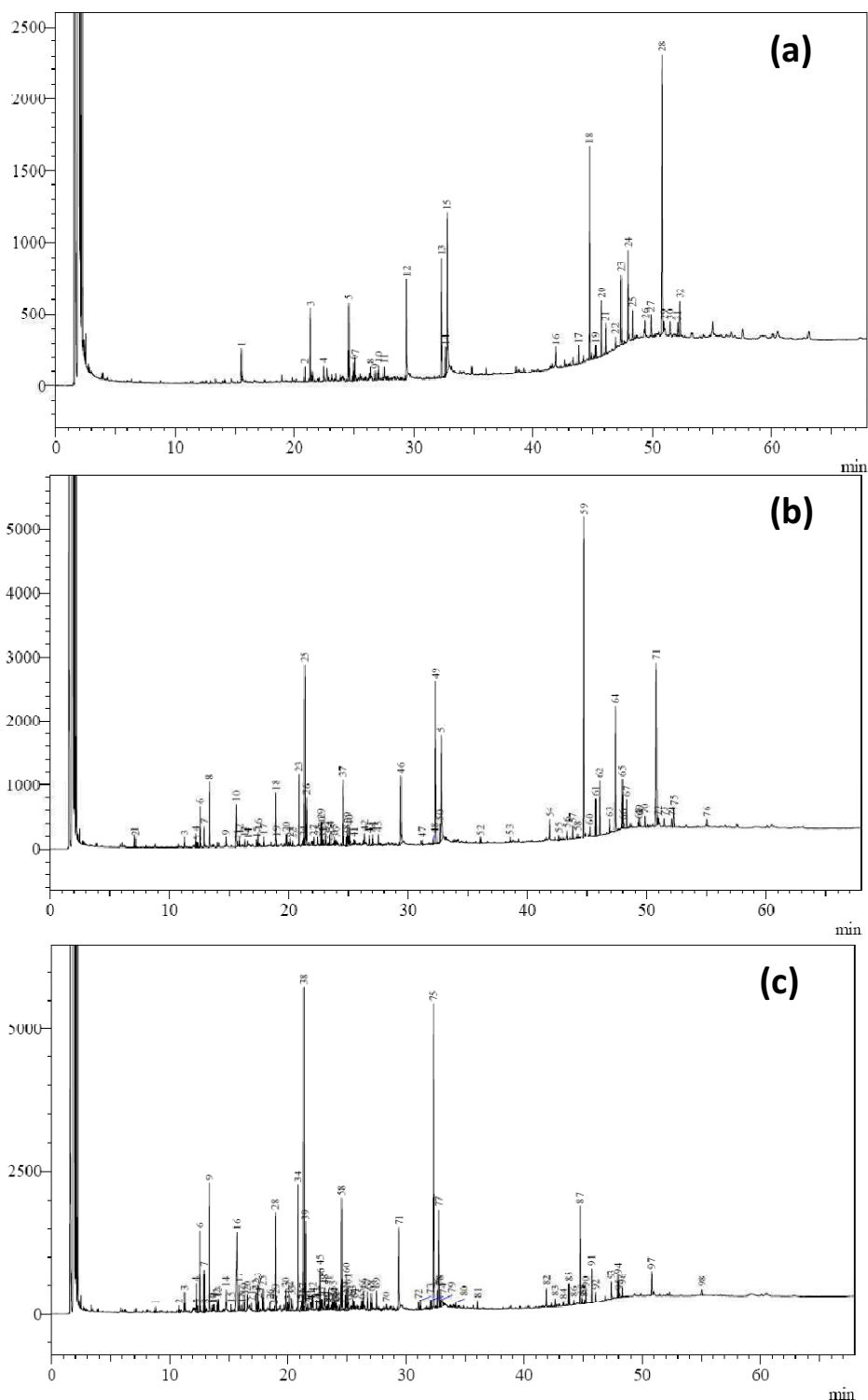


Figura 7.11. Cromatogramas obtidos na análise por CG dos extratos de cidrão recuperados em S_1 (a), S_2 (b) e S_3 (c) no experimento CT 1b a 333 K/35 MPa.

7.4. Outras Atividades Acadêmicas

7.4.1. Participações em Cursos

1. **Curso Básico de Capacitação em Propriedade Intelectual para Gestores de Tecnologia**, com carga horária de 38 h/a, realizado de 10 a 14 de Dezembro de 2007, em Campinas, SP, oferecido pelo Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e Inova/Unicamp;
2. **Curso Intermediário de Capacitação em Propriedade Intelectual para Gestores de Tecnologia**, com carga horária de 40 h/a, realizado de 28 de Julho a 01 de Agosto de 2008, em Campinas, SP, oferecido pelo Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e Inova/Unicamp;
3. **Curso Avançado de Capacitação em Propriedade Intelectual para Gestores de Tecnologia**, com carga horária de 40 h/a, realizado de 03 a 07 de Novembro de 2008, em Campinas, SP, oferecido pelo Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e Inova/Unicamp;
4. **Oficina de Redação de Patentes**, com carga horária de 32 h/a, realizado de 02 a 05 de Dezembro de 2008, em Campinas, SP, oferecido pelo Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e Inova/Unicamp.

7.4.2. Estágios Docentes

1. Programa de Estágio Docente na Atividade Supervisionada de Apoio a Docência – PED – Grupo C – Atividades de Apoio à Docência Parcial sob supervisão, no período de Agosto a Dezembro de 2006. Disciplina TA331 – A – Termodinâmica, sob a supervisão da Professora Doutora Maria Angela de Almeida Meireles, da Faculdade de Engenharia de Alimentos/UNICAMP.
2. Programa de Estágio de Docente – PED – Grupo C – Atividades de Apoio à Docência Parcial sob supervisão, no primeiro período letivo de 2009. Disciplina TA331 – A – Termodinâmica, sob a supervisão da Professora Doutora Maria

Angela de Almeida Meireles, da Faculdade de Engenharia de Alimentos/UNICAMP.

7.4.3. Participações em Eventos Científicos

1. **I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids (PROSCIBA)**, realizado no período de 10 a 13 de Abril de 2007, em Foz do Iguaçu, PR.
2. **VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design (EQUIFASE)**, realizado no período de 17 a 21 de Outubro de 2009, em Praia da Rocha, Portugal.
3. **II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids (PROSCIBA)**, realizado no período de 05 a 09 de Abril de 2010, em Natal, RN.

7.4.4. Publicações em Anais de Eventos – Trabalhos Completos

1. **Prado, J. M.**, Assis, A. R., Maróstica-Júnior, M. R., Meireles, M. A. A. Manufacturing cost of vegetable oil and carotenoids extracted from buriti (*Maurititia flexuosa*) by supercritical technology. In: I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids – PROSCIBA 2007, 10 a 13 de Abril de 2007, Foz do Iguaçu, PR.
2. Maróstica-Júnior, M. R., **Prado, J. M.**, Assis, A. R., Meireles, M. A. A. Estimation of the manufacturing cost of extracts of pupunha (*Guilielma speciosa*) pulp obtained by supercritical fluid extraction. In: I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids – PROSCIBA 2007, 10 a 13 de Abril de 2007, Foz do Iguaçu, PR.
3. Assis, A. R., **Prado, J. M.**, Maróstica-Júnior, M. R., Meireles, M. A. A. Manufacturing cost of carotene and lipids extracted via supercritical technology from pressed palm fiber (*Elaeis guineensis*). In: I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids – PROSCIBA 2007, 10 a 13 de Abril de 2007, Foz do Iguaçu, PR.

4. **Prado, J. M.**, Leal, P. F., Meireles, M. A. A. Comparison of manufacturing cost of thyme extract obtained by supercritical fluid extraction and steam distillation. In: 9th International Symposium on Supercritical Fluids, 2009, 18 a 20 de Maio de 2009, Arcachon, França.
5. Veggi, P. C., Prado, I. M., Vaz, N., **Prado, J. M.**, Meireles, M. A. A. Manufacturing Cost of Extracts from Jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) Leaves Obtained Via Supercritical Technology and Solvent Extraction. In: 9th International Symposium on Supercritical Fluids, 2009, 18 a 20 de Maio de 2009, Arcachon, França.
6. Navarro-Díaz, H. J., Carvalho, G. H., Leal, P. F., **Prado, J. M.**, Meireles, M. A. A. Obtaining of Extracts from *Origanum vulgare* and *Cordia verbenacea* Via Supercritical Technology and Steam Distillation: Process and Economical Study. In: 9th International Symposium on Supercritical Fluids, 2009, 18 a 20 de Maio de 2009, Arcachon, França.
7. **Prado, J. M.**, Meireles, M. A. A. Comparative study on efficiency of extraction and separation steps of supercritical fluid extraction. In: VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design – EQUIFASE 2009, 17 a 21 de Outubro de 2009, Praia da Rocha, Portugal.
8. **Prado, J. M.**, Prado, G. H. C., Meireles, M. A. A. Scale-up study of supercritical fluid extraction process. In: II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids - PROSCIBA 2010, 05 a 09 de Abril de 2010, Natal, RN.
9. Veggi, P. C., **Prado, J. M.**, Meireles, M. A. A. Supercritical technology applied to obtain bioactive compounds from biological matrices: LASEFI's 25 years of research. In: II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids - PROSCIBA 2010, 05 a 09 de Abril de 2010, Natal, RN.
10. Dalmolin, I. A., **Prado, J. M.**, Oliveira, J. V., Batista, E. A. C., Meireles, M. A. A. Supercritical fluid extraction of grape seed: process scale-up and extract chemical composition. In: II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids - PROSCIBA 2010, 05 a 09 de Abril de 2010, Natal, RN.

11. **Prado, J. M.**, Meireles, M. A. A. Supercritical fluid extraction of lemon verbena (*Aloysia triphylla*): kinetics, scale-up and chemical composition. In: 12th European Meeting on Supercritical Fluids, 09 a 12 de Maio de 2010, Graz, Áustria.

7.4.5. *Publicações em Anais de Eventos – Resumos*

1. Castro, L. I. A., Assis-Vaz, L. C. M., **Prado, J. M.**, Carvalho, G. H., Meireles, M. A. A., Soares, R. A. M., Arêas, J. A. G. Determinação de esqualeno em óleo de amaranto extraído por CO₂ supercrítico com separação fracionada. In: 8^o Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos – SLACA 2009, 08 a 11 de Novembro de 2009, Campinas, SP.

7.4.6. *Artigos Publicados*

1. **Prado, J. M.**; Assis, A. R.; Maróstica-Júnior, M. R.; Meireles, M. A. A. Manufacturing cost of supercritical-extracted oils and carotenoids from Amazonian plants. **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, 2010, p. 348-369.
2. Leal, P. F., Kfour, M. B., Alexandre, F. C., Fagundes, F. H. R., **Prado, J. M.**, Toyama, M. H., Meireles, M. A. A. Brazilian Ginseng extraction via LPSE and SFE: Global yields, extraction kinetics, chemical composition and antioxidant activity. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 54, n. 1, 2010, p. 38-45.

7.4.7. *Capítulos de Livro Publicados*

1. **Prado, J. M.**, Leal, P. F., Meireles, M. A. A. Obtaining volatile oils by steam distillation: state of the art. In: M. Angela A. Meireles (Org.). *Extracting bioactive compounds for food products: theory and applications*. Boca Raton: CRC Press/Francis & Taylor Group, 2009, p. 35-47.
2. Leal, P. F., Takeuchi, T. M., **Prado, J. M.**, Meireles, M. A. A. Obtaining volatile oils by steam distillation: cost of manufacturing of volatile oil from condimentary plants. In: M. Angela A. Meireles (Org.). *Extracting Bioactive Compounds for Food*

Products: theory and applications. Boca Ranton: CRC Press/Francis & Taylor Group, 2009, p. 47-73.