

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

Extração Supercrítica dos Óleos Voláteis de Achyrocline satureioides (Macela) e Vetiveria zizanioides (Vetiver): Determinação da Cinética de Extração e Estimativa de Custos de Manufatura

> **Claudia M.C. de Vasconcellos** Engenheira de Alimentos, 2003 (UNICAMP) Orientadora: Profa. Dra. M. Angela de A. Meireles

> > Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, no Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas

Campinas, 2007

#### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

V441e	Vasconcellos, Cláudia Mônica Cabral de Extração supercrítica dos óleos voláteis de <i>Achyrocline satureioides</i> (Macela) e <i>Vetiveria zizanioides</i> (Vetiver): determinação da cinética de extração e estimativa de custos de manufatura / Cláudia Mônica Cabral de Vasconcellos Campinas, SP: [s.n.], 2007.		
	Orientador: Maria Angela de Almeida Meireles Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos		
	<ol> <li>Extração supercrítica.</li> <li>Custos de manufatura.</li> <li>Cinética.</li> <li>Achyrocline satureioides.</li> <li>Vetiveria zizanioides.</li> <li>Maria Angela de Almeida.</li> <li>Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.</li> <li>Título.</li> </ol>		

 Título em inglês: Supercritical extraction of volatile oils from Achyrocline satureioides (Macela) e Vetiveria zizanioides (Vetiver): determination of extraction kinetics and cost of manufacturing estimation
 Palavras-chave em inglês (Keywords): Supercritical extraction, Manufacturing costs, Kinetics, Achyrocline satureioides, Vetiveria zizanioides
 Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos
 Banca examinadora: Maria Angela de Almeida Meireles Eduardo Augusto Caldas Batista Paulo de Tarso Vieira e Rosa Silvânia Regina Mendes Moreschi

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

# **BANCA EXAMINADORA**

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

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista/ Membro DEA – FEA/ UNICAMP

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa/Membro DFQ – IQ/ UNICAMP

Dra. Silvânia Regina Mendes Moreschi/ Membro IAC – Campinas

# <u>Índice</u>

Agradecimentos		iii
Resun	no	v
Abstra	vii	
Lista de Símbolos Utilizados		<i>ix</i>
1. Introdução		1
2. R	Revisão Bibliográfica	3
2.1.	Extração com Fluido Supercrítico	3
2.2.	Uso de Cosolventes	7
2.3.	Cinética de Extração	8
2.4.	Flavonóides	11
2.5.	Compostos Funcionais da Achyrocline satureioides	15
2.6.	Compostos Funcionais do Vetiver	17
2.7.	Ação Antioxidante	17
2.8.	Custos de Manufatura	19
2.9.	O Modelo de Sovová	20
2.10	). Outros Modelos de Ajuste	27
3. Materiais e Métodos		29
3.1.	Preparo da Amostra	29
3.2.	Unidade Experimental	30
3.3.	Extrações	32
3.3.	1. Determinação de Rendimento Global	32
3.3.	1.1. Preparo do Leito	32
3.3.	1.2. Extração	33
3.3.2	2. Determinação de Cinética de Extração	34
3.3.2	2.1. Preparo do Leito	34
3.3.2	2.2. Cinética de Extração	35
3.4.	Caracterização dos Extratos	37
3.4.	1. Determinação da Composição Química	37
3.4.2	2. Determinação dos Parâmetros Cinéticos	37
3.5.	Custos de Manufatura	38
4. R	Resultados e Discussão	41
4.1.	Determinação de Rendimento Global	41

4.2.	Determinação de Cinética de Extração	
4.3.	Determinação da Composição dos Extratos	52
4.4.	Custos de Manufatura	56
4.5.	Equações de Balanço – Nova Abordagem	61
5. Conclusões		71
6. Referências Bibliográficas      7. Anexos		73
		79
7.1.	Anexo 1 – Resultados das cinéticas de extração	79
7.2.	Anexo 2 – Cromatogramas	89

# Agradecimentos

À Prof. Dra. Maria Angela de A. Meireles, pela orientação e incentivo à realização desta tese;

À FAPESP pelo financiamento deste trabalho (03/12022-7).

## Tese de Mestrado

Autora: Claudia M.C. de Vasconcellos

Título: Extração Supercrítica dos Óleos Voláteis de *Achyrocline satureioides* (Macela) e *Vetiveria zizanioides* (Vetiver): Determinação da Cinética de Extração e Estimativa de Custos de Manufatura

Orientadora: Prof. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

Departamento de Engenharia de Alimentos - DEA, FEA, Unicamp, Julho de 2007.

#### Resumo

Neste trabalho foi estudado o comportamento cinético e custos de manufatura de extratos vegetais processados por tecnologia supercrítica. Foram determinados os parâmetros cinéticos do processo em diferentes condições de temperatura e pressão, foi avaliada a composição química dos extratos e foram estimados os custos de manufatura. Foram estudadas duas plantas: *Achyrocline satureioides* (Macela) e *Vetiveria zizanioides* (Vetiver).

O custo de manufatura do óleo de vetiver apresentou grande influência do tempo de extração, apresentando-se menor para menores ciclos de extração. Devido ao alto investimento na planta de extração e baixo custo das matérias primas, era esperado que o mínimo custo de manufatura coincidisse com o t<sub>CER</sub>. Dessa forma, como no caso do vetiver parte significativa do extrato é obtida nos primeiros minutos de extração, os menores custos de manufatura ocorrem com os menores ciclos de extração. A estimativa de custos obteve resultados de de US\$ 24 1 kg custos partir de extrato. а

## Master Thesis

Author: Claudia M.C. de Vasconcellos

Title: Supercritical Extraction of Essential Oils from *Achyrocline satureioides* (Macela) e *Vetiveria zizanioides* (Vetiver): Determination of Extraction Kinetics and Manufacture Costs Estimate

Supervisor: Prof. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

Food Engineering Department - DEA, FEA, Unicamp, July 2007

### Abstract

In this work, the kinetic behavior and manufacture costs of vegetal extract processed by supercritical technology were studied. The kinetic parameters of the process in different conditions of temperature and pressure were determined, the chemical composition of extracts was evaluated and the manufacture costs were estimated. Two plants were studied: *Achyrocline satureioides* (Macela) and *Vetiveria zizanioides* (Vetiver).

The manufacture cost of the vetiver oil presented great influence of the extraction time, resulting in lower costs for lower extraction cycles. Due to the high required investment in the extraction plant and low cost of the raw material, it was expected that the minimum cost of manufacture coincided with the  $t_{CER}$ . Thus, as considering vetiver extraction process significant part of the extract it is obtained in the first minutes of the process, the lower costs of manufacture occur with lower cycles of extraction. The estimate of manufacture costs resulted in values as low as 24 US\$/kg of extract.

## Lista de Símbolos Utilizados

 $a_v$  = área externa das partículas por unidade de volume do leito (m<sub>P</sub><sup>2</sup>/(m<sub>L</sub><sup>3</sup>.s))

 $C_1$  = concentração molar ou mássica de soluto na fase fluida (kmol/(m<sup>3</sup>.s) ou kg/(m<sup>3</sup>.s))

 $C_1$  \* = solubilidade do soluto no solvente

 $C_2$  = concentração molar ou mássica de soluto na fase sólida (kmol/(m<sup>3</sup>.s) ou kg/(m<sup>3</sup>.s))

 $D_{a1}$  = difusividade na direção axial na fase fluida (m<sup>2</sup>/s)

 $D_{a2}$  = difusividade na direção axial na fase sólida (m<sup>2</sup>/s)

dm = diâmetro médio de partícula

dpi = diâmetro da abertura da peneira i

 $F'_i$  = vazão volumétrica (m<sup>3</sup>/s)

h = altura do leito (m)

K = massa de soluto de difícil acesso

 $k_t$  = coeficiente de transferência de massa (m<sub>L</sub><sup>3</sup>/(m<sub>T</sub><sup>3</sup>.s))

 $k_{Ya}$  = coeficiente de transferência de massa na fase fluida

M = massa de soluto transferida

 $m_{CS}$  = massa da estrutura celulósica (M)

m<sub>i</sub> = massa de sólido retido pela peneira

N = massa de material insolúvel

O = massa total de soluto

P = massa de soluto de fácil acesso

 $Q_{CO2}$  = vazão mássica de solvente (kg/s)

 $r_1$  = taxa ou velocidade de reação por unidade de volume na fase fluida (kg/(m<sup>3</sup>s))  $r_2$  = taxa ou velocidade de reação por unidade de volume na fase sólida (kg/(m<sup>3</sup>s)) S = seção transversal do leito (m<sup>2</sup>)

t = tempo (s)

 $\vec{u}$  = velocidade superficial do solvente

 $U_i$  = velocidade linear da coluna vazia (m/s)

V = volume do leito (m<sup>3</sup>)

 $V_1$  = volume ocupado pela fase fluida (m<sup>3</sup>)

 $V_2$  = volume ocupado pela fase sólida (m<sup>3</sup>)

X = concentração de soluto na fase sólida

 $X_k$  = concentração de soluto na fase sólida a partir da qual a transferência de massa é retardada pela difusão na fase sólida

Y = concentração de soluto na fase fluida

Y\* = solubilidade medida para o sistema pseudo ternário (soluto + estrutura celulósica + dióxido de carbono)

 $\Delta C$  = taxa de transferência de massa interfacial (kg/(m<sup>3</sup>s))

 $\varepsilon$  = porosidade do leito

 $\rho$  = densidade do solvente (ML<sup>-3</sup>)

 $\rho_s$  = densidade da fase sólida (ML<sup>-3</sup>)

### 1. Introdução

Há mais de 20 anos existe a utilização industrial da extração com fluido supercrítico com finalidade alimentícia. As possibilidades de uso são inúmeras como a descafeinização de café e chá, remoção de gordura de alimentos, enriquecimento de vitamina E proveniente de fontes naturais, remoção de álcool de bebidas como vinho e cerveja. Neste trabalho, foram avaliados os parâmetros cinéticos, composição química e custos de manufatura dos extratos obtidos através de extração com fluido supercrítico de duas matrizes sólidas: *A. satureioides* (Macela) e *Vetiveria zizanioides* (Vetiver).

A *Achyrocline satureioides* é uma erva aromática utilizada por suas propriedades coleréticas, antiespasmódicas e hepatoprotetoras no Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai. A macela apresenta em sua composição compostos fenólicos (flavonóis, flavononas e derivados do ácido caféico), aos quais se atribui atividade antioxidante.

O vetiver (*Vetiveria zizanioides*) é uma planta proveniente do sub-continente indiano, sendo popularmente utilizado como agente cosmético natural, repelente de insetos e anti-térmico. Estudos in-vitro demonstraram a atividade antioxidante de compostos encontrados naturalmente no vetiver:  $\alpha$ -vetivona,  $\beta$ -vetivona, e  $\beta$ -vetivena. Dessa forma, compostos inerentes ao óleo de vetiver podem ser utilizados como alternativa aos antioxidantes tradicionais.

O custo de manufatura do óleo de vetiver apresentou grande influência do tempo de extração, apresentando-se menor para menores ciclos de extração. Devido ao alto investimento na estrutura da planta de extração e baixo custo das matérias primas, era esperado que o mínimo custo de manufatura coincidisse com o  $t_{CER}$ . Dessa forma, como no caso do vetiver parte significativa do extrato é obtida nos primeiros minutos de extração, os

menores custos de manufatura ocorrem com os menores ciclos de extração. A estimativa de custos obteve resultados de custos a partir de US\$ 24 / kg de extrato.

# 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Extração com Fluido Supercrítico

Há mais de 20 anos existe a utilização industrial da extração com fluido supercrítico com finalidade alimentícia. As possibilidades de uso são inúmeras como a remoção de gordura de alimentos, enriquecimento com vitamina E proveniente de fontes naturais, remoção de álcool de bebidas como vinho e cerveja (1).

Um composto puro é considerado no seu estado supercrítico quando sua temperatura e pressão são superiores aos seus valores críticos. Na Figura 1 pode-se visualizar um esquema de um diagrama de fases de uma substância pura.



Figura 1: Esquema do diagrama de fases de uma substância pura.

Fluidos supercríticos apresentam características atrativas para processos de extração. Nas proximidades do ponto crítico, substâncias que se apresentam no estado gasoso em condições normais, apresentam densidades próximas às dos líquidos e têm sua capacidade de solvatação muito elevada, uma vez que a mesma é dependente da pressão (2). Além disso, fluidos no seu estado supercrítico apresentam propriedades de transporte, como difusividade e viscosidade, com valores intermediários entre as dos gases e dos fluidos. Faixas de valores de densidade, difusividade e viscosidade de compostos em diferentes estados de agregação estão dispostos na Tabela 1, onde a pressão é representada pela letra P, a temperatura por T e o sub-índice c refere-se à condição crítica (1).

Tabela 1: Características de compostos nas fases gasosa, líquida e supercrítica: densidade  $(g/cm^3)$ , difusividade  $(cm^2/s)$  e viscosidade (g/cm/s).

Estado de Agregação	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Difusividade (cm <sup>2</sup> /s)	Viscosidade (g/cm/s)
$G\acute{as}$ P = 1atm, T = 15-30°C	$(0,6-2,0) \times 10^{-3}$	0,1 - 0,4	$(0,6-2,0) \times 10^{-4}$
Líquido P = 1atm, T = 15-30°C	0,6 - 1,6	(0,2-2,0) × 10 <sup>-5</sup>	(0,2-3,0) × 10 <sup>-2</sup>
Fluido Supercrítico $P = P_c, T \approx T_c$ $P = 4P_c, T \approx T_c$	0,2 - 0,5 0,4 - 0,9	$0.7 \times 10^{-3}$ $0.2 \times 10^{-3}$	$(1-3) \times 10^{-4}$ $(3-9) \times 10^{-4}$

Deve-se observar que nessa região não existe mudança de fase brusca: a variação das propriedades do fluido é monótona no limite das condições críticas de pressão e temperatura (1). Dessa forma, mesmo não estando no estado supercrítico, substâncias em condições de estado próximas a essa região podem apresentar propriedades semelhantes àquelas dos fluidos supercríticos. Nesse caso, considera-se o estado como subcrítico. Esse fato pode ser observado através da visualização de um esquema do gráfico de pressão em função do volume específico de um composto puro como mostrado na Figura 2.



Figura 2: Esquema do gráfico de Volume específico *vs*. Pressão para um componente puro.

Nesse gráfico, pode-se observar que, para uma dada temperatura T1 (menor que a temperatura crítica), há variação do volume específico da substância na mudança de fase. Na isoterma que representa a temperatura crítica (T2) não há região de equilíbrio entre as fases líquida e vapor: não verifica-se variação brusca nas propriedades do fluido. Na temperatura crítica e em temperaturas superiores a ela, o fluido é classificado como supercrítico quando estiver submetido a uma pressão superior à pressão crítica.

No caso do dióxido de carbono, o ponto crítico ocorre a 31,1 °C e 73,8 bar, valores que podem ser considerados relativamente baixos, uma vez que, por exemplo, o ponto crítico da água ocorre a 374,2 °C e 220,5 bar (2). Esse fato é favorável à sua utilização como solvente de extração, uma vez que os compostos de interesse não são necessariamente expostos a altas temperaturas que podem induzir alterações em sua composição; além disso, devido à relativamente baixa pressão crítica, as pressões de operação não serão necessariamente altas, reduzindo os custos de investimento, e, conseqüentemente os custos de manufatura. As propriedades do dióxido de carbono são especialmente atrativas na extração de compostos de materiais biológicos (2). Por ser um composto atóxico, inerte e não inflamável e apresentar disponibilidade a um baixo custo e com alto grau de pureza, ele torna-se a escolha padrão nos processos de extração com fluido supercrítico.

A extração com fluido supercrítico apresenta vantagens consideráveis sobre outras técnicas de separação: compostos termolábeis podem ser separados a baixas temperaturas; o solvente pode ser facilmente removido do soluto através da redução da pressão e/ou ajuste da temperatura; apresenta menor requisição energética quando comparado à destilação e possibilita uma rápida extração devido à baixa viscosidade, alta difusividade e adequado poder de solvatação do solvente fluido supercrítico (3). Além disso, a extração com fluido supercrítico requer o uso de pouco ou nenhum solvente orgânico, apresentando-se, portanto, como uma tecnologia ecologicamente correta, uma vez que, industrialmente, o dióxido de carbono é re-circulado no sistema.

O processo de extração com tecnologia supercrítica baseia-se na solubilização de compostos de uma matriz, normalmente sólida, através do contato do fluido supercrítico com o material. O solvente fluido supercrítico é separado do extrato através de redução da

pressão e é então re-comprimido e re-circulado no sistema. Em plantas industriais, o processo pode ser realizado em múltiplos estágios e a despressurização pode ser fracionada para permitir a obtenção de extratos com diferentes composições, uma vez que a solubilidade dos compostos está intimamente ligada à pressão à qual o fluido está submetido.

Segundo Brunner (1), o sistema de múltiplos estágios operando em contracorrente é o mais eficiente, reduzindo o requerimento de solvente, permitindo a utilização de maior quantidade de matéria-prima por "batelada" e possibilitando uma maior concentração de soluto no solvente e esgotamento da matriz. No caso de matrizes sólidas, as mesmas ficam fixas no leito de extração devido à dificuldade de transporte. Nesse sistema, o solvente mais puro entra em contato com a matriz mais esgotada e o solvente com maior concentração de soluto com a matriz mais concentrada. Esse procedimento pode ser realizado através do uso de diversas colunas de extração ou com a utilização de apenas um leito fixo, no qual diversos estágios são formados através de correntes de entrada e saída de solvente.

#### 2.2. Uso de Cosolventes

Mesmo a altas densidades, o dióxido de carbono possui limitada habilidade de dissolver moléculas polares, característica esta que pode ser modificada pela adição de pequenas quantidades de substâncias polares, tais como água e etanol. 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 (2). Co-solventes polares ainda, em alguns casos, interagem com os grupos funcionais do soluto

facilitando a extração do mesmo. A utilização de um modificador pode aumentar a solubilidade do soluto, muito embora o aumento desta propriedade dependa da concentração do co-solvente (4).

A utilização de água como co-solvente apresenta como vantagens um menor custo de processo e impacto ambiental, além de facilidade de manuseio. Pasquel *et al.* (5) e Yoda *et al.* (6) usaram a mistura  $CO_2$  + água para extração de glicosídeos de folhas de estévia; em ambos os trabalhos foi empregada a extração fracionada em duas etapas: *i*) extração com o  $CO_2$  para obtenção do óleo volátil; *ii*) extração com  $CO_2$  + água para obtenção dos glicosídeos da estévia.

#### 2.3. Cinética de Extração

Para o dimensionamento industrial de uma unidade de extração com fluido supercrítico, é necessário o conhecimento dos parâmetros cinéticos do processo. Deve-se analisar a variação da obtenção de extrato com o tempo. Rendimento global é a quantidade total de material que pode ser extraído de uma matriz em determinada condição de temperatura e pressão, expresso como a razão entre a massa de extrato e a massa de matéria-prima. O gráfico esquematizado na Figura 3 mostra o comportamento típico de um processo de extração com fluido supercrítico.



Figura 3: Gráfico esquematizado de Tempo vs. Rendimento de um processo de extração com fluido supercrítico.

A curva de extração pode ser dividida em três regiões distintas (7, 8).

• Período de taxa constante de extração (CER: Constant Extraction Rate), no qual há presença de soluto facilmente acessível na superfície das partículas da matriz, estando, assim, a resistência à transferência de massa majoritariamente na região externa à partícula. Nesta situação o processo de transferência de massa é controlado pela convecção (escoamento do solvente). Em geral, este período pode ser caracterizado pelos seguintes parâmetros:  $t_{CER}$  (duração do período CER, s);  $Y_{CER}$  (razão mássica de soluto na saída do leito);  $M_{CER}$  (taxa de transferência de massa, kg/s) e  $R_{CER}$  (rendimento do período CER);

• Período de taxa de extração decrescente, a chamada região FER (Falling Extraction Rate), na qual a camada de extrato facilmente acessível na superfície das partículas está se esgotando, uma vez que nem todas as partículas encontram-se revestidas pelo soluto ou a quantidade de células rompidas não é mais uniforme. A taxa de transferência de massa 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. Nessa 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 na extração;

• O período de taxa de extração controlada pela difusão, ou DC (Diffusion Controlled), caracterizado pela ausência de soluto facilmente acessível na superfície das partículas. A taxa de extração é determinada pela difusão do solvente para o interior das partículas sólidas e leito seguida da difusão da mistura soluto/solvente para a superfície das partículas.

Segundo revisão bibliográfica realizada por Meireles (9), estudos mostram que, independentemente da matriz avaliada, aproximadamente 70 a 90% de todo o material passível de extração é obtido no período de taxa de extração constante.

Ferreira *et al.* (8) estudaram o efeito da variação de alguns parâmetros de processo na cinética de extração do óleo essencial de pimenta do reino, verificando que a variação da vazão de solvente tem influência considerável na curva de extração, sendo esse efeito mais importante no período de taxa de extração decrescente. Esses autores verificaram também que a utilização de partículas de menor tamanho na formação do leito facilita o processo de extração, aumentando consideravelmente a taxa de extração no período CER. Entretanto, deve-se ter cautela na análise desse resultado, uma vez que industrialmente a possibilidade de utilização de partículas muito finas na formação do leito é limitada devido à alta perda de carga que seria infringida ao sistema nessa condição.

10

### 2.4. Flavonóides

Os flavonóides são uma categoria de aproximadamente 4000 compostos fenólicos que apresentam atividade antioxidante e estão naturalmente presentes em plantas vasculares. São derivados de uma estrutura benzo- $\gamma$ -pirona e podem ser agrupados de acordo com os substituintes e o grau de saturação do anel benzo- $\gamma$ -pirona. Apresentam o anel  $\gamma$ -pirona as flavonas e os flavonóis. Já as flavanonas e os flavanóis possuem o derivado diídrico do anel. Entre os flavonóides existem ainda as agliconas, os glicosídeos e os compostos metilados. Flavonas e flavonóis, como a quercetina e a miricetina são os flavonóides de ocorrência mais ampla na natureza (10). Na Figura 4 estão esquematizadas as estruturas químicas básicas desses compostos.



Flavonóide





Flavona









Flavan-3-ol

Figura 4: Estruturas químicas básicas dos flavonóides

Os efeitos potenciais de flavonóides em humanos e animais são amplamente citados, entretanto, a literatura é escassa de informação sobre sua absorção pelo trato gastrointestinal e a informação existente é contraditória. Sabe-se que os flavonóides presentes nos alimentos são, na sua maioria, ligados a açúcares na forma de  $\beta$ -glicosídeos. Segundo Brown (11), por serem compostos hidrofílicos e de alta massa molecular, essas substâncias apresentariam reduzida absorção no intestino. As hidrolases intestinais seriam incapazes de separar os flavonóides dos glicosídeos, entretanto, estudos mostraram que a microflora natural do intestino produz glicosidases capazes de liberar a aglicona do açúcar permitindo sua absorção (10, 12). Hollman e Katan (25) estudaram a absorção de glicosídeos de quercetina de cebolas em humanos e relataram que a absorção dos glicosídeos foi superior àquela apresentada pela aglicona.

Uma vez absorvidos, os flavonóides apresentam efeitos potenciais em diversas funções biológicas humanas, como a síntese de proteínas e a angiogênese (10).

#### 2.5. Compostos Funcionais da Achyrocline satureioides

A Achyrocline satureioides, também conhecida como Macela, Marcela, Macela do campo, Chá-de-lagoa, Losna do mato e *eloyatei-caá* em tupi-guarani pertence à família Asteraceae. A macela é uma erva aromática anual ou bi-anual de tamanho mediano que produz pequenas flores. É utilizada por suas propriedades coleréticas, antiespasmódicas e hepatoprotetoras no Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai (Toursarkissian, 1980 citado por Desmarchelier *et al. (13)*).

Efeitos hepatoprotetores relacionados à *A. satureioides* foram estudados por Kadarian *et al. (15)*, que associaram estes efeitos da planta às suas propriedades antioxidantes, uma vez que antioxidantes exógenos podem neutralizar os efeitos prejudiciais do estresse oxidativo, cooperando com sistemas naturais como glutationa, tocoferóis ou enzimas protetoras.

Gugliucci e Menini (16) estudaram o efeito de extratos aquosos de *A. satureoides* na oxidação das lipoproteínas de baixa densidade (LDL) humanas encontrando efeitos significativos do extrato em experimentos in vitro.

Broussalis *et al.*. (17) analisaram a presença de compostos fenólicos em quatro espécies de *Achyrocline: A. alata, A. flaccida, A. satureioides e A. tomentosa*. Na espécie *A. satureioides* encontraram flavonóis, flavononas e derivados do ácido caféico.

Atividades citoprotetoras das infusões de *A. satureoides* foram estudadas por Arredondo *et al. (18)*; esses autores avaliaram o efeito de quatro flavonóides isolados, os quais naturalmente encontram-se presentes na planta, e observaram atividade citoprotetora para a quercetina, luteolina e miricetina quando adicionadas a células expostas a peróxido de oxigênio. A rutina, outro flavonóide avaliado, não protegeu as células do ataque oxidativo.

Estudos com a *A. satureoides* demonstraram que os flavonóides quercetina, luteolina e 3-o-metilquercetina estão presentes em seu extrato aquoso e etanólico (19). A literatura relaciona efeitos potenciais desses flavonóiodes em humanos e animais: antialérgico, anticarcinogênico, antidiabético, antidiarréico, antihepatotóxico, antiinflamatório, antiespasmódico, antiulcerativo e antiviral para a quercetina (10, 12), antialérgico, antiasmático, antiinflamatório e antitumoral para a luteolina (10, 20, 21, 22) e antiviral para a metilquercetina (12).

16

### 2.6. Compostos Funcionais do Vetiver

O vetiver (*Vetiveria zizanioides*) é uma planta herbácea, perene, proveniente do sub-continente indiano. É popularmente utilizado como agente cosmético natural, repelente de insetos e anti-térmico (23). O vetiver também é conhecido como capim-vetiver, capim-de-cheiro, grama-das-índias, grama-cheirosa e raiz-de-cheiro.

Alguns dos compostos encontrados no vetiver são: ácido benzóico, vetiverol, furfurol,  $\alpha$ -vetivona,  $\beta$ -vetivona, vetivena e vetivenato de vetivenil (24).

Estudos in-vitro demonstraram a atividade antioxidante de compostos encontrados naturalmente no vetiver:  $\alpha$ -vetivona,  $\beta$ -vetivona, e  $\beta$ -vetivena (23).

Kim *et al.* (25) compararam a atividade antioxidante do vetiver com antioxidantes padrão (BHT e  $\alpha$ -tocoferol) e verificaram uma maior atividade do óleo de vetiver na remoção de radicais livres no meio analisado. Nesse trabalho, concluíram que os compostos inerentes ao óleo de vetiver podem ser utilizados como alternativa aos antioxidantes tradicionais.

### 2.7. Ação Antioxidante

O oxigênio atmosférico é o principal responsável pela deterioração de alimentos. Diversas classes de moléculas são susceptíveis ao ataque de  $O_2$ , incluindo proteínas, aminoácidos, lipídios e ácidos graxos poliinsaturados, que também reagem com  $O_2$ , formando hidroperóxidos. Além disso, o oxigênio é indispensável para o desenvolvimento de organismos aeróbicos, sendo essencial como aceptor de elétrons. O  $O_2$  envolvido no processo respiratório, sob certas condições, pode ser transformado em ânion superóxido, radical hidroxila, oxigênio singlete e peróxido de hidrogênio (25). Antioxidantes são descritos por Aruoma *et al.* (27) como substâncias que, quando presentes em baixas concentrações comparativamente com aquelas do substrato oxidável, retardam significativamente a oxidação desse substrato. Eles são utilizados na indústria de alimentos para prevenir alterações na qualidade de produtos e para manter seu valor nutricional.

Os hidroperóxidos presentes nos alimentos não apresentam cor ou odor. Entretanto, são compostos lábeis que originam produtos secundários como alcanos, álcoois, aldeídos e ácidos, alguns dos quais odoríferos, além de polímeros e outros compostos indesejáveis que podem interferir tanto na qualidade sensorial como na segurança de produtos alimentícios. A oxidação de lipídios, além de representar um problema na indústria de alimentos, está ligada a diversas doenças no ser humano e à aceleração do processo de envelhecimento, uma vez que o excesso de produção de radicais oxigenados, especialmente as hidroxilas, pode afetar as membranas celulares. Os antioxidantes atuam em diferentes pontos da cadeia oxidativa de moléculas lipídicas: podem agir reduzindo a concentração de oxigênio no meio, interceptando o oxigênio singlete, previnindo a iniciação da cadeia oxidativa através da remoção de radicais, ligando-se a íons metálicos catalisadores e decompondo produtos primários a compostos não radicais (28).

Apesar de o uso de antioxidantes ser essencial na indústria alimentícia, os consumidores têm se tornado, cada vez mais, preocupados com relação ao uso de antioxidantes sintéticos tradicionais como BHA (butylated hydroxyanisole) e BHT (butylated hydroxytoluene), baseados em suspeitas de que esses compostos possam ser carcinogênicos, bem como à crescente rejeição a aditivos alimentares sintéticos (29). Dessa forma, pesquisas têm enfatizado o desenvolvimento e utilização de antioxidantes provenientes de fontes naturais como o tocoferol e o ácido ascórbico.

18

#### 2.8. Custos de Manufatura

Apesar de ser um processo de extração que já teve suas vantagens tecnológicas largamente comprovadas, a extração com fluido supercrítico ainda não é uma tecnologia amplamente difundida, uma vez que o processo está comumente associado a altos custos de manufatura. Entretanto, ainda não existe um modelo simples de avaliação técnico-econômica do processo industrial de extração com fluido no estado supercrítico (30).

Rosa e Meireles (30) apresentaram uma metodologia simplificada para determinar os custos de manufatura de extratos obtidos por tecnologia supercrítica. Esses autores aplicaram o modelo de Turton *et al.* (31) no qual o custo de manufatura é composto pelo investimento, custo de mão de obra operacional, custo de utilidades, custo de tratamento de resíduos e custo da matéria-prima. Para cada componente do custo é definido um fator de ponderação, conforme a equação 2.7.1:

$$COM = 0,304FCI + 2,73COL + 1,23x(CUT + CWT + CRM)$$
(2.7.1)

Onde: COM = custo de manufatura (\$)

FCI = fração de investimento em base anual (\$)
COL = custo de mão de obra operacional (\$)
CUT = custo das utilidades (\$)
CWT = custo de tratamento de resíduo (\$)
CRM = custo de matéria-prima (\$)

A fração de investimento é determinada pela multiplicação do total de investimento na planta de extração pela taxa de depreciação anual. O investimento para o

preenchimento inicial da tubulação com dióxido de carbono pode ser desprezado (Rosa e Meireles (30)).

Rosa e Meireles (30) estimaram o custo de energia elétrica utilizando o diagrama de temperatura-entropia (T-S) do dióxido de carbono puro envolvido no ciclo do solvente.

O custo da matéria-prima é composto pelo custo da matriz de onde o extrato será extraído, todo o custo de pré-processamento da matriz (como secagem, limpeza, moagem e classificação), além do custo do fluido perdido durante o processo. Segundo Rosa e Meireles (30), é possível desprezar o custo de tratamento de resíduos, uma vez que os únicos resíduos do processo são o dióxido de carbono e a matriz sólida. O dióxido de carbono não necessita de tratamento para ser reciclado e a matriz, por ser geralmente, de uma fonte vegetal, pode ser diretamente incorporada ao solo (em alguns casos, a sobra de matriz pode ter valor comercial).

Rosa e Meireles (30) consideraram que o rendimento de extrato e o tempo de extração determinados em laboratório podem ser considerados semelhantes aos obtidos em escala industrial se forem mantidos constantes o tamanho de partículas, densidade do leito e relação entre a massa da matriz sólida e a vazão de dióxido de carbono.

#### 2.9. O Modelo de Sovová

Para dimensionar adequadamente uma planta de extração com fluido supercrítico, a modelagem matemática do processo é de suma importância. Inúmeros modelos representando o processo de extração com fluido supercrítico a partir de uma matriz sólida já foram descritos na literatura, entre eles o modelo de Sovová (31). O modelo de Sovová (31) considera coeficientes de transferência de massa tanto para a fase sólida quanto para a fase fluida. A adequação do modelo requer uma situação com condições específicas:

- Matriz sólida composta por material moído;
- Leito de extração cilíndrico com fluxo axial de solvente;
- Solvente livre de soluto na entrada do extrator;
- Temperatura e pressão de operação constantes;

• Tamanho de partículas e distribuição de soluto homogêneas no leito de extração no início do processo.

Segundo Sovová (31), a moagem da matriz resulta em uma situação na qual parte do soluto, que inicialmente se encontrava no interior das células apresentando difícil acessibilidade ao solvente, passa a ser facilmente acessível, uma vez que parte das células é quebrada durante o processo de moagem.

A concentração inicial de soluto na célula é dada por:

$$X(t=0) = X_0 = \frac{O}{N} = X_p + X_k = \frac{P}{N} + \frac{K}{N}$$
(2.9.1)

Onde: X = concentração de soluto na fase sólida

- O = massa total de soluto
- N = massa de material insolúvel
- P = massa de soluto de fácil acesso
- K = massa de soluto de difícil acesso

As equações de balanço de massa que regem o processo, para as fases fluida e sólida, respectivamente, descritas por Martinez (33) são:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + \bar{u}.\nabla Y = \nabla (D_{aY}\nabla Y) + \frac{J(X,Y)}{\varepsilon}$$
(2.9.2)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \left( D_{aX} \nabla X \right) - \frac{J(X,Y)}{(1-\varepsilon)} \frac{\rho}{\rho_s}$$
(2.9.3)

Onde: Y = concentração de soluto na fase fluida

- t = tempo (T)
- $\vec{u}$  = velocidade superficial do solvente
- $\vec{u}.\nabla Y$  = termo referente à convecção na fase fluida

 $\nabla (D_{aY} \nabla Y)$  = termo referente à dispersão de soluto na fase fluida

 $\nabla (D_{aX} \nabla X)$  = termo referente à difusão da mistura soluto-solvente na

matriz

J(X,Y) = termo referente à transferência de massa na interface sólido-

fluido

 $\varepsilon$  = porosidade do leito

- $\rho$  = densidade do solvente (ML<sup>-3</sup>)
- $\rho_s$  = densidade da fase sólida (ML<sup>-3</sup>)

No modelo de Sovová (31) são considerados desprezíveis os termos referentes à dispersão de soluto na fase fluida, a difusão da mistura soluto-solvente na matriz sólida, à variação da concentração de soluto na fase fluida com o tempo e à transferência de massa nas direções radial e tangencial. Dessa forma as equações 2.9.2 e 2.9.3 podem ser simplificadas da seguinte forma:

$$\frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{J(X,Y)}{\varepsilon \bar{u}}$$
(2.9.4)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{J(X,Y)}{(1-\varepsilon)}\frac{\rho}{\rho_s}$$
(2.9.5)

Onde: h = coordenada axial (L)

As condições de contorno são:

$$X(h,t=0) = X_0$$
 (2.9.6)

$$Y(h=0,t) = 0 (2.9.7)$$

Para a solução analítica das equações, Sovová (31) propôs a definição de algumas variáveis adimensionais:

$$r = \frac{X}{X_k} \tag{2.9.8}$$

$$y = 1 - \frac{Y}{Y^*}$$
 (2.9.9)

$$z = \frac{k_{Ya}}{\vec{u}}h\tag{2.9.10}$$

$$\tau = \frac{\varepsilon k_{Ya} \rho Y^* t}{(1 - \varepsilon) \rho_s X_k} \tag{2.9.11}$$

Onde:  $X_k$  = concentração de soluto na fase sólida a partir da qual a transferência

de massa é retardada pela difusão na fase sólida

 $Y^*$  = solubilidade do soluto no solvente

 $k_{Ya}$  = coeficiente de transferência de massa na fase fluida

Introduzindo as variáveis adimensionais nas equações 2.9.4 e 2.9.5 obtém-se:

$$\frac{\partial r}{\partial \tau} = \frac{\partial y}{\partial z} = -J^*(r, y)$$
(2.9.12)

Onde: 
$$J^{*}(r, y) = \frac{J(X, Y)}{k_{Ya}Y^{*}}$$
 (2.9.13)
As condições de contorno passam a ser:

$$r(z,\tau=0) = r_0 \tag{2.9.14}$$

$$y(z=0,\tau)=1$$
 (2.9.15)

O termo J(X,Y) é definido por Sovová (31) como:

$$J(X,Y) = k_{Ya}(Y^* - Y)$$
 para  $X > X_k$  (2.9.16)

$$J(X,Y) = k_{Xa} X\left(1 - \frac{Y}{Y*}\right) \qquad \text{para } X \le X_k \qquad (2.9.17)$$

Definindo uma função f(r)tal que:

$$J^{*}(r, y) = f(r)y$$
 (2.9.18)

$$f(r>1)=1$$
 (2.9.19)

$$f(r \le 1) \le 1 \tag{2.9.20}$$

Para determinar o perfil de concentração na fase sólida, Sovová (31) integrou a equação 2.9.12 considerando  $J^*$  independente da concentração de soluto na fase fluida (omissão do termo y, tornando  $J^*(r, y) = J^*(r)$ ), obtendo:

$$\frac{1}{f(r)}\frac{\partial r}{\partial z} + r = r_0 \tag{2.9.21}$$

Com a condição de contorno:

$$\frac{\partial r(z=0,\tau)}{\partial \tau} = -f(r) \tag{2.9.22}$$

No período da extração no qual o soluto está facilmente acessível ao solvente (fase CER), ou seja,  $X > X_k$ , temos que r > 1, logo:

$$\frac{\partial r}{\partial z} + r = r_0 \tag{2.9.23}$$

Com a condição de contorno:

$$\frac{\partial r(z=0,\tau)}{\partial \tau} = -1 \tag{2.9.24}$$

Para  $X \le X_k$ , ou seja,  $r \le l$ , pode-se definir uma constante k tal que:

$$f(r \le 1) = kr \tag{2.9.25}$$

A função da constante k é introduzir no modelo o coeficiente de transferência de massa na fase sólida:

$$k = \frac{k_{Xa}\rho_s X_k}{k_{Ya}\rho Y^*}$$
(2.9.26)

Sovová (31) obtém, assim, o perfil de concentração de soluto na fase sólida:

$$r = r_0 - \tau \exp(-z) \qquad \text{para } \tau < \tau_m \qquad (2.9.27)$$

$$r = r_0 - \tau_m \exp\left[-\left(z - z_w\right)\right] \qquad \text{para } \tau_m \le \tau < \tau_n, \ z > z_w \qquad (2.9.28)$$

$$r = \frac{r_0}{1 + \{r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)] - 1\}\exp(-r_0 kz)} \quad \text{para } \tau_m \le \tau < \tau_n, \ z \le z_w \text{ e para } \tau \ge \tau$$

Onde: 
$$\tau_m = r_0 - 1$$
 (2.9.30)

$$\tau_n = \tau_m + \frac{1}{k} \ln \left[ \frac{1 + \tau_m \exp\left(r_0 k Z\right)}{1 + \tau_m} \right]$$
(2.9.31)

$$Z = \frac{k_{Ya}h}{\vec{u}} \tag{2.9.32}$$

$$z_{w} = \frac{1}{kr_{0}} \ln \left\{ \frac{r_{0} \exp[k(\tau - \tau_{m})] - 1}{r_{0} - 1} \right\} \quad \text{para } \tau_{m} \le \tau \le \tau_{n} \quad (2.9.33)$$

Sovová (31) utiliza três equações para descrever o perfil de concentração de soluto na fase sólida no processo de extração com fluido supercrítico. Na primeira etapa, descrita pela equação 2.9.27, há soluto de fácil acesso em todo o leito de extração. Quando

se esgota o soluto de fácil acesso na entrada do leito ( $\tau = \tau_m$ ), inicia-se o segundo período do processo, onde  $z_w$  é a coordenada que divide o leito de extração em duas seções: a seção onde  $z < z_w$ , na qual o soluto é extraído do interior das células e a seção onde  $z > z_w$ , onde ainda há soluto de fácil acesso. A variável  $\tau$  é definida como igual a  $\tau_n$  quando a coordenada z atinge o fim do leito de extração e, então, não há mais soluto de fácil acesso em nenhuma seção do leito.

Integrando-se a equação 2.9.12 em relação a y, obtém-se o perfil de concentração de soluto na fase solvente:

$$y = \exp(-z) \qquad \qquad \text{para } \tau < \tau_m \qquad (2.9.34)$$

$$y = \frac{\tau_m \exp(z_w - z)}{r_0 - \exp[k(\tau_m - \tau)]} \qquad \text{para } \tau_m \le \tau < \tau_n, \ z > z_w \qquad (2.9.35)$$

$$y = \frac{r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)]}{\exp(r_0 kz) + r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)] - 1} \qquad \text{para } \tau_m \le \tau < \tau_n, \ z \le z_w \text{ e para } \tau \ge \tau_n$$

(2.9.36)

Para a análise de dados experimentais, as equações do modelo devem ser funções de grandezas facilmente mensuráveis, como tempo ou massa de extrato. As equações que definem a curva de extração pelo modelo de Sovová (31) são as que se seguem:

$$m(h = H, t) = Q_{CO2}Y * [1 - \exp(-Z)]t$$
 para  $t \le t_{CER}$  (2.9.37)

$$m(h = H, t) = Q_{CO2}Y * [t - t_{CER} \exp(Z_w - Z)] \quad \text{para } t_{CER} < t \le t_{FER} \quad (2.9.38)$$

$$m(h = H, t) = m_{CS} \left\{ X_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left[ 1 + \left( \exp\left(\frac{WX_0}{Y^*}\right) - 1 \right) \right] \exp\left[\frac{WQ_{CO2}}{m_{CS}} \left( t_{CER} - t \right) \right] \left(\frac{X_p}{X_0}\right) \right\}$$
  
ara  $t > t_{FER}$  (2.9.39)

pa

Onde: 
$$Z = \frac{m_{CS}k_{Ya}\rho}{Q_{CO2}(1-\varepsilon)\rho_s}$$
(2.9.40)

$$W = \frac{m_{CS}k_{Ya}}{Q_{CO2}(1-\varepsilon)}$$
(2.9.41)

$$Z_{w} = \frac{ZY^{*}}{WX_{0}} \ln \left\{ \frac{X_{0} \exp \left[ \frac{WQ_{CO2}}{m_{CS}} (t_{CER} - t) \right] - X_{k}}{X_{0} - X_{k}} \right\}$$
(2.9.42)

$$t_{CER} = \frac{m_{CS} X_p}{Y * Z Q_{CO2}}$$
(2.9.43)

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_{CS}}{Q_{CO2}W} \ln \left[ \frac{X_k + X_p \exp\left(\frac{WX_0}{Y^*}\right)}{X_0} \right]$$
(2.9.44)

 $Q_{CO2}$  = vazão de dióxido de carbono (M/T) m<sub>CS</sub> = massa da estrutura celulósica (M)

#### 2.10. Outros Modelos de Ajuste

Martinez (33) fez uma revisão de literatura sobre os vários modelos utilizados para descrever processos de extração com fluido supercrítico. Dados experimentais foram ajustados utilizando diferentes modelos: Tan e Liou (34), Crank (35), Sovová (32), Goto et al. (36) e Martinez (33) e foi verificado que, devido à grande variabilidade dos formatos das cinéticas de extração em função da matéria-prima e das condições operacionais de extração, não existe um modelo que se ajuste a todos os processos de extração com fluido supercrítico.

Martinez (33) percebeu que, como esperado, modelos com dois parâmetros ajustáveis, como o modelo de Goto et al. (36), apresentam menores erros quando

comparados a modelos com apenas um parâmetro ajustável. Aparentemente, o modelo de Sovová (32), apesar de necessitar de apenas um parâmetro de ajuste, foi adequado na modelagem dos processos analisados por Martinez (33), entretanto, concluiu em seu trabalho que falhas no ajuste da primeira etapa da extração (CER) eram compensadas no ajuste dos demais períodos, resultando em um baixo resíduo.

# 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Preparo da Amostra

A amostra de vetiver utilizada nos experimentos é originária da Fazenda Dierberger localizada em Barra Bonita – SP e foi coletada em janeiro de 2003. A secagem foi realizada em sala climatizada por 48 horas. A amostra foi moída em moinho de facas (Tecnal, modelo TE-631, Piracicaba, SP) e, então, fracionada com o uso de jogo de peneiras da série Tyler (W.S. Tyler, EUA). O conjunto foi posicionado em um vibrador magnético (Bertel, São Paulo, SP) e deixado por 20 minutos em nível 10. Cada fração da amostra foi pesada em balança semi-analítica (Marte, AS200, ±0,01g, Alemanha).

As amostras foram empacotadas em sacos plásticos e armazenadas em freezer doméstico (Metalfrio, HC-4, São Paulo, SP).

A *Achyrocline satureioides* foi cultivada no campo experimental do Centro de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas – CPQBA / UNICAMP. As flores foram separadas manualmente e secas em estufa com circulação de ar a 35°C.

Porções de aproximadamente 5 g foram moídas em moinho (Tecnal, modelo TE-631, Piracicaba, SP) a 18000 rpm por 8 s.

O diâmetro médio de partícula foi determinado através da seguinte equação:

$$dm = \frac{\sum_{i=1}^{N} m_i}{\sum_{i=1}^{N} \frac{\Delta m_i}{dp_i}}$$
(3.1.1)

Onde: dm = diâmetro médio de partícula

m<sub>i</sub> = massa de sólido retido pela peneira

dpi = diâmetro da abertura da peneira i

A densidade aparente do leito (da) foi determinada através da divisão da massa de amostra utilizada para empacotar o leito pelo volume do mesmo.

A densidade real do leito (dr) foi determinada por picnometria com gás hélio (densímetro Micrometrics, mod. Multivolume Pycnometer 1305, EUA) na Central Analítica do Instituto de Química – IQ / UNICAMP.

A porosidade do leito ( $\epsilon$ ) foi calculada utilizando a equação 3.1.2:

$$\varepsilon = 1 - \frac{da}{dr} \tag{3.1.2}$$

#### 3.2. Unidade Experimental

As extrações foram realizadas utilizando um sistema Speed SFE (Applied Separations, Inc., model 7071, Allentown, PA, EUA). A Figura 5 mostra um esquema da unidade experimental utilizada.



Figura 5: Esquema da unidade experimental.

O dióxido de carbono utilizado para alimentar o sistema provém de um cilindro (CC). O gás é então resfriado por um banho termostático (Polyscience, modelo 9510, Nilcs, EUA) (BT) contendo uma mistura de etileno glicol e água mantida a -10°C para garantir que o dióxido de carbono esteja no estado líquido ao alcançar a bomba (BB) para evitar cavitação na mesma. Na bomba o dióxido de carbono é pressurizado até a pressão de operação e é então conduzido ao leito de extração (LE), onde entra em contato com a amostra. O leito de extração encontra-se no interior de um forno, a qual é mantida na temperatura de operação. A mistura gás + soluto é expandida até a pressão ambiente em uma válvula micrométrica (V4). A válvula é aquecida para evitar o congelamento devido ao efeito Joule-Thompson. A expansão altera as propriedades do dióxido de carbono, reduzindo drasticamente a solubilidade do soluto no mesmo. O soluto é recolhido em um

frasco de vidro (FC). O dióxido de carbono passa por um rotâmetro (RM) onde sua vazão é determinada e é então liberado no ambiente.

## 3.3. Extrações

#### 3.3.1. Determinação de Rendimento Global

## 3.3.1.1. Preparo do Leito

Para a determinação de rendimento global foi utilizada uma célula de extração de 5 mL (Thar Designs, Pittsburgh, EUA). Na base da célula foi depositada uma camada de lã de vidro. A amostra foi acondicionada em porções de aproximadamente 0,5 g acomodadas com o auxílio de um bastão cilíndrico para evitar a formação de caminhos preferenciais. Depois de completar o volume da célula foi adicionada uma camada de lã de vidro na parte superior da mesma. A Figura 6 mostra um esquema do leito de extração.



Figura 6: Esquema do leito de extração para determinação de rendimento global.

#### 3.3.1.2. Extração

O banho de resfriamento termostático (BT), que controla a temperatura de injeção de dióxido de carbono na bomba, foi ajustado à temperatura de -10°C. Tendo o banho atingido o equilíbrio térmico, com todas as válvulas fechadas, a célula foi ajustada no equipamento Speed SFE e foi ajustada a temperatura de operação. O frasco de coleta (FC), previamente tarado, foi ajustado na saída do extrator e parcialmente imerso em banho de gelo. Quando o forno atingiu a temperatura de operação determinada, foi aberta a válvula do cilindro de dióxido de carbono (V1) e a pressão foi ajustada. Foi, então, aberta a válvula de entrada de dióxido de carbono na célula (V2). O sistema foi deixado em equilíbrio por 15 minutos. A válvula de saída de dióxido (V3) de carbono foi aberta para dar início ao processo de extração. A vazão de saída do gás foi ajustada através de uma válvula micrométrica (V4) e medida por um rotâmetro (RM) e mantida constante durante o procedimento. A densidade do leito também foi mantida constante.

O processo de extração foi mantido até que não se observasse mais saída de extrato no frasco coletor. Neste procedimento foi utilizada vazão de 8,2×10<sup>-5</sup> kg/s. O tempo de processo foi de 90 min para o vetiver e 120 min para a *Achyrocline satureioides*. Tendo sido finalizado o processo de extração, foi fechada a válvula de admissão de dióxido de carbono no equipamento e aguardou-se a despressurização do mesmo. A célula de extração foi removida do equipamento e o frasco de coleta foi substituído por outro frasco previamente tarado. Com o auxílio de uma seringa, a linha foi lavada com aproximadamente 20 mL de álcool etílico (Synth, 99,5%, Lote 75474, Diadema, SP). O álcool etílico foi posteriormente removido em rota evaporador (Laborota 4001 WB, Viertrieb, Alemanha) a vácuo (Rotavac, Heidolph Instruments, GMBH, Viertrieb,

33

Alemanha) à 40 °C e 140mmHg. As pesagens foram realizadas em balança analítica (Quimis, modelo QI-AS, ± 0,0001g, EUA). As determinações foram realizadas a 200 bar / 40 °C e 200 bar / 50 °C para o vetiver e 200 bar / 40 °C para a *Achyrocline satureioides*. Os ensaios foram replicados.

A quantidade de material extraível em dióxido de carbono foi calculada como a relação entre a massa total de extrato e a massa inicial da amostra em base seca.

#### 3.3.2. Determinação de Cinética de Extração

#### 3.3.2.1. Preparo do Leito

Para a determinação da cinética de extração foi utilizada uma célula de extração de 300 mL (Thar Designs, Pittsburgh, PA, USA). Na base da célula foi depositada uma camada de lã de vidro. A amostra foi acondicionada em porções de aproximadamente 3 g acomodadas com o auxílio de um bastão cilíndrico para evitar a formação de caminhos preferenciais. Devido a restrições de disponibilidade de matéria-prima, foram acondicionados aproximadamente 50 g de matéria-prima na célula. Foi então depositada uma camada de lã de vidro e a célula foi preenchida com esferas de vidro. O volume de esferas de vidro utilizado foi determinado com o uso de uma proveta para tornar conhecido o volume da célula preenchido com amostra. A Figura 7 mostra um esquema do leito de extração.



Figura 7: Esquema do leito de extração para determinação de cinética de rendimento.

#### 3.3.2.2. Cinética de Extração

O processo de determinação de cinética de extração é semelhante ao processo de determinação de rendimento global descrito no item 3.3.1.2. O banho de resfriamento termostático (BT), que controla a temperatura de injeção de dióxido de carbono na bomba, foi ajustado à temperatura de -10 °C. Tendo o banho atingido o equilíbrio térmico, com todas as válvulas fechadas, a célula foi ajustada no equipamento Speed SFE. Como no equipamento utilizado a entrada de dióxido de carbono na célula ocorre na parte inferior da mesma, a célula foi adaptada no extrator de forma que a parte preenchida com esferas de vidro fosse deixada para baixo. Dessa forma, apenas dióxido de carbono puro percorreu as esferas, evitando a deposição de extrato nas mesmas. Foi ajustada a temperatura de operação. O frasco de coleta (FC), previamente tarado, foi ajustado na saída do extrator e

parcialmente imerso em banho de gelo. Quando o forno atingiu a temperatura desejada foi aberta a válvula do cilindro de dióxido de carbono (V1) e a pressão foi ajustada. Foi, então, aberta a válvula de entrada de dióxido de carbono na célula (V2). O sistema foi deixado em equilíbrio por 15 minutos. A válvula de saída de dióxido (V3) de carbono foi aberta para dar início ao processo de extração. A vazão de saída do gás foi ajustada através de uma válvula micrométrica (V4) e medida por um rotâmetro (R) e mantida constante durante o procedimento.

Em intervalos de tempo pré-determinados, o frasco coletor foi substituído por outro limpo e igualmente tarado. Todos os ensaios foram realizados a 200 bar de pressão. O vetiver teve sua cinética de extração determinada para 40 e 50 °C com vazões de 1,1 e  $1,9\times10^{-4}$  kg/s. Para a *Achyrocline satureioides* os ensaios foram realizados a 40°C e  $1,9\times10^{-4}$  kg/s. O tempo de processo foi de 180 minutos para ensaios com vazão de  $1,1\times10^{-4}$  kg/s e 70 minutos para vazões de  $1,9\times10^{-4}$  kg/s. Os ensaios foram replicados.

Tendo sido finalizado o processo de extração, foi fechada a válvula de admissão de dióxido de carbono no equipamento e aguardou-se a despressurização do mesmo. A célula de extração foi removida do equipamento e o frasco de coleta foi substituído por outro frasco previamente tarado. Com o auxílio de uma seringa, a linha foi lavada com aproximadamente 20 mL de álcool etílico (Synth, 99,5%, Lote 75474, Diadema, SP). O álcool etílico foi posteriormente removido em rota evaporador a vácuo (Laborota 4001 WB, Heidolph, Alemanha) à 40 °C e 140 mmHg. As pesagens foram realizadas em balança analítica (Quimis, modelo QI-AS, ± 0,0001g, EUA).

### 3.4. Caracterização dos Extratos

#### 3.4.1. Determinação da Composição Química

A composição química da fração volátil (óleo essencial) dos extratos foi determinada com auxílio de cromatógrafo gasoso com detector por ionização de chamas (CG-FID, Schimadzu, G 17A, Kyoto, Japão) equipado com uma coluna capilar de sílica ZB-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu$ m, J&W Scientific, Folsom, EUA). A programação foi a mesma descrita por Rodrigues *et al.* (37): o gás de arraste foi hélio a 1,7 mL/min (99,99%, White Martins, Brasil) com a injeção de 1  $\mu$ L de amostra com concentração de 5 mg/mL em acetato de etila (99,5%, Merk, Alemanha). A taxa de split da amostra foi de 1:20. A coluna foi aquecida a 60 – 246 °C, a 3 °C/ min. As temperaturas do injetor e detector foram de 220 e 240 °C, respectivamente. Para a identificação dos compostos presentes no extrato de vetiver e a análise do comportamento cinético de extração destes compostos, foram utilizadas amostras da extração da planta a 200 bar / 40 °C / 1,1×10<sup>-4</sup> kg/s.

## 3.4.2. Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Para determinar os parâmetros das cinéticas de extração foi utilizado um spline linear. Uma interpolação por spline é um tipo particular de interpolação no qual o interpolante é um polinômio que apresenta uma descontinuidade. A utilização do spline em detrimento da interpolação polinomial é justificado devido à possibilidade de reduzir o erro associado ao ajuste da curva.

A interpolação com spline linear consiste no ajuste de uma curva através de duas ou mais retas, sendo, dessa forma, o tipo de spline mais simples existente.

#### 3.5. Custos de Manufatura

A estimativa de custos de manufatura do óleo de vetiver foi realizada com o auxílio do software Tecanalysis, conforme procedimento descrito por Rosa e Meireles (30).

Na estimativa dos custos fixos, foi considerada a utilização de duas colunas de extração de 400 L a um custo de US\$ 2.000.000 conforme estudo de Rosa e Meireles (30). Foi considerada a utilização dos equipamentos por um período de 10 anos, ou seja, a taxa de depreciação anual considerada nos cálculos foi de 10%.

Os custos variáveis de produção são basicamente compostos por quatro fatores: mão de obra operacional, matéria-prima, utilidades e transporte. Foi considerada a produção de extrato por 330 dias por ano, 24 horas por dia, totalizando 7.920 horas / ano a um custo de US\$ 3,00 / hora conforme estudo de Rosa e Meireles (30). O custo da matériaprima considerada nos cálculos foi de US\$ 66,67 / tonelada métrica. O processamento da matéria-prima (moagem) teve seu custo estimado em US\$ 30,00 / tonelada métrica. As utilidades consideradas na estimativa de custos de manufatura do extrato de vetiver foram: dióxido de carbono perdido durante o processo, energia elétrica para a bomba, água de resfriamento para a refrigeração do condensador e vapor saturado. Foi considerada perda de 2% do dióxido de carbono utilizado em cada ciclo de extração a um custo de US\$ 0,10 / kg. Os custos da energia elétrica utilizada no processo foi estimado considerando a compressão como sendo isoentrópica com eficiência de 60% a um valor de US\$ 0,0703 / Mcal (SuperPro Design, Demo version). O custo da água de resfriamento foi estimado em US\$ 0,0837 / Mcal (SuperPro Design, Demo version). Foi considerada a utilização de tanque flash a 50 bar, sendo o mesmo aquecido por vapor saturado a 0,5 MPa a um custo de US\$ 0,0133 / Mcal (SuperPro Design, Demo version). Não foram considerados custos com transportes, uma vez que considerou-se a planta extratora próxima à região produtora. Também não foram considerados custos de tratamento de resíduo, uma vez que o resíduo do processo não apresenta contaminação.

Para o cálculo da vazão de dióxido de carbono no extrator foi considerado como critério de aumento de escala a manutenção da relação alimentação de dióxido de carbono / volume da célula com relação ao modelo experimental.

# 4. Resultados e Discussão

# 4.1. Determinação de Rendimento Global

Os valores das variáveis e resultados dos ensaios de determinação de rendimento

global realizados com vetiver e A. satureioides estão dispostos na Tabela 2:

	Vetiver				A. satureioides	
	Extração1	Extração2	Extração3	Extração4	Extração5	Extração6
Temperatura do	40	40	50	50	40	40
experimento (°C)						
$Q CO_2 (kg/s)$	$8,24 \times 10^{-05}$	$8,24 \times 10^{-05}$	8,19×10 <sup>-05</sup>	$8,24 \times 10^{-05}$	$8,24 \times 10^{-05}$	$8,18 \times 10^{-05}$
Temperatura	28	28	29	28	28	29
ambiente (°C)						
Pressão amb.	0,937	0,937	0,935	0,937	0,937	0,934
(bar)						
Temperatura do	2	3	3	4	3	3
banho (°C)						
Tempo de extração	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0
(h)	_	_	_	_	_	_
Volume da célula	5	5	5	5	5	5
(mL)	0.44	0.44	0.44	0.44	0.50	0.50
Massa de $CO_2(g)$	0,44	0,44	0,44	0,44	0,59	0,59
Massa de matéria-	2,2949	2,4454	2,5884	2,6091	1,6193	1,6383
prima (g)	0 1000	0 1115	0 1100	0 1010	0.0444	0.0441
Massa de extrato	0,1089	0,1115	0,1133	0,1212	0,0444	0,0441
total (g)	0.10	0.10	0.17	0.17	0.27	0.26
Massa de $CO_2$ /	0,19	0,18	0,17	0,17	0,57	0,30
massa ue						
Dondimonto	1 75 0%	1 560%	1 380%	1 65 0%	77102	2 60 %
alahal	4,7570	4,50 /0	4,30 /0	4,05 /0	2,7470	2,09 /0
Vazão de CO <sub>2</sub> : 3 I PN	Л					
Pressão do experimen	$10^{\circ} 200 \text{ har}$					
Temperatura da válvu	ila: 100 °C					
Tempo estático: 0,25	h					

Tabela 2: Parâmetros e resultados da determinação de rendimento global

A partir desses resultados, temos expostos na Tabela 3 os resultados de rendimento global das plantas estudadas, bem como os erros associados a eles:

Tabela 3: Rendimentos globais e erros

Planta	Condição	Rendimento	Erro
Vetiver	200bar / 40 °C	4,7%	0,1%
Vetiver	200bar / 50 °C	4,5%	0,2%
A. satureioides	200bar / 40 °C	2,72%	0,03%

## 4.2. Determinação de Cinética de Extração

Nas Figuras 8 a 12 estão dispostos os gráficos de fração de massa de extrato com

relação ao rendimento global em função do tempo de extração (min).



Figura 8: Obtenção de extrato de vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s



Figura 9: Obtenção de extrato de vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s



Figura 10: Obtenção de extrato de vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s



Figura 11: Obtenção de extrato de vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1.9 \times 10^{-4}$  kg/s



Figura 12: Obtenção de extrato de A. satureioides 200 bar / 40°C / 1,9×10<sup>-4</sup> kg/s

Através dos gráficos com as duplicatas dos experimentos é possível visualizar a reprodutibilidade das extrações. Em todos os casos, as cinéticas de rendimento se

comportaram de forma bastante semelhante em ambas as extrações. Se considerarmos, ao invés do rendimento em massa de extrato/massa de matéria-prima, o rendimento em termos de (massa de extrato/massa de matéria-prima)/massa de solvente, eliminamos o fator variação da vazão de solvente na análise. Os resultados estão expostos nos gráficos das Figuras 13, 14 e 15.



Figura 13: Obtenção de extrato de vetiver 200 bar / 40°C



Figura 14: Obtenção de extrato de vetiver 200 bar / 50°C



Figura 15: Obtenção de extrato de *A.satureioides* 200 bar / 40°C / 1,9×10<sup>-4</sup> kg/s

Para melhor visualizar o comportamento cinético do processo de extração supercrítica do vetiver e da *A. satureioides*, foram plotados gráficos para cada condição de pressão e temperatura analisadas, onde foram consideradas as médias das duplicatas. Os experimentos com diferentes vazões de solvente foram plotados no mesmo gráfico para melhor comparação entre os processos. Esses gráficos estão dispostos nas Figuras 16, 17 e 18.



Figura 16: Obtenção de extrato de vetiver 200 bar / 40°C



Figura 17: Obtenção de extrato de vetiver 200 bar / 50°C



Figura 18: Obtenção de extrato de A. satureioides 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s

Os resultados numéricos das extrações encontram-se dispostos no anexo 1.

O procedimento para obtenção dos parâmetros cinéticos a partir das curvas de extração foi o mesmo descrito por Rodrigues et al. (38) e empregou um spline linear conforme Freud e Little (39). Os cálculos foram realizados com o auxílio do SAS V. 7.2.

0,06 Rendimento (kg extrato / kg matéria 0,05 0,04 prima) 0,03 0,02 0,01 0,00 20 60 80 100 0 40 120 140 160 180 200 Tempo (min)

As curvas de ajuste das cinéticas de extração podem ser visualizadas nos gráficos expostos nas Figuras 19 a 23.

Figura 19: Obtenção de extrato de Vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s



Figura 20: Obtenção de extrato de Vetiver 200 bar / 40°C / 1,9×10<sup>-4</sup> kg/s



Figura 21: Obtenção de extrato de Vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s



Figura 22: Obtenção de extrato de Vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s



Figura 23: Obtenção de extrato de A. satureioides 200 bar / 40°C / 1,9×10<sup>-4</sup> kg/s

Através dos ajustes das curvas, foram calculados os parâmetros que caracterizam as curvas de extração. Estes valores estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros das curvas de extração

Planta	Condição	t <sub>CER</sub> (min)	R <sub>CER</sub> (kg extrato/kg matéria-prima)
Vetiver	200bar / 40 °C / 1,1×10 <sup>-4</sup> kg/s	25,0	0,03
Vetiver	200bar / 40 °C / 1,9×10 <sup>-4</sup> kg/s	20,0	0,03
Vetiver	200bar / 50 °C / 1,1×10 <sup>-4</sup> kg/s	20,0	0,02
Vetiver	200bar / 50 °C / 1,9×10 <sup>-4</sup> kg/s	15,0	0,02
A. satureioides	200bar / 40 °C / 1,9×10 <sup>-4</sup> kg/s	15,0	0,01

Pode-se perceber que o  $t_{CER}$  é menor para maiores vazões de solvente. Entretanto, não há variação significativa no  $R_{CER}$  com a alteração da vazão do solvente.

Apesar de não haver variação significativa do rendimento global do vetiver entre os processos a 40 °C (4,7%  $\pm$ 0,1%) e 50 °C (4,5%  $\pm$ 0,2%), a extração a 40 °C tem maior rendimento na fase CER.

## 4.3. Determinação da Composição dos Extratos

A Tabela 5 e a Figura 24 apresentam os percentuais dos principais compostos identificados no extrato em cada período de extração.

% da área				
Kusimol ou Isovalenciol	Alfa-vetivona	Ac. Zizanóico		
5,5%	10,6%	22,6%		
5,0%	7,2%	32,9%		
3,8%	5,9%	13,6%		
4,2%	6,4%	35,7%		
4,2%	6,5%	34,6%		
4,4%	6,6%	34,4%		
4,4%	6,7%	33,5%		
4,8%	7,5%	35,5%		
4,6%	1,7%	36,2%		
4,3%	6,5%	37,3%		
4,0%	6,4%	38,1%		
	% da área   Kusimol ou Isovalenciol   5,5%   5,0%   3,8%   4,2%   4,2%   4,4%   4,4%   4,8%   4,6%   4,3%   4,0%	$\begin{tabular}{ c c c c c c } \hline & & & & & & & & & & & & & & & & & & $		

Tabela 5: Participação de compostos específicos na composição química do extrato de vetiver em função do tempo de extração (200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s).



Figura 24: Obtenção de extrato de vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s

Pode-se verificar na Figura 24 que a composição do extrato não varia significativamente com a evolução do processo de extração.

Nas Figuras 25 a 27 estão apresentados os comportamentos cinéticos da extração de cada um dos compostos identificados pela cromatografia.



Figura 25: Cinética de extração do Ácido Zinzanóico na extração vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,1\times10^{-4}$  kg/s



Figura 26: Cinética de extração da Alfa Vetivona na extração vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,1\times10^{-4}$  kg/s



Figura 27: Cinética de extração do Kusimol ou Isovalenciol na extração vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s

## 4.4. Custos de Manufatura

O custo de manufatura do óleo de vetiver foi fortemente influenciado pelo tempo de extração, conforme mostram as Figuras 28 a 31 Em todos os experimentos, os custos de manufatura apresentaram-se menores para ciclos de extração mais curtos. Devido ao alto investimento na estrutura da planta de extração e baixo custo das matérias primas, era esperado que o mínimo custo de manufatura coincidisse com o t<sub>CER</sub>. Dessa forma, como no caso do vetiver, parte significativa do extrato é obtida nos primeiros minutos de extração, os menores custos de manufatura ocorrem com os menores ciclos de extração. Considerando-se também o baixo custo da matéria-prima, os resultados apresentaram-se dentro do esperado. No estudo de Rosa e Meireles (30) foram analisados os custos de manufatura de extrato de cravo da índia e gengibre e eles obtiveram resultados semelhantes. Entretanto, deve-se atentar para o fato de que foi considerada a manutenção dos parâmetros cinéticos da unidade experimental para o aumento de escala para unidade industrial proposta.



Figura 28: Obtenção de extrato de Vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s



Figura 29: Obtenção de extrato de Vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s



Figura 30: Obtenção de extrato de Vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s



Figura 31: Obtenção de extrato de Vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s

A influência de cada componente do custo de manufatura também varia significativamente com a variação do tempo do ciclo de processo. Nos ciclos mais curtos o custo da matéria-prima apresenta maior proporção na composição do custo do extrato do que nos ciclos mais longos. Isso ocorre porque nos ciclos mais curtos utiliza-se maior quantidade de matéria-prima para um determinado período de tempo. Com o aumento do ciclo de extração aumenta a importância do custo de mão de obra no custo total de manufatura.



Figura 32: Fatores de influência no custo de manufatura de extrato de vetiver a 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s


Figura 33: % Fatores de influência no custo de manufatura de extrato de vetiver a 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1.9 \times 10^{-4}$  kg/s



Figura 34: Fatores de influência no custo de manufatura de extrato de vetiver a 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s



Figura 35: Fatores de influência no custo de manufatura de extrato de vetiver a 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1.9 \times 10^{-4}$  kg/s

#### 4.5. Equações de Balanço - Nova Abordagem

Em geral, para produtos naturais, mesmo aqueles com quantidade inicial de soluto pequena, o rendimento na fase CER ( $R_{CER}$ ) representa entre 70 e 90% do rendimento total, ou, pelo menos, a soma dos rendimentos das fases CER e FER é superior a 70% (9). Dessa forma, é importante a investigação da possibilidade de que pré-projetos de extratores sejam realizados utilizando-se informações referentes somente à fase CER, tornando o procedimento mais simples sem influenciar significativamente nas conclusões. Informações sobre o comportamento nas fases FER e DC seriam utilizadas somente na etapa de otimização dos processos.

Meireles (40) desenvolveu uma diferente abordagem para a avaliação da extração com fluido supercrítico a partir de matrizes sólidas. Seja um leito cilíndrico empacotado com substrato sólido tendo sua matéria solúvel extraída com dióxido de carbono pressurizado conforme o esquema da Figura 36.



Figura 36: Esquema do leito de extração.

O substrato sólido é composto por duas frações:

• Sólidos solúveis ou extrato, o qual interage tanto com o solvente quanto com

a estrutura celulósica;

• Estrutura celulósica, a qual apresenta-se inerte à ação do solvente mas com forte interação com o material solúvel

Esse substrato pode ser considerado um pseudo sistema binário, uma vez que ambas as frações (soluto e estrutura celulósica) são misturas multicomponentes.

Nas situações em que o diâmetro do leito pode ser considerado infinitamente menor que a altura do mesmo, podem ser considerados desprezíveis os termos referentes à transferência de massa nas direções radial e tangencial. Dessa forma equações de balanço de massa que regem o processo de extração, para as fases fluida e sólida, respectivamente, são:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + u_1 \frac{\partial C_1}{\partial h} = D_{a1} \frac{\partial^2 C_1}{\partial h^2} - \frac{\Delta C}{\begin{pmatrix} V_1 \\ V \end{pmatrix}} + r_1$$
(4.5.1)

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + u_2 \frac{\partial C_2}{\partial h} = D_{a2} \frac{\partial^2 C_2}{\partial h^2} - \frac{\Delta C}{\left(\frac{V_2}{V}\right)} + r_2$$
(4.5.2)

Onde:  $C_1 e C_2 = \text{concentração molar ou mássica de soluto nas fases fluida e sólida respectivamente (kmol/(m<sup>3</sup>.s) ou kg/(m<sup>3</sup>.s))$ 

$$t = tempo (s)$$

 $u_i$  = velocidade superficial do solvente (m/s)

$$u_{i} = \frac{F'_{i}}{s}$$

$$u_{i} = \frac{U_{i}}{\varepsilon}$$

$$F'_{i} = \text{vazão volumétrica (m3/s)}$$

$$S = \text{seção transversal do leito (m2)}$$

$$U_{i} = \text{velocidade linear da coluna vazia (m/s)}$$

$$\varepsilon = \text{porosidade do leito}$$

$$h = \text{altura do leito (m)}$$

$$D_{a1} \in D_{a2} = \text{difusividade na direção axial nas fases fluida e sólida respectivamente (m2/s)}$$

 $\Delta C$  = taxa de transferência de massa interfacial (kg/(m<sup>3</sup>s))

$$\Delta C = k_t a_v \left( C_1 - C_2 / K \right)$$

 $k_t$  = coeficiente de transferência de massa (m<sub>L</sub><sup>3</sup>/(m<sub>T</sub><sup>3</sup>.s))

 $a_v$  = área externa das partículas por unidade de volume do leito (m<sub>P</sub><sup>2</sup>/(m<sub>L</sub><sup>3</sup>.s))

K =constante de equilíbrio ou partição

 $r_1$  e  $r_2$  = taxa ou velocidade de reação por unidade de volume nas fases fluida e sólida respectivamente (kg/(m<sup>3</sup>s))

 $V_1 e V_2$  = volume ocupado pelas fases fluida e sólida respectivamente (m<sup>3</sup>)

V = volume do leito (m<sup>3</sup>)

Definindo-se a porosidade do leito (ε) como a fração do volume ocupado pelo fluido, temos:

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V} \tag{4.5.3}$$

$$\left(1-\varepsilon\right) = \frac{V_2}{V} \tag{4.5.4}$$

Para leitos fixos, a fase sólida não se movimenta  $(u_2 = 0)$ , dessa forma, as equações de balanço (4.5.1 e 4.5.2) podem ser simplificadas da seguinte forma:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + u_1 \frac{\partial C_1}{\partial h} = D_{a1} \frac{\partial^2 C_1}{\partial h^2} - \frac{k_t a_v}{\varepsilon} (C_1 - C_2 / K) + r_1$$
(4.5.5)

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{a2} \frac{\partial^2 C_2}{\partial h^2} - \frac{k_t a_v}{(1-\varepsilon)} (C_1 - C_2 / K) + r_2$$
(4.5.6)

Na extração com dióxido de carbono no estado supercrítico, o sistema pode ser considerado não reativo, dessa forma,  $r_1 = r_2 = 0$ , então:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + u_1 \frac{\partial C_1}{\partial h} = D_{a1} \frac{\partial^2 C_1}{\partial h^2} - \frac{k_i a_v}{\varepsilon} \left( C_1 - C_2 / K \right)$$
(4.5.7)

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{a2} \frac{\partial^2 C_2}{\partial h^2} - \frac{k_t a_v}{(1-\varepsilon)} (C_1 - C_2 / K)$$
(4.5.8)

Para expressar o termo de transferência de massa interfacial  $k_t a_v (C_1 - C_2 / K)$  em termos de concentração na fase sólida, é necessária a conversão da unidade da diferença de concentração. Para tanto utilizamos o coeficiente de partição (K). Assim temos:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + u_1 \frac{\partial C_1}{\partial h} = D_{a1} \frac{\partial^2 C_1}{\partial h^2} - \frac{k_t a_v}{\varepsilon} \frac{(C_1 * - C_1)}{K}$$
(4.5.9)

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{a2} \frac{\partial^2 C_2}{\partial h^2} - \frac{k_t a_v}{(1-\varepsilon)} \frac{(C_1 * - C_1)}{K}$$
(4.5.10)

Onde:  $C_1^* =$  solubilidade do soluto no solvente

Para o estudo de transferência de massa entre produtos naturais e solventes, é mais conveniente a utilização de razões mássica no lugar de concentração. Para a realização da conversão temos:

Para soluções diluídas:

$$Y = \frac{C_1}{\rho_{CO2}} \left[ = \right] \frac{kg.extrato}{m^3 solução} \frac{m^3 CO_2}{kg CO_2} \cong \frac{kg.extrato}{kg CO_2}$$
(4.5.11)

Para matérias primas com reduzido teor de solúveis:

$$X = \frac{C_2}{\rho_{CS}} [=] \frac{kg.extrato}{m^3 (CS + soluto)} \frac{m^3 CS}{kgCS} \cong \frac{kg.extrato}{kgCS}$$
(4.5.12)

Onde as iniciais CS referem-se à estrutura celulósica (Celulosic Structure).

Temos que:

$$C_1 = \rho_{CO2} Y \tag{4.5.13}$$

$$C_2 = \rho_{CS} X \tag{4.5.14}$$

Assim:

$$dC_1 = \rho_{CO2} dY \tag{4.5.15}$$

$$d^2 C_1 = \rho_{CO2} d^2 Y \tag{4.5.16}$$

$$dC_2 = \rho_{CS} dX \tag{4.5.17}$$

$$d^2 C_2 = \rho_{cs} d^2 X \tag{4.5.18}$$

Realizando-se as substituições nas equações 4.5.9 e 4.5.10, temos:

$$\rho_{CO2} \frac{\partial Y}{\partial t} + u_Y \rho_{CO2} \frac{\partial Y}{\partial h} = D_{aY} \rho_{CO2} \frac{\partial^2 Y}{\partial h^2} - \frac{k_t a_v}{\varepsilon} \rho_{CO2} (Y^* - Y)$$
(4.5.19)

$$\rho_{CS} \frac{\partial X}{\partial t} = D_{aX} \rho_{CS} \frac{\partial^2 X}{\partial h^2} - \frac{k_t a_v}{(1-\varepsilon)} \rho_{CO2} (Y^* - Y)$$
(4.5.20)

Onde: Y\* = solubilidade medida para o sistema pseudo ternário (soluto + estrutura celulósica + dióxido de carbono)

Definindo o coeficiente de transferência de massa ( $k_{Ya}$ ) como:

$$k_{Ya} = k_t a_v \tag{4.5.21}$$

Temos:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u_Y \frac{\partial Y}{\partial h} = D_{a1} \frac{\partial^2 Y}{\partial h^2} - \frac{k_{Ya}}{\varepsilon} (Y^* - Y)$$
(4.5.19)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{aX} \frac{\partial^2 X}{\partial h^2} - \frac{k_t a_v}{(1-\varepsilon)} \frac{\rho_{CS}}{\rho_{CO2}} (Y * -Y)$$
(4.5.20)

Definindo o fluxo de massa na interface sólido-fluido como J(X,Y), temos:

$$J(X,Y) = k_{Ya}(Y^* - Y)$$
(4.5.21)

Reescrevendo as equações 4.5.19 e 4.5.20 em termos de J(X,Y), temos:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u_Y \frac{\partial Y}{\partial h} = D_{a1} \frac{\partial^2 Y}{\partial h^2} - \frac{J(X,Y)}{\varepsilon}$$
(4.5.22)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{aX} \frac{\partial^2 X}{\partial h^2} - \frac{\rho_{CS}}{\rho_{CO2}} \frac{J(X,Y)}{(1-\varepsilon)}$$
(4.5.23)

Sendo N<sub>CER</sub> o fluxo local, com  $k''_{Y}$  o coeficiente de transferência de massa local e  $K''_{Y}$  o coeficiente de transferência de massa global, temos:

$$N_{CER} = k_{Y}^{\prime} \rho_{CO2} (Y_i - Y)$$
(4.5.24)

$$N_{CER} = K_{Y}^{\prime} \rho_{CO2} (Y * -Y)$$
(4.5.25)

Assim:

$$\frac{1}{K''_{Y}} = \frac{1}{k''_{Y}} + \frac{m}{k''_{Y}}$$
(4.5.26)

De modo geral, a solubilidade do sistema pseudo-ternário formado pelo soluto, estrutura celulósica e dióxido de carbono (Y\*) é função de temperatura, pressão e concentração de soluto no sistema. Sendo um processo conduzido a temperatura e pressão constantes, e considerando desprezível a variação na composição da mistura no período de velocidade de extração constante (suposição confirmada pelo estudo de Rodrigues et al.. (38)), podemos trabalhar com a composição média no período, logo podemos considerar Y\* constante na fase estudada. Dessa forma,  $k''_{Y} = K''_{Y}$  e m = 0.

Para o volume diferencial  $S\Delta h$  temos:

$$M = (N_{CER})(a_{v})(S\Delta h) = Q_{CO2}Y_{(h+\Delta h)} - Q_{CO2}Y_{h}$$
(4.5.27)

Onde: M = massa de soluto transferida

 $Q_{CO2}$  = vazão mássica de solvente (kg/s)

Substituindo-se a equação 4.5.25 na equação 4.5.27 temos:

$$k''_{Y} \rho_{CO2} (Y^* - Y) (a_v) (S\Delta h) = Q_{CO2} (Y_{(h+\Delta h)} - Y_h)$$
(4.5.28)

Como  $k_{Ya} = k_Y a_v$ , então:

$$k_{Ya}\rho_{CO2}(Y^*-Y)(S\Delta h) = Q_{CO2}(Y_{(h+\Delta h)} - Y_h)$$
(4.5.29)

Dividindo-se a equação 4.5.29 por  $\Delta h$  e tomando-se o limite quando  $\Delta h \rightarrow 0$  temos:

$$Sk_{Y_a}\rho_{CO2}(Y^*-Y) = Q_{CO2}\frac{dY}{dh}$$
(4.5.30)

Assim:

$$\frac{dY}{dh} = \frac{Sk_{Ya}\rho_{CO2}}{Q_{CO2}}(Y^* - Y)$$
(4.5.31)

$$dh = \frac{Q_{CO2}}{S} \frac{1}{k_{Ya}\rho_{CO2}} \frac{dY}{(Y^* - Y)}$$
(4.5.32)

Integrando-se a equação 4.5.32 temos:

$$H = \int_{0}^{H} dh = \int_{Y_{in}}^{Y_{out}} \frac{Q_{CO2}}{S} \frac{1}{k_{Ya}\rho_{CO2}} \frac{dY}{(Y^* - Y)}$$
(4.5.33)

Como o coeficiente de transferência de massa  $(k_{Ya})$  varia com Y, para integrar o segundo membro da equação podemos realizar uma aproximação através da definição de fluxo médio de transferência de massa. Assim:

$$N_{CERM} = \left(k_{Ya}\right)_M \left(\Delta Y\right)_M \tag{4.5.34}$$

Dessa forma a equação 4.5.33 fica:

$$H = \int_{Y_{u_{0}}}^{Y_{out}} \left[ \frac{Q_{CO2}}{S\rho_{CO2}k_{Ya}} \right]_{M} \frac{dY}{(Y^{*} - Y)}$$
(4.5.35)

Portanto:

$$H = \left[\frac{Q_{CO2}}{S\rho_{CO2}k_{Ya}}\right]_{M} \ln\frac{(Y^{*} - Y_{in})}{(Y^{*} - Y_{out})}$$
(4.5.36)

Definindo-se a diferença média  $\Delta \overline{Y}$  como:

$$\Delta Y_{M} = \frac{(Y^{*} - Y_{in}) - (Y^{*} - Y_{out})}{\ln \left[ (Y^{*} - Y_{in}) / (Y^{*} - Y_{out}) \right]} = \frac{(Y_{out} - Y_{in})}{\ln \left[ (Y^{*} - Y_{in}) / (Y^{*} - Y_{out}) \right]}$$
(4.5.37)

Podemos reescrever a equação 4.5.37 como:

$$H = \frac{Q_{CO2}}{S\rho_{CO2}(k_{Ya})_{M}} \frac{(Y_{out} - Y_{in})}{\Delta Y_{M}}$$
(4.5.38)

Seja o volume do extrator:

$$V_e = HS \tag{4.5.39}$$

Temos:

$$V_{e} = \frac{Q_{CO2}}{\rho_{CO2} (k_{Ya})_{M}} \frac{(Y_{out} - Y_{in})}{\Delta Y_{M}}$$
(4.5.40)

Para o cálculo de  $k_{Ya}$  a partir dos dados experimentais utilizamos o seguinte procedimento:

69



Figura 37: Esquema de curva de extração para cálculo de  $k_{Ya}$ .

$$tg(\alpha) = M_{CER}[=]\frac{kgextrato}{s}$$
(4.5.41)

$$\frac{M_{CER}}{(Q_{CO2})_{tcer}} = Y_{CER} \tag{4.5.42}$$

### 5. Conclusões

• Este trabalho englobou a obtenção de extratos vegetais de *Achyrocline satureioides* (Macela) and *Vetiveria zizanioides* (Vetiver) em diferentes condições de temperatura e pressão, a análise da composição química dos extratos e a estimativa dos custos de manufatura dos mesmos.

• O rendimento global do vetiver a 200 bar não varia significativamente entre processos a 40°C e 50°C. Os resultados obtidos foram de 4,7% e 4,5%, respectivamente. O rendimento global da *A. satureioides* a 200 bar e 40°C foi de 2,72%.

- Para o vetiver, em uma mesma vazão de solvente, o  $t_{CER}$  do processo a 40°C é significativamente maior que para o processo a 50°C:
  - Para o processo a 200bar e 1,1×10<sup>-4</sup> kg/s o t<sub>CER</sub> é 25% maior e o R<sub>CER</sub> é 56% maior
  - Para o processo a 200bar e 1,9×10<sup>-4</sup> kg/s o t<sub>CER</sub> é 33% maior e o R<sub>CER</sub> é 59% maior

• Apesar de não haver variação significativa do rendimento global do vetiver entre os processos a 40 °C (4,7%  $\pm$ 0,1%) e 50 °C (4,5%  $\pm$ 0,2%), a extração a 40 °C tem maior rendimento na fase CER

- Três principais compostos puderam ser identificados no extrato de vetiver:
  - Kusimol ou Isovalenciol
  - Alfa-vetivona
  - Ácido Zizanóico

• A composição do extrato não varia significativamente com a evolução do processo de extração

• O custo de manufatura do óleo de vetiver foi influenciado significativamente pelo tempo de extração. Como no caso do vetiver, parte significativa do extrato é obtida nos primeiros minutos de extração, os menores custos de manufatura ocorrem com os menores ciclos de extração

• A influência de cada componente no custo de manufatura varia significativamente com a variação do tempo do ciclo de processo.

#### 6. Referências Bibliográficas

- Brunner, G. Supercritical Fluids: Technology and Application to Food Processing. J. Food. Eng. 2005, 67, 21-33.
- McHugh, M. A.; Krukonis, V. J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2<sup>nd</sup> Ed., Butterworth-Heinneman, 1994.
- (3). Charpentier, B. A.; Sevenants, M. R. Supercritical Fluid Extraction and Chromatography: Techniques and Applications, American Chemical Society, Denver, 1988; p 113.
- (4). Zancan, K. C., Marques, M.O.M., Petenate, A. J., Meireles, M. A. A. Extraction of Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) Oleoresin with CO<sub>2</sub> and Co-solvents: a Study of the Antioxidant Action of the Extracts. J. Supercrit. Fluids 2002, 24, 57–76.
- (5). Pasquel, A.; Meireles, M.A.A.; Marques, M.O.M.; Petenate, A.J. Extraction of Stevia Glycosides with CO<sub>2</sub> + Water, CO<sub>2</sub> + Ethanol, and CO<sub>2</sub> + Water + Ethanol. *Braz. J. Chem. Eng.* 2000, 17, 271-279.
- (6). Yoda, S. K.; Marques, M. O. M.; Petenate, A. J. P.; Meireles, M. A. A. Supercritical Fluid Extraction from Stevia rebaudiana Bertoni Using CO2 and CO2 + Water: Extraction Kinetics and Identification of Extracted Component, *J. Food Eng.* 2003, 57, 125–134.
- (7). Lee, A.K.K.; Bulley, N.R.; Fattori, M.; Meisen, A. Modelling of Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Canola Oilseed in Fixed Beds. J. Am. Oil Chem. Soc. 1986, 63, 921-925.
- (8). Ferreira, S.R.S.; Meireles, M.A.A.; Cabral, F.A. Extraction of Essential Oil of Black Pepper with Liquid Carbon Dioxide. *J. Food. Eng.* 1993, 20, 121-133.

- (9). Meireles M.A.A. Supercritical Extraction from Solid: Process Design Data (2001-2003).
   *Curr. Opin. Solid St. M.* 2003, 7, 321-330.
- (10). Carlo, G.D.; Mascolo, N.; Izzo, A.A.; Capasso, F. Flavonoids: Old and New Aspects of a Class of Natural Therapeutic Drugs. *Life Sci.* 1999, 65, 337-353.
- (11). Brown, J.P. A Review of the Genetic Effects of Naturally Occurring Flavonoids, anthraquinones and relates compounds. *Mutat. Res. Rev. Mutat.* **1980**, 75, 243-277.
- (12). Formica, J.V.; Regelson, W. Review of the Biology of Quercetin and Related Bioflavonoids. *Food Chem. Toxicol.* 1995, 33, 1061-1080.
- (13). Hollman, P.C.H.; Kattan, M.B. Absorption, Metabolism and Health Effects of Dietary Flavonoids in Man. *Biomed. Pharmacother.* 1997, 51, 305-310.
- (14). Desmarchelier, C.; Coussio, J.; Ciccia, G. Antioxidant and Free Radical Scavenging Effects in Extracts of the Medicinal Herb Achyrocline satureioides (Lam.) DC. ("marcela"), Braz. J. Med. Biol. Res. 1998, 31, 1163–1170.
- (15). Kadarian, C.; Broussalis, A. M.; Miño, J.; Lopez, P.; Gorzalczany, S.; Ferraro, G.;
   Acevedo, C. Hepatoprotective Activity of Achyrocline satureioides (Lam.) D.C.,
   Pharmacol. Res. 2002, 45, 57–61.
- (16). Gugliucci, A., Menini, T. Three Different Pathways for Human LDL Oxidation are Inhibited in Vitro by Water Extracts of the Medicinal Herb Achyrocline satureoides. Life Sci., 2002, 71, 693–705.
- (17). Broussalis, A. M., Ferraro, G. E., Gurni, A., Coussio, J. D. Phenolic Constituents of Four Achyrocline Species. Biochem. Syst. Ecol. 1988, 16, 401-402.
- (18). Arredondo, M.F.; Blasina, F.; Echeverry, C.; Morquio, A.; Ferreira, M.; Abin-Carriquiry, J.A.; Lafon, L.; Dajas, F. Cytoprotection by *Achyrocline satureoides* (Lam) D.C. and Some of its Main Flavonoids against Oxidative Stress. *J. Ethnopharmacol.* 2004, 91, 13-

- 20.
- (19). Souza, K.C.B.; Schapoval, E. E. S.; Bassani, V. L. LC Determination of Flavonoids: Separation of Quercetin, Luteolin and 3-O-methylquercetin in Achyrocline satureioides Preparations. J. Pharmaceut. Biomed. 2002, 28, 771–777.
- (20). Ueda, H.; Yamazaki, C.; Yamazaki, M. Luteolin as an Anti-inflammatory and Antiallergic Constituent of *Perilla frutescens*. *Biol. Pharm. Bull.* **2002**, 25, 1197-1202.
- (21). Das, M.; Ram, A.; Ghosh, B. Luteolin Alleviates Bronchoconstriction and Airway Hyperreactivity in Ovalbumin Sensitized Mice. *Inflamm. Res.* **2003**, 52, 101-106.
- (22). Ueda, H.; Yamazaki, C.; Yamazaki, M. Inhibitory Effect of Perilla Leaf Extract and Luteolin on Mouse Skin Tumor Promotion. *Biol. Pharm. Bull.* **2003**, 26, 560-563.
- (23). Kim, J. Chen, F., Wu, C. Wang, X. Evaluation of antioxidant activities of vetiver oil (*Vetiveria zizanoides*) and its components. 2004 IFT Annual Meeting, July 12-16 - Las Vegas, NV.
- (24). Guenther, E. The Essential Oils, Vol. 4, Van Nostrand Company INC, 1990, 178-181.
- (25). Kim H.J., Chen F., Wang X., Chung H.Y., Jin Z. Evaluation of antioxidant activity of vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.) oil and identification of its antioxidant constituents. J Agric. Food Chem. 2005, 53(20), 7691-7695.
- (26). Larson, R.A. The Antioxidants of Higher Plants, *Phytochem.* 1988, 27, 969–978.
- (27). Aruoma, O.I., Halliwell, B., Aeschbach, R., Loligers, J. Antioxidant and Prooxidant Properties of Active Rosemary Constituents – carnosol and carnosic acid, *Xenobiotica*. 1992, 22, 257-268.
- (28). Shahidi, F. Natural Antioxidants: Chemistry, Health Effects and Applications, 1<sup>st</sup> Ed.,
   AOCS Press: Champaign, IL, 1997; p 1-3.
- (29). Chen, Q., Shi, H., Ho, C. Effects of Rosemary Extracts and Major Constituents on Lipid

Oxidation and Soybean Lipoxygenase Activity, J. Am. Oil Chem. Soc., 1992, 69, 999-1002.

- (30). Rosa, P.T.V., Meireles, M.A.A. Rapid Estimation of the Manufacturing Cost of Extracts Obtained by Supercritical Fluid Extraction. *J. Food Eng.*, **2005**, 67, 235-240.
- (31). Turton, R., Bailie, R.C., Whiting, W.B., Shaeiwtz, J.A. Engineering economic analysis of chemical processes. In Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Process. *Upper Saddle River: Prentice Hall*, **1998**, 39-176.
- (32). Sovová, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO<sub>2</sub>. 1. Modeling of Extraction Curves. *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, 49, 409-414.
- (33). Martinez, Julian. Estudos de Modelos de Transferência de Massa na Interface Sólidofluido Durante Processos de Extração Supercrítica. Campinas, 2002. Tese (Mestre em Engenharia de Alimantos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- (34). Tan, C., Liou, D. Modeling of Desorption at Supercritical Conditions. *AiChe J.*, 1989, 35-6, 1029-1031.
- (35). Crank, J. The Mathematics of Diffusion. *Clarendon Press*, **1975**, 85.
- (36). Goto, M., Sato, M., Hirose, T. Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide. J. Chem. Eng Japan, 1993, 26, 401-407.
- (37). Rodrigues, R. A. F.; Queiroga, C. L.; Rodrigues, M. V. N., Foglio, M. A.; Sartoratto, A.; Montanari Jr, I. Study of the Variation of the Composition of the Essential Oil of Leaves and Flowers of *Achyrocline satureioides* Along a Period of the Day. J. Essent. Oil Res. 2002, 14, 280–281.
- (38). Rodrigues, V.M.; Rosa, P.T.V.; Marques, M.O.M.; Petenate, A.J.; Meireles,M.A.A. Supercritical Extraction of Essential Oil from Aniseseed (*Pimpinella*)

*anisum* L.) using CO<sub>2</sub>: Solubility, Kinetics, and Composition Data. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 1518–1523.

- (39). Freud, R. J.; Little, R. C. SAS System for Regression. SAS Series in Statistical applications, 2<sup>nd</sup> ed.; SAS Institute: Cary, NC, 1995; p 211
- (40). Meireles, comunicação pessoal, 1995-1999.

# 7. Anexos

7.1. Anexo 1 – Resultados	das cinéticas	de extração
---------------------------	---------------	-------------

Tempo (min)	Massa Extrato (g)	Rendimento (kg extrato / kg matéria-prima)	Rendimento acumulado (kg extrato / kg matéria- prima)
0		0,0000	0,0000
10	0,7663	0,0153	0,0153
20	0,4860	0,0097	0,0251
30	0,2144	0,0043	0,0294
40	0,1471	0,0029	0,0323
50	0,0914	0,0018	0,0342
60	0,0981	0,0020	0,0361
75	0,1142	0,0023	0,0384
90	0,1114	0,0022	0,0406
105	0,0928	0,0019	0,0425
120	0,0774	0,0016	0,0440
135	0,0622	0,0012	0,0453
150	0,0528	0,0011	0,0464
165	0,0317	0,0006	0,0470
180	0,0317	0,0006	0,0476
Despress. +			
limpeza		0,0000	0,0476

abela 6: Rendimento ve	tiver 200 bar / 4	$0^{\circ}C / 1.1 \times 10^{-4}$	kg/s – 1 <sup>a</sup> . ey	stração (C4)

Tabela 7: Parâmetros do processo de extração de vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s –  $1^{a}$ . extração (C4)

Tempo (min)	0	60	120	180	Média
Tamb (°C)	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
Pamb (bar)	0,941	0,942	0,942	0,942	0,94175
Tválvula (°C )	115	110	105	105	108,75
Tbanho (°C)	2	2	3	5	3
Vol esp. CO2 (L/g)	602,47	601,83	601,83	601,83	601,99
Q (L/min)	4	4	4	4	4
M (kg/min)	6,64E-03	6,65E-03	6,65E-03	6,65E-03	6,64E-03
M (kg/s)	1,11E-04	1,11E-04	1,11E-04	1,11E-04	1,11E-04

Tempo (min)	Massa Extrato (g)	Rendimento (kg extrato / kg matéria-prima)	Rendimento acumulado (kg extrato / kg matéria- prima)
0		0,0000	0,0000
10	0,8087	0,0162	0,0162
20	0,5029	0,0101	0,0262
30	0,2215	0,0044	0,0307
40	0,1200	0,0024	0,0331
50	0,0936	0,0019	0,0349
60	0,0706	0,0014	0,0364
75	0,0998	0,0020	0,0384
90	0,0768	0,0015	0,0399
105	0,0632	0,0013	0,0412
120	0,0643	0,0013	0,0424
135	0,0466	0,0009	0,0434
150	0,0377	0,0008	0,0441
165	0,0340	0,0007	0,0448
180	0,0137	0,0003	0,0451
Despress. +			
limpeza	0,0347	0,0007	0,0458

Tabela 8: Rendimento vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s -  $2^{a}$ . extração (C5)

Tabela 9: Parâmetros do processo de extração de vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s –  $2^{a}$ . extração (C5)

Tempo (min)	0	60	120	180	Média
Tamb (°C)	28,0	28,5	29,0	29,0	28,6
Pamb (bar)	0,941	0,940	0,940	0,939	0,940
Tválvula (°C)	115	105	105	105	107,5
Tbanho (°C)	1	2	3	3	2,25
Vol esp. CO2 (L/g)	604,48	606,13	607,13	607,78	606,38
Q (L/min)	4	4	4	4	4
M (kg/min)	6,62E-03	6,60E-03	6,59E-03	6,58E-03	6,60E-03
M (kg/s)	1,10E-04	1,10E-04	1,10E-04	1,10E-04	1,10E-04

Tempo (min)	Massa Extrato (g)	Rendimento (kg extrato / kg matéria-prima)	Rendimento acumulado (kg extrato / kg matéria- prima)
0		0,0000	0,0000
10	0,9221	0,0185	0,0185
20	0,4857	0,0097	0,0282
30	0,1657	0,0033	0,0315
40	0,1055	0,0021	0,0336
50	0,0781	0,0016	0,0352
60	0,0699	0,0014	0,0366
70	0,0443	0,0009	0,0375
Despress. +			
limpeza	0,0346	0,0007	0,0381

Tabela 10: Rendimento vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s -  $1^{a}$ . extração (C6)

Tabela 11: Parâmetros do processo de extração de vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s –  $1^{a}$ . extração (C6)

Tempo (min)	0	60	Média
Tamb (°C)	27,5	27,5	27,5
Pamb (bar)	0,940	0,941	0,941
Tválvula (°C )	145	145	145
Tbanho (°C)	3	2	2,5
Vol esp. CO2 (L/g)	604,12	603,48	603,80
Q (L/min)	7	7	7
M (kg/min)	1,16E-02	1,16E-02	1,16E-02
M (kg/s)	1,93E-04	1,93E-04	1,93E-04

Tempo (min)	Massa Extrato	Rendimento (kg extrato / kg matéria-prima)	Rendimento acumulado (kg extrato / kg matéria- prima)
0		0,0000	0,0000
10	0,5854	0,0123	0,0123
20	0,3602	0,0076	0,0199
30	0,3046	0,0064	0,0262
40	0,1584	0,0033	0,0296
50	0,1892	0,0040	0,0335
60	0,1013	0,0021	0,0357
70	0,0803	0,0017	0,0374
Despress. +			
limpeza	0,0999	0,0021	0,0395

Tabela 12: Rendimento vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s -  $2^{a}$ . extração (C8)

Tabela 13: Parâmetros do processo de extração de vetiver 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,9\times10^{-4}$  kg/s –  $2^{a}$ . extração (C8)

Tempo (min)	0	60	Média
Tamb (°C)	27,0	28,0	27,5
Pamb (bar)	0,938	0,938	0,938
Tválvula (°C)	145	145	145
Tbanho (°C)	2	2	2
Vol esp. CO2 (L/g)	604,40	606,41	605,41
Q (L/min)	7	7	7
M (kg/min)	1,16E-02	1,15E-02	1,16E-02
M (kg/s)	1,93E-04	1,92E-04	1,93E-04

Tempo (min)	Massa Extrato (g)	Rendimento (kg extrato / kg matéria-prima)	Rendimento acumulado (kg extrato / kg matéria- prima)
0		0,0000	0,0000
10	0,6088	0,0127	0,0127
20	0,2308	0,0048	0,0176
30	0,1823	0,0038	0,0214
40	0,1634	0,0034	0,0248
50	0,1424	0,0030	0,0278
60	0,1291	0,0027	0,0305
75	0,1656	0,0035	0,0340
90	0,1313	0,0027	0,0367
105	0,0935	0,0020	0,0387
120	0,0720	0,0015	0,0402
135	0,0595	0,0012	0,0414
150	0,0514	0,0011	0,0425
165	0,0359	0,0008	0,0433
180	0,0283	0,0006	0,0438
Despress. +			
limpeza	0,0382	0,0008	0,0446

Tabela 14: Rendimento vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s -  $1^{\circ}$ . extração (C10)

Tabela 15: Parâmetros do processo de extração de vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s –  $1^{a}$ . extração (C10)

Tempo (min)	0	60	120	180	Média
Tamb (°C)	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
Pamb (bar)	0,937	0,937	0,937	0,937	0,937
Tválvula (°C )	115	110	105	105	108,75
Tbanho (°C)	3	3	3	3	3
Vol esp. CO2 (L/g)	607,06	607,06	607,06	607,06	607,06
Q (L/min)	4	4	4	4	4
M (kg/min)	6,59E-03	6,59E-03	6,59E-03	6,59E-03	6,59E-03
M (kg/s)	1,10E-04	1,10E-04	1,10E-04	1,10E-04	1,10E-04

Tempo (min)	Massa Extrato (g)	Rendimento (kg extrato / kg matéria-prima)	Rendimento acumulado (kg extrato / kg matéria- prima)
0		0,0000	0,0000
10	0,6232	0,0130	0,0130
20	0,2547	0,0053	0,0183
30	0,1557	0,0032	0,0216
40	0,1389	0,0029	0,0245
50	0,1256	0,0026	0,0271
60	0,1166	0,0024	0,0295
75	0,1531	0,0032	0,0327
90	0,1297	0,0027	0,0354
105	0,0901	0,0019	0,0373
120	0,0690	0,0014	0,0387
135	0,0670	0,0014	0,0401
150	0,0454	0,0009	0,0411
165	0,0399	0,0008	0,0419
180	0,0270	0,0006	0,0425
Despress. +			
limpeza	0,0348	0,0007	0,0432

Tabela 16: Rendimento vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s -  $2^{a}$ . extração (C11)

Tabela 17: Parâmetros do processo de extração de vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,1 \times 10^{-4}$  kg/s –  $2^{a}$ . extração (C11)

Tempo (min)	0	60	120	180	Média
Tamb (°C)	29,0	29,0	30,0	30,0	29,5
Pamb (bar)	0,936	0,935	0,934	0,934	0,93475
Tválvula (°C )	115	110	110	110	111,25
Tbanho (°C)	1	2	3	3	2,25
Vol esp. CO2 (L/g)	609,73	610,38	613,06	613,06	611,56
Q (L/min)	4	4	4	4	4
M (kg/min)	6,56E-03	6,55E-03	6,52E-03	6,52E-03	6,54E-03
M (kg/s)	1,09E-04	1,09E-04	1,09E-04	1,09E-04	1,09E-04

Tempo (min)	Massa Extrato (g)	Rendimento (kg extrato / kg matéria-prima)	Rendimento acumulado (kg extrato / kg matéria- prima)
0		0,0000	0,0000
10	0,6323	0,0131	0,0131
20	0,4806	0,0099	0,0230
30	0,2710	0,0056	0,0286
40	0,1464	0,0030	0,0316
50	0,1788	0,0037	0,0353
60	0,1174	0,0024	0,0378
70	0,0990	0,0020	0,0398
Despress. +			
limpeza	0,0786	0,0016	0,0414

Tabela 18: Rendimento vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s -  $1^{a}$ . extração (C7)

Tabela 19: Parâmetros do processo de extração de vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s –  $1^{a}$ . extração (C7)

Tempo (min)	0	60	Média
Tamb (°C)	28,0	27,0	27,5
Pamb (bar)	0,941	0,941	0,941
Tválvula (°C )	145	140	142,5
Tbanho (°C)	3	1	2
Vol esp. CO2 (L/g)	604,48	602,47	603,48
Q (L/min)	7	7	7
M (kg/min)	1,16E-02	1,16E-02	1,16E-02
M (kg/s)	1,93E-04	1,94E-04	1,93E-04

Tempo (min)	Massa Extrato	Rendimento (kg extrato / kg matéria-prima)	Rendimento acumulado (kg extrato / kg matéria- prima)
0		0,0000	0,0000
10	0,6323	0,0131	0,0131
20	0,4806	0,0099	0,0230
30	0,2710	0,0056	0,0286
40	0,1464	0,0030	0,0316
50	0,1788	0,0037	0,0353
60	0,1174	0,0024	0,0378
70	0,0990	0,0020	0,0398
Despress. +			
limpeza	0,0786	0,0016	0,0414

Tabela 20: Rendimento vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s -  $2^{a}$ . extração (C9)

Tabela 21: Parâmetros do processo de extração de vetiver 200 bar /  $50^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s –  $2^{a}$ . extração (C9)

Tempo (min)	0	60	Média
Tamb (°C)	28,0	27,0	27,5
Pamb (bar)	0,941	0,941	0,941
Tválvula (°C )	145	140	142,5
Tbanho (°C)	3	1	2
Vol esp. CO2 (L/g)	604,48	602,47	603,48
Q (L/min)	7	7	7
M (kg/min)	1,16E-02	1,16E-02	1,16E-02
M (kg/s)	1,93E-04	1,94E-04	1,93E-04

Tempo (min)	Massa Extrato (g)	Rendimento (kg extrato / kg matéria-prima)	Rendimento acumulado (kg extrato / kg matéria- prima)
0		0,0000	0,0000
10	0,1881	0,0053	0,0053
20	0,1579	0,0044	0,0097
30	0,1151	0,0032	0,0129
40	0,0652	0,0018	0,0147
50	0,0821	0,0023	0,0170
60	0,0636	0,0018	0,0188
70	0,0473	0,0013	0,0201
Despress. +			
limpeza	0,0440	0,0012	0,0213

Tabela 22: Rendimento A. satureioides 200 bar / 40°C / 1,9×10<sup>-4</sup> kg/s - 1<sup>a</sup>. extração (C19)

Tabela 23: Parâmetros do processo de extração de *A. satureioides* 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s –  $1^{a}$ . extração (C19)

Tempo (min)	0	60	Média
Tamb (°C)	27,0	27,0	27,0
Pamb (bar)	0,936	0,937	0,937
Tválvula (°C)	145	145	145
Tbanho (°C)	2	4	3
Vol esp. CO2 (L/g)	605,69	605,04	605,37
Q (L/min)	7	7	7
M (kg/min)	1,16E-02	1,16E-02	1,16E-02
M (kg/s)	1,93E-04	1,93E-04	1,93E-04

Tempo (min)	Massa Extrato (g)	Rendimento (kg extrato / kg matéria-prima)	Rendimento acumulado (kg extrato / kg matéria- prima)
0		0,0000	0,0000
10	0,1637	0,0046	0,0046
20	0,1668	0,0047	0,0093
30	0,0985	0,0028	0,0121
40	0,0673	0,0019	0,0140
50	0,0871	0,0025	0,0165
60	0,0997	0,0028	0,0193
70	0,0451	0,0013	0,0206
Despress. +			
limpeza	0,0596	0,0017	0,0223

Tabela 24: Rendimento A. satureioides 200 bar / 40°C / 1,9×10<sup>-4</sup> kg/s - 2ª. extração (C20)

Tabela 25: Parâmetros do processo de extração de *A. satureioides* 200 bar /  $40^{\circ}$ C /  $1,9 \times 10^{-4}$  kg/s –  $2^{a}$ . extração (C20)

Tempo (min)	0	60	Média
Tamb (°C)	27,0	28,0	27,5
Pamb (bar)	0,937	0,937	0,937
Tválvula (°C)	145	145	145
Tbanho (°C)	2	2	2
Vol esp. CO2 (L/g)	605,04	607,06	606,05
Q (L/min)	7	7	7
M (kg/min)	1,16E-02	1,15E-02	1,16E-02
M (kg/s)	1,93E-04	1,92E-04	1,93E-04

## 7.2. Anexo 2 – Cromatogramas

Seguem os resultados da determinação de composição química dos extratos obtidos da extração de vetiver a 200bar /  $40(^{\circ}C)$  /  $1.1 \times 10^{-4}$ .



Figura 38: Extrato recolhido aos 10 minutos da extração

Tabela 26. Tempo de retenção, área do pico, altura do pico e concentração: Extrato recolhido aos10 minutos da extração

Tempo de retenção	Área do Pico	Altura do Pico	Concentração
4	5.828	3.061	2,3%
32	5.277	1.335	2,1%
34	3.255	757	1,3%
35	4.728	739	1,9%
36	7.108	1.110	2,8%
36	5.557	849	2,2%
36	3.750	838	1,5%
36	2.668	559	1,1%
37	5.697	946	2,2%
37	5.343	1.081	2,1%
37	4.508	993	1,8%
37	2.691	577	1,1%
38	9.761	1.402	3,8%
39	24.833	5.783	9,8%
39	8.130	1.665	3,2%
41	19.724	4.361	7,8%
41	81.704	5.338	3,2%
41	4.788	799	1,9%
42	15.981	2.492	6,3%
42	8.488	1.606	3,3%
42	5.608	581	2,2%
42	38.377	7.571	1,5%
43	4.348	681	1,7%
43	2.562	314	1,0%
44	9.837	1.512	3,9%
44	4.079	658	1,6%
44	2.557	222	1,0%
45	6.525	1.089	2,6%
45	2.805	365	1,1%
45	2.645	408	1,0%
46	2.816	394	1,1%



Figura 39: Extrato recolhido aos 20 minutos da extração

Tabela 27: Tempo de retenção, área do pico, altura do pico e concentração: Extrato recolhido aos 20 minutos da extração

Tempo de retenção	Área do Pico	Altura do Pico	Concentração
4	5.943	3.151	2,0%
37	3.170	620	1,1%
38	5.488	774	1,9%
39	19.529	4.372	6,6%
39	4.949	1.018	1,7%
41	97.454	5.824	32,9%
41	14.738	3.345	5,0%
41	4.417	676	1,5%
42	21.185	3.270	7,2%
42	8.354	684	2,8%
42	6.531	1.343	2,2%
42	4.877	584	1,6%
42	4.555	801	1,5%
43	4.339	600	1,5%
43	4.227	516	1,4%
44	13.917	1.927	4,7%
44	4.981	870	1,7%
44	3.075	324	1,0%
45	5.083	636	1,7%
45	3.920	509	1,3%
46	3.093	525	1,0%
46	3.040	521	1,0%
51	4.917	715	1,7%
58	3.921	185	1,3%



Figura 40: Extrato recolhido aos 30 minutos da extração

Tabela 28: Tempo de retenção, área do pico, altura do pico e concentração: Extrato recolhido aos 30 minutos da extração

Tempo de retenção	Área do Pico	Altura do Pico	Concentração
38	14.396	2.521	1,1%
39	71.831	13.796	5,3%
39	20.389	4.340	1,5%
41	51.948	10.900	3,8%
41	14.928	2.150	1,1%
42	289.126	16.810	21,3%
42	184.058	10.399	13,6%
42	80.410	10.328	5,9%
42	18.198	2.864	1,3%
43	37.066	4.798	2,7%
43	21.904	2.967	1,6%
43	15.298	1.208	1,1%
44	67.132	5.537	4,9%
44	17.122	2.068	1,3%
45	32.279	2.815	2,4%
45	29.132	3.408	2,1%
45	18.860	1.809	1,4%
45	14.426	1.215	1,1%
46	30.561	2.433	2,3%
52	24.276	2.977	1,8%



Figura 41: Extrato recolhido aos 40 minutos da extração

Tabela 29. Tempo de retenção, área do pico, altura do pico e concentração: Extrato recolhido aos 40 minutos da extração

Tempo de retenção	Área do Pico	Altura do Pico	Concentração
4	6.206	3.304	2,9%
38	2.775	426	1,3%
39	12.117	2.669	5,7%
39	2.750	557	1,3%
41	75.564	5.100	35,7%
41	8.975	2.031	4,2%
41	3.009	427	1,4%
42	13.615	1.906	6,4%
42	8.872	826	4,2%
42	7.227	575	3,4%
42	2.938	512	1,4%
43	3.697	427	1,7%
43	3.696	464	1,7%
43	2.139	266	1,0%
44	12.359	1.741	5,8%
44	4.849	806	2,3%
44	2.925	292	1,4%
45	3.735	460	1,8%
45	2.351	437	1,1%
46	3.110	506	1,5%
46	3.050	544	1,4%
51	6.631	962	3,1%



Figura 42: Extrato recolhido aos 50 minutos da extração

Tabela 30: Tempo de retenção, área do pico, altura do pico e concentração: Extrato recolhido aos 50 minutos da extração

Tempo de retenção	Área do Pico	Altura do Pico	Concentração
4	6.251	3.280	2,6%
38	2.990	466	1,3%
39	13.082	2.924	5,5%
39	3.014	600	1,3%
41	82.032	5.320	34,6%
41	9.925	2.253	4,2%
41	3.269	469	1,4%
42	15.316	2.000	6,5%
42	9.711	904	4,1%
42	7.690	616	3,2%
42	3.272	570	1,4%
43	4.098	485	1,7%
43	4.024	509	1,7%
44	13.671	1.868	5,8%
44	5.129	883	2,2%
44	3.421	333	1,4%
45	4.091	498	1,7%
45	2.741	485	1,2%
46	3.410	571	1,4%
46	3.357	568	1,4%
51	7.298	1.054	3,1%


Figura 43: Extrato recolhido aos 60 minutos da extração

Tabela 31: Tempo de retenção, área do pico, altura do pico e concentração: Extrato recolhido aos 60 minutos da extração

Tempo de retenção	Área do Pico	Altura do Pico	Concentração
4	6.253	3.215	3,2%
38	2.579	421	1,3%
39	11.173	2.449	5,8%
39	2.594	512	1,3%
41	66.352	4.710	34,4%
41	8.491	1.909	4,4%
41	2.677	401	1,4%
42	12.772	1.942	6,6%
42	6.205	516	3,2%
42	5.819	759	3,0%
42	2.604	470	1,4%
43	3.068	403	1,6%
43	1.934	376	1,0%
44	11.081	1.648	5,7%
44	4.293	717	2,2%
44	2.626	234	1,4%
45	3.166	419	1,6%
45	2.160	400	1,1%
46	2.784	484	1,4%
46	2.738	465	1,4%
51	5.609	840	2,9%
59	7.959	244	4,1%



Figura 44: Extrato recolhido aos 75 minutos da extração

Tabela 32: Tempo de retenção, área do pico, altura do pico e concentração: Extrato recolhido aos 75 minutos da extração

Tempo de retenção	Área do Pico	Altura do Pico	Concentração
4	6.468	3.407	2,8%
38	3.150	508	1,4%
39	13.304	3.028	5,8%
39	3.280	648	1,4%
41	76.957	5.029	33,5%
41	10.122	2.319	4,4%
41	3.163	471	1,4%
42	15.288	2.237	6,7%
42	7.126	575	3,1%
42	6.950	912	3,0%
42	3.284	589	1,4%
43	3.930	466	1,7%
43	3.836	502	1,7%
44	12.300	1.740	5,4%
44	4.832	791	2,1%
44	2.939	288	1,3%
45	3.734	462	1,6%
45	2.679	498	1,2%
46	3.175	508	1,4%
46	3.120	540	1,4%
51	5.692	824	2,5%



Figura 45: Extrato recolhido aos 90 minutos da extração

Tabela 33: Tempo de retenção, área do pico, altura do pico e concentração: Extrato recolhido aos 75 minutos da extração

Tempo de retenção	<b>Area do Pico</b>	Altura do Pico	Concentração
4	6.090	3.203	3,3%
38	2.735	439	1,5%
39	11.640	2.656	6,3%
39	2.722	553	1,5%
41	65.608	4.630	35,5%
41	8.729	2.010	4,7%
41	2.606	402	1,4%
42	13.857	2.034	7,5%
42	5.627	768	3,0%
42	5.123	498	2,8%
42	2.627	480	1,4%
42	1.876	235	1,0%
43	3.017	430	1,6%
43	1.865	375	1,0%
44	10.676	1.568	5,8%
44	3.936	700	2,1%
44	2.587	222	1,4%
45	3.706	411	2,0%
45	2.991	393	1,6%
46	2.640	455	1,4%
46	2.529	447	1,4%
51	4.626	656	2,5%



Figura 46: Extrato recolhido aos 105 minutos da extração

Tabela 34: Tempo de retenção, área do pico, altura do pico e concentração: Extrato recolhido aos 105 minutos da 0

10	)5	minutos	da	extração
----	----	---------	----	----------

Tempo de retenção	Área do Pico	Altura do Pico	Concentração
4	6.207	3.150	3,0%
38	2.848	461	1,4%
39	12.668	2.842	6,1%
39	2.844	582	1,4%
41	75.622	5.010	36,2%
41	9.525	2.136	4,6%
41	3.037	439	1,5%
42	14.026	2.041	6,7%
42	8.702	842	4,2%
42	7.143	560	3,4%
42	2.897	518	1,4%
43	3.667	439	1,8%
43	3.534	468	1,7%
44	12.279	1.745	5,9%
44	4.461	766	2,1%
44	2.956	278	1,4%
45	3.521	452	1,7%
45	2.546	452	1,2%
46	2.980	486	1,4%
46	2.846	489	1,4%
51	4.802	672	2,3%



Figura 47: Extrato recolhido aos 120 minutos da extração

Tabela 35: Tempo de retenção, área do pico, altura do pico e concentração: Extrato recolhido aos 120 minutos da extração

Tempo de retenção	Área do Pico	Altura do Pico	Concentração
4	5.366	2.843	2,6%
38	2.641	419	1,3%
39	11.941	2.692	5,8%
39	2.698	548	1,3%
41	76.623	5.154	37,3%
41	8.838	1.987	4,3%
41	3.017	420	1,5%
42	13.449	1.806	6,5%
42	7.208	564	3,5%
42	6.641	791	3,2%
42	2.814	485	1,4%
43	3.759	451	1,8%
43	3.559	469	1,7%
44	12.575	1.740	6,1%
44	4.631	790	2,3%
44	3.057	287	1,5%
45	3.724	458	1,8%
45	2.501	436	1,2%
46	3.085	504	1,5%
46	2.826	474	1,4%
51	4.502	629	2,2%



Figura 48: Extrato recolhido aos 135 minutos da extração

Tabela 36: Tempo de retenção, área do pico, altura do pico e concentração: Extrato recolhido aos 135 minutos da extração

Tempo de retenção	Área do Pico	Altura do Pico	Concentração
4	5.305	2.773	2,7%
38	2.409	375	1,2%
39	10.908	2.462	5,5%
39	2.506	496	1,3%
41	75.376	5.017	38,1%
41	7.961	1.846	4,0%
41	2.761	375	1,4%
42	12.709	1.662	6,4%
42	6.866	569	3,5%
42	6.291	722	3,2%
42	2.697	463	1,4%
43	3.723	435	1,9%
43	3.460	435	1,8%
43	2.071	269	1,0%
44	12.635	1.749	6,4%
44	4.603	784	2,3%
44	3.051	291	1,5%
45	3.650	460	1,8%
45	2.370	407	1,2%
46	3.109	512	1,6%
46	2.688	460	1,4%
51	4.196	558	2,1%